

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

Институт озероведения РАН –  
СПб ФИЦ РАН

На правах рукописи



ГУЗЕВА АЛИНА ВАЛЕРЬЕВНА

**ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ  
КИСЛОТ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕР АРКТИКИ**

Специальность 1.6.21. – Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
кандидат географических наук  
**Федорова Ирина Викторовна**

Санкт-Петербург

2024

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Гумусовые кислоты и их роль в природных экосистемах (литературные данные) .....	12
1.1. Классификация гуминовых веществ .....	12
1.2. История изучения гуминовых веществ .....	12
1.3. Молекулярное строение и элементный состав гумусовых кислот.....	13
1.4. Функциональные группы гумусовых кислот .....	17
1.5. Комплексообразующая способность гумусовых кислот.....	18
1.6. Роль гумусовых кислот в биогеохимических взаимодействиях.....	19
1.7. Гумификация и ее влияние на состав и строение гуминовых веществ .....	20
1.8. Гумусообразование в озёрах. Формирование сапропелей .....	23
1.9. Особенности гумусообразования в почвах Арктики.....	24
1.10. Выводы к главе 1 .....	25
Глава 2. Описание районов и объектов исследования.....	26
2.1. Кольский полуостров.....	26
2.1.1. Физико-географическое описание территории .....	27
2.1.2. Климатические условия.....	28
2.1.3. Геологическое строение района.....	28
2.1.4. Почвенный покров .....	32
2.1.5. Горнопромышленный комплекс и другие источники антропогенного влияния .....	32
2.1.6. Описание природных условий и характеристика изученных городских озер Кольского полуострова.....	33
2.1.7. Описание природных условий и характеристика озер условно-фоновых территорий Кольского полуострова (прилегающие территории г. Мурманска, п. Териберка, п-ова Средний и Рыбачий).....	38
2.2. Полярный Урал и прилегающая часть ямальской тундры.....	40
2.2.1. Физико-географическое описание территории .....	40
2.2.2. Климатические условия.....	41
2.2.3. Геолого-геоморфологическое строение.....	41
2.2.4. Почвенный покров .....	42
2.2.5. Описание изученных озер .....	43
2.3. Дельта р. Лены.....	45

2.3.1. Физико-географическое описание территории .....	45
2.3.2. Климатические условия.....	46
2.3.3. Геолого-геоморфологическое строение .....	46
2.3.4. Почвенный покров .....	47
2.3.5. Описание изученных озер .....	49
2.4. Выводы к главе 2 .....	52
Глава 3. Фактический материал работы. Полевые и лабораторные методы исследования, обоснование выбора методики.....	53
3.1. Отбор проб донных отложений и анализ физико-химических параметров .....	53
3.2. Отбор проб снега с ледового покрова озера .....	53
3.2. Анализ содержания органического вещества в донных отложениях озер .....	54
3.3. Экстракция гуминовых кислот из проб донных отложений озер .....	54
3.4. Анализ элементного состава гуминовых кислот.....	55
3.5. Анализ строения гуминовых кислот методами твердофазной <sup>13</sup> C ЯМР- и ИК-Фурье спектроскопии .....	56
3.6. Статистическая и графическая обработка данных элементного и структурного анализа гуминовых кислот .....	57
3.7. Анализ форм нахождения металлов в донных отложениях озер г. Мурманска .....	60
3.8. Анализ строения и состава частиц техногенной пыли в снежном покрове озер г. Мурманска .....	62
3.9. Выводы к главе 3 .....	63
Глава 4. Результаты исследования гуминовых кислот и процессов гумификации в донных отложениях озер Арктики .....	64
4.1. Содержание рассеянного органического вещества в донных отложениях озер и результаты выделения фракции гуминовых кислот .....	64
4.3. Элементный состав гуминовых кислот донных отложений озер Арктики.....	67
4.4. Структура гуминовых кислот донных отложений озер Арктики .....	71
4.5. Влияние условий гумификации на состав и строение гуминовых кислот отложений озер Арктики .....	77
4.6. Сравнение исследованных гуминовых кислот и процессов гумификации в отложениях озер Арктики с другими природными средами .....	80
4.7. Выводы к главе 4.....	87

Глава 5. Комплексообразование ионов металлов с гумусовыми веществами в донных отложениях озер промышленных районов Арктики.....	88
5.1. Литологические и физико-химические характеристики донных отложений изученных озер промышленных районов Арктики.....	88
5.2. Результаты анализа частиц техногенной пыли в снежном покрове озер г. Мурманска .....	89
5.3. Результаты исследования форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях озер г. Мурманска .....	91
5.4. Выводы к главе 5 .....	96
Заключение .....	97
Список сокращений и обозначений.....	98
Список использованной литературы.....	99

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Гуминовые вещества (ГВ) являются универсальным звеном цепи трансформации биологических остатков в природе, а их синтез служит фактором стабилизации органического вещества и замедления процессов его тотальной минерализации. Исследования ГВ становятся особенно актуальными в контексте потепления климата, связанной с ним деградации многолетней мерзлоты и вовлечения законсервированного органического вещества в глобальные биогеохимические циклы. Кроме того, ГВ активно взаимодействуют с минеральными соединениями донных отложений, формируя растворимые и нерастворимые комплексы с ионами металлов, в том числе с загрязнителями окружающей среды. Анализ прочности образуемых органоминеральных соединений необходим для оценки экологического состояния и самоочищающей способности водных объектов.

**Степень разработанности темы.** ГВ исторически служат объектом исследований российской и зарубежной школ почвоведения, поэтому большинство работ сосредоточено на изучении почв. Мировую известность в данной области приобрели советские ученые: М.М. Кононова, Л.Н. Александрова, И.В. Тюрин, Д.С. Орлов и др. Большое внимание также уделялось исследования гумусовых кислот природных вод. В настоящий момент в лабораториях МГУ, СПбГУ, ГЕОХИ РАН, Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН продолжается изучение ГВ почв и природных вод, в том числе арктических регионов.

Исследования тонких структурных особенностей ГВ донных отложений водных объектов весьма ограничены. Существуют отдельные работы по сапропелевым отложениям преимущественно умеренных и субтропических широт. Однако в настоящий момент отсутствуют исследования, посвященные детальному описанию состава и структуры ГВ донных отложений озер Арктики, которые позволили бы составить целостную картину об особенностях процессов гумификации в холодноводных условиях.

**Цель диссертационной работы** – подробная эколого-геохимическая характеристика преобладающей фракции ГВ – гуминовых кислот (ГК) – из донных отложений озер Арктики. В рамках исследования были поставлены следующие **задачи**: проанализировать состав и строение ГК, выделенных из донных отложений озер Арктики; выявить влияние условий гумификации в исследованных озерных экосистемах на состав и строение ГК; сравнить параметры состава и структуры изучаемых ГК с ГВ из других природных источников; провести анализ форм

нахождения металлов в донных отложениях озер промышленно-развитой территории Арктики и оценить роль гумусового вещества в снижении геохимической подвижности металлов-загрязнителей.

**Научная новизна работы.** Впервые проведенный анализ особенностей состава и структуры ГК озерных отложений Арктики с помощью современных высокоточных методов позволил подробно охарактеризовать их химические параметры, а также сравнить результаты с данными, полученными для ГВ других источников. Диссертационная работа расширяет знания о процессах гумификации в различных природных средах и климатических условиях, а также роли гуминового вещества в биогеохимических циклах озерных экосистем, включая геоэкологический аспект.

**Теоретическая и практическая ценность работы.** Арктическая зона РФ (АЗРФ) характеризуется высокой степенью заозеренности территории. Результаты исследования дают информацию об устойчивости органического вещества озерных отложений холодноводных регионов к минерализации, что важно учитывать при последующей оценке роли озер в глобальном цикле углерода и эмиссии парниковых газов. С практической точки зрения, полученные данные позволяют судить о процессах детоксикации загрязняющих веществ в озерах промышленных регионов Арктики. Так как многие водоемы используются местным населением в качестве источников питьевого водоснабжения, результаты диссертационной работы в будущем могут быть использованы для разработки подходов к геоэкологическому мониторингу водных объектов.

**Объект и методология научного исследования.** Молекулы ГВ характеризуются гетерогенностью, нерегулярностью и значительным набором функциональных элементов, что объясняется стохастической природой их образования. На строение ГВ оказывают влияние условия, в которых они формируются: климат и связанный с ним период биохимической активности, а также биогеографические и геологические особенности территории, физико-химические параметры среды, ботанический состав прекурсоров гумификации. Знание состава и строения ГВ позволяет объяснять и прогнозировать их взаимодействия с биотическими и абиотическими компонентами экосистем. Для диссертационного исследования были выбраны 34 озера, расположенные в трех удаленных регионах АЗРФ: Кольский полуостров, Полярный Урал и прилегающая часть ямальской тундры, дельта р. Лены. Их территории характеризуются различным климатом, геологическим и мерзлотным строением, а также степенью антропогенной нагрузки. Исследование состава и строения макромолекул ГК донных отложений проводилось с использованием современных аналитических методов, рекомендуемых Международным

обществом по изучению гуминовых веществ (IHHS): CHN-анализ, твердофазная  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия и ИК-Фурье спектрометрия.

Для оценки роли гумусового вещества в детоксикации загрязнителей в озерах промышленно развитых территорий Арктики анализировалось соотношение форм нахождения металлов в донных отложениях: от наиболее биодоступных обменных ионов, связанных с низкомолекулярным органическим веществом до прочных органо-металльных комплексов с гуминовыми кислотами.

**Личный вклад автора.** Диссертантом были сформулированы цели и задачи исследования, а также осуществлялся отбор полевого материала в ходе следующих работ: Российско-Германской экспедиции в дельте р. Лены «LENA 2019», организованной совместно с Арктическим и антарктическим научно-исследовательским институтом; комплексных лимнологических экспедиций в г. Мурманске, п. Териберка и на полуостровах Средний и Рыбачий (2019 – 2021 гг.), проводимых совместно с Институтом проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН; снегоходной экспедиции «Воркута – Салехард 2022», осуществленной совместно с Арктическим и антарктическим научно-исследовательским институтом. Лабораторная подготовка проб, статистическая обработка и интерпретация результатов также производились автором диссертации.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. В отложениях озер Арктики в холодноводных условиях с замедленной биохимической активностью накапливаются гуминовые кислоты слабой степени зрелости: молекулы алифатической природы со значительной долей углеводных, пептидных и метоксильных фрагментов.

2. Гуминовое вещество отложений озер Арктики менее устойчиво к минерализации по сравнению с почвенным.

3. Гуминовое вещество донных отложений озер промышленных территорий Арктики образует прочные комплексы с металлами-загрязнителями и снижает их подвижность в экосистемах.

**Степень достоверности полученных результатов и апробация диссертационной работы.** Полученные данные согласуются с работами российских и зарубежных исследователей и обсуждались на 5 российских и международных конференциях:

1. Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) «СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ», посвященная 65-летию Института геохимии им. Виноградова, ИГХ СО РАН, г. Иркутск, 21 – 25 ноября 2022 г.
2. IV Всероссийская научная конференция с международным участием «ВОДНЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СИБИРИ И ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ», ИВЭП СО РАН, г. Барнаул, 29 августа – 3 сентября 2022 г.
3. VI Всероссийский научный молодежный геокриологический форум с международным участием «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГЕОКРИОЛОГИИ», г. Якутск, 28 июня – 13 июля 2021 г.
4. TERRESTRIAL CRYOSPHERE AND CLIMATE CHANGE INTERNATIONAL SYMPOSIUM, Institute of Soil Science – Universität Hamburg, 24 – 25 March 2021.
5. STUDENTS IN POLAR AND ALPINE RESEARCH CONFERENCE (SPARC), Brno, the Czech Republic, 4 – 8 April 2019.

**Публикации по теме диссертации.** Результаты представлены в 8 статьях в зарубежных и российских журналах из списка ВАК, 4 из которых индексируются в международных базах WoS и/или Scopus:

1. **Гузева А.В.,** Слуковский З.И. Геохимическая характеристика гуминовых кислот, выделенных из отложений тундровых озер Мурманской области / А.В. Гузева, З.И. Слуковский // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2023. – № 1. – С. 78-92.
2. **Guzeva A.** Geochemical features of humic acids extracted from sediments of urban lakes of the Arctic / A. Guzeva // Environmental Monitoring and Assessment. – 2022. – V. 194. – №. 10. – P. 749.
3. **Гузева А.В.,** Елизарова И.Р., Лапенков А.Е., Слуковский З.И. Фракции металлов в отложениях озер зоны многолетней мерзлоты севера Сибири, дельта р. Лены / А.В. Гузева, И.Р. Елизарова, А.Е. Лапенков и др. // Проблемы Арктики и Антарктики. – 2022. – Т. 68 – № 2. – С. 160-172.
4. **Guzeva A.,** Slukovskii Z., Dauvalter V., Denisov D. Trace element fractions in sediments of urbanised lakes of the arctic zone of Russia / A. Guzeva, Z. Slukovskii, V. Dauvalter, D. Denisov // Environmental Monitoring and Assessment. – 2021. – V. 193. – № 6. – P. 378.
5. **Guzeva A.V.,** Krylova E.A, Fedorova I.V. Environmental aspects of molecular composition of humic acids isolated from lake sediments of a permafrost-affected area of the Arctic / A.V. Guzeva, E.A. Krylova, I.V. Fedorova // Polish Polar Research. – 2021. – V. 42. – № 3. – P. 173-191.



6. Slukovskii Z.I., **Guzeva A.V.**, Dauvalter V.A., Udachin V.N., Denisov D.B. Uranium Anomalies in Recent Sediments of Lakes from the Northern Part of the Murmansk Region, Arctic / Z.I. Slukovskii, A.V. Guzeva, V.A. Dauvalter et al. // *Geochemistry International*. – 2020. – V. 58. – № 12. – P. 1374-1378.

7. Алексеева Н.К., Евграфова С.Ю., Децура А.Е., **Гузева А.В.**, Метелева М.К., Федорова И.В. Микробная доступность органического вещества в донных отложениях арктических озер: лабораторный инкубационный эксперимент / Н.К. Алексеева, С.Ю. Евграфова, А.Е. Децура и др. // *Проблемы Арктики и Антарктики*. – 2021. – Т. 67. – № 1. – С. 100-121.

8. **Гузева А.В.**, Федорова И.В. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях озер острова Самойловский, дельта реки Лены / А.В. Гузева, И.В. Федорова // *Труды Карельского научного центра Российской академии наук*. – 2020. – № 9. – С. 18-29.

#### **Опубликованные доклады 5 конференций:**

9. **Гузева А.В.**, Слуковский З.И., Даувальтер В.А. Эколого-геохимические особенности гуминовых кислот донных отложений озер Кольского полуострова / А.В. Гузева, З.И. Слуковский, В.А. Даувальтер // *Материалы Всероссийской конференции «Современные направления развития геохимии»*. Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН. – 2022. – Т. 1. – С. 155-157.

10. **Гузева А.В.**, Федорова И.В., Евграфова С.Ю. Роль компонентов донных отложений в накоплении и миграции микроэлементов в озерах зоны многолетней мерзлоты севера Сибири, дельта р. Лены / А.В. Гузева, И.В. Федорова, С.Ю. Евграфова // *Материалы IV Всероссийской научной конференции с международным участием «Водные и экологические проблемы Сибири и центральной Азии»*. Барнаул: ИВЭП СО РАН. – 2022. – С. 28-30.

11. **Гузева А.В.**, Федорова И.В., Крылова Е.А., Евграфова С.Ю. Эколого-геохимические аспекты состава и строения гуминовых кислот озерных отложений криолитозоны (о. Самойловский, дельта реки Лены) / А.В. Гузева, И.В. Федорова, Е.А. Крылова и др. // *Материалы VI Всероссийского научного молодежного геокриологического форум с международным участием «Актуальные проблемы и перспективы развития геокриологии»*. Якутск: Изд-во ФГБУН Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН. – 2021. – С. 100-101.

12. **Guzeva A.V.**, Fedorova I.V., Krylova E.A. Geochemical features and molecular composition of humic acids isolated from lake sediments of the Lena delta / A.V. Guzeva, I.V. Fedorova, E.A. Krylova // *International Symposium «Focus Siberian Permafrost – Terrestrial Cryosphere and Climate Change»*. Hamburg: Institute of Soil Science Universität. – 2020. – P. 38

13. **Guzeva A.V.**, Fedorova I.V. The trace metals in the lake bottom sediments of the delta Lena, Samoylov Island / A.V. Guzeva, I.V. Fedorova // Conference «Students in Polar and Alpine research». Brno, the Czech Republic. – 2019. – P. 23-25.

**Структура и объем диссертации.** Работа изложена на 114 страницах текста, содержит 28 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 187 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность и научная новизна работы, поставлены цель и задачи исследования, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

**В главе 1** представлен литературный обзор актуальных российских и зарубежных исследований гумусовых веществ из различных источников: почв, торфов, донных отложений морей и озер. Подчеркнуты аспекты, требующие дальнейшего изучения по данной теме.

**В главе 2** дано подробное описание природных условий районов исследования: Кольского полуострова, Полярного Урала и прилегающей части ямальской тундры, дельты р. Лены. Даны подробные характеристики 34 исследованных озер Арктики.

**В главе 3** содержится описание фактического материала работы, методов исследования и обоснование выбора методик отбора проб, выделения гуминовых кислот, спектрометрических анализов их состава и строения, анализа форм нахождения тяжелых металлов в отложениях озер и исследования техногенных соединений, в составе которых ряд металлов поступает в озера.

**В главе 4** представлены результаты исследований состава и строения гуминовых кислот, а также процессов гумификации в донных отложениях озер Арктики; проведен сравнительный анализ с другими источниками гуминовых веществ.

**В главе 5** содержатся результаты исследования форм нахождения металлов в отложениях озер промышленно развитой территории Арктики, показана роль гумусового вещества в детоксикации загрязнителей в водных объектах.

**В заключении** кратко обобщены полученные результаты работы и представлены дальнейшие перспективы исследования.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в организации и проведении экспедиционных работ, ценные советы и поддержку при написании диссертационной работы научному руководителю к.г.н. И.В. Федоровой, к.г.м.н. Н.Э. Демидову, к.б.н. З.И. Слуковскому, А.Е. Лапенкову, д.г.н. Ш.Р. Позднякову, д.г.н. В.А. Даувальтеру, к.б.н. Д.Б. Денисову, В.Е. Гузеву, к.т.н. А.Н. Фаге, к.б.н. С.Ю. Евграфовой, В.И. Полякову, д.б.н. Е.В. Абакумову и Е.А. Крыловой. За проведение лабораторных анализов автор благодарит Научный

парк Санкт-Петербургского государственного университета – «Центр магнитно-резонансных исследований», «Центр химического анализа и материаловедения», – а также аналитические лаборатории Института геологии КарНЦ РАН и Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН

# Глава 1. Гумусовые кислоты и их роль в природных экосистемах (литературные данные)

## 1.1. Классификация гуминовых веществ

*Гуминовые вещества* (ГВ) – это смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темно-коричневых природных органических соединений, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [Орлов и др., 1996; Попов, 2004; Официальный сайт IHSS..., 2022]. Такие соединения являются наиболее термодинамически устойчивой формой сохранения органического вещества в природной среде [Орлов, 1990], поэтому они широко распространены в почвах и торфах, в углях и сланцах, в морских и озерных отложениях, в водах рек и озер. Процесс трансформации биологических остатков в ГВ носит название *гумификация* [Александрова, 1980].

В силу исторически сложившихся традиций в основе общепринятой классификации ГВ лежит их растворимость в различных растворителях [Орлов 1990; Stevenson, 1994; Официальный сайт..., 2022]. Таким образом, в состав ГВ входит три основные составляющие: *гумин* - негидролизуемый остаток; *гуминовые кислоты* (ГК) – растворимая в щелочах и нерастворимая в сильных кислотах ( $\text{pH} < 2$ ) фракция; *фульвокислоты* (ФК) – растворимая и в щелочах, и в кислотах фракция. Гуминовые и фульвокислоты, в свою очередь, объединяют в понятие «*гумусовые кислоты*». Между ГК и ФК установлено генетическое единство [Кащенко, 1962;]. Доминирующей фракцией гумусовых кислот являются ГК.

## 1.2. История изучения гуминовых веществ

ГВ впервые были выделены и описаны немецко-французским химиком Францем Карлом Ахардом в 1786 г [Achard, 1786]. Немецкой школой также был введен термин “*гуминовые вещества*”. В середине XIX века немецкий ботаник и ученый-агроном Карл Филипп Шпренгель провел всестороннее исследование кислотной природы гумусовых кислот. Кроме того, серьезный вклад в изучение ГВ принадлежит шведскому химику Йёнсу Якобу Берцелиусу и его ученикам.

В первой половине XX века исследования ГВ значительно расширились. С. Оден в 1919 г классифицировал ГВ на гумусовые угли, гуминовые кислоты, гиматомелановые и фульвокислоты. А. Шмук сделал обзор важных аспектов химии гумуса и процессов его образования в результате деятельности почвенных микроорганизмов [из Waksman, 1938]. Также среди зарубежных работ, посвященных процессам гумификации, стоит отметить работы Л. Маиларда и С. Ваксмана

[Waksman, 1938]. Начиная с середины XX века мировую известность в изучении гуминовых веществ почв и горючих ископаемых приобретают работы советских и российских ученых: М.М. Кононовой, Л.А. Христовой, А.Г. Турсова, Л.Н. Александровой, Т.А. Кухаренко, И.В. Тюрина, Д.С. Орлова. Профессор Г.М. Варшал являлась специалистом, исследовавшим гуминовые вещества природных вод [Варшал и др., 1993]. В 1981г Международным обществом почвоведов принимается решение о необходимости создания Международного общества по изучению гуминовых веществ (International Humic Substances Society – IHSS).

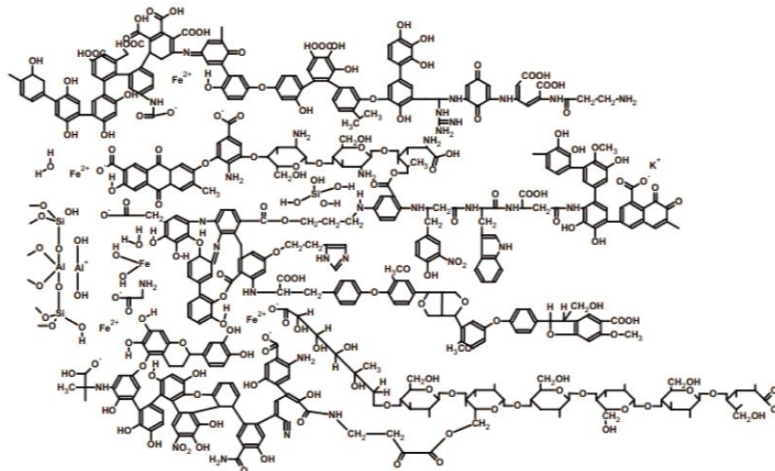
В XXI веке в науке о гумусе до сих пор нет однозначного ответа на вопрос о генезисе и структуре ГВ. Однако достигнутый прогресс в физической и аналитической химии позволили внедрить в арсенал российских и зарубежных ученых современные спектрометрические методы анализа ГВ, а также значительно продвинуться в исследовании их роли в наземных и водных экосистемах. Работы И.В. Перминовой и В.А. Холодова [Перминова, 2000; Холодов и др., 2015; Заварзина и др., 2019] посвящены методологическим вопросам анализа, классификации и прогнозирования свойств гумусовых кислот. В трудах М.И. Дину рассматривается влияние особенностей ГВ на процессы комплексообразования с ионами металлов в почвах и природных водах [Дину, 2010; 2018; Дину и Шкинев, 2020].

Большинство работ, посвященных ГВ, по-прежнему сфокусировано на почвах. В настоящий момент учеными СПбГУ (д.б.н. С. Н. Чуков, д.б.н. Е.В. Абакумов, В.И. Поляков и др.), Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (д.б.н. Е.Д. Лодыгин, к.б.н. Р.С. Василевич и др.), Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН (к.б.н. А.И. Лупачев др.) ведутся исследования состава и строения ГВ почв Арктической зоны РФ. Количество работ, посвященных исследованию ГВ донных отложений озер при помощи современных спектрометрических методов, ограничены и затрагивают районы преимущественно умеренной [Golebiowska et al., 1996; Belzile et al., 1997; Klavins and Apsite, 1997; Semenova et al., 2007; Polak et al., 2011; Zhrebker et al., 2019] и субтропической климатических зон [He et al., 2008; Hur et al., 2009].

### **1.3. Молекулярное строение и элементный состав гумусовых кислот**

Гумусовые кислоты являются особым классом биополимеров, которые не имеют постоянного химического состава. Стохастический характер гумусовых кислот объясняется спецификой процесса их образования, в ходе которого происходит отбор наиболее устойчивых к биоразложению структур [Кононова, 1951; Александрова, 1980; Орлов, 1985].

К началу XX века была достоверно установлена сложность строения гумусовых кислот. Одна из моделей, демонстрирующих структурный фрагмент гумусовых кислот почв, была опубликована Д. Кляйнхемпелем в 1970 г [Kleinhempel, 1970], рисунок 1.



**Рисунок 1** – Гипотетический структурный фрагмент гумусовых кислот почвы [Kleinhempel, 1970]

Как видно на рисунке 1, гумусовые кислоты являются сополимерами оксиполикарбоновых кислот с включениями азотсодержащих и углеводных фрагментов [Драгунов, 1962; Перминова, 2000; Попов, 2004]. Общими принципами строения всех ГВ, в независимости от происхождения, являются следующие признаки: наличие ароматического скелета, замещенного алкильными и функциональными группами (преобладают карбоксильные, гидроксильные и метоксильные), и алифатической периферической части, которая обогащена полисахаридными и пептидными фрагментами [Орлов, 1979]. ФК содержат меньше ароматических и больше алифатических компонент по сравнению с ГК. В алифатической части ФК преобладающее значение имеют углеводные и аминокислотные составляющие [Александрова, 1980; Орлов, 1974, 1990; Попов и Чертов, 1997].

В структурно-функциональном составе гумусовых кислот обнаружены положительно заряженные (пептидные  $-\text{CO}-\text{NH}-$ , азогруппы  $-\text{N}=\text{N}-$ , амины  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $>\text{N}-$ , амиды  $-\text{CO}-\text{NH}_2$ , имины  $>\text{C}=\text{NH}$ ) и отрицательно заряженные (спиртовые, фенольные и гидроксикинонные гидроксилы  $-\text{OH}$ , альдегидные, кетонные и хинонные, карбонилы  $>\text{C}=\text{O}$ , карбоксилы  $-\text{COOH}$ , метоксилы  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ) функциональные группы [Schnitzer and Khan, 1972; Попов, 2004]. Из-за

наличия кислотных и основных групп эти вещества можно отнести к амфолитным соединениям, что определяет их окислительно-восстановительные свойства [Osterberg and Shirshova, 1997].

Состав гумусовых кислот отличается от растительных остатков (прекурсоров гумификации) [Кононова, 1963]. Элементный состав гумусовых кислот дает информацию об уровне их “зрелости”, является одним из показателей степени конденсированности и степени окисленности молекул. В состав данных соединений входит неорганическая и органическая части, а также гигроскопическая влага. Первая представлена зольными элементами – ионы металлов, оксиды Si и Al. В органическую часть входят сравнимые количества атомов C, H, O и N. Минорными компонентами являются P и S.

В пересчете на сухое беззольное вещество органическая часть гумусовых кислот содержит 40 – 60 масс. % C, 30 – 50 масс. % O, 3 – 7 масс. % H, 1 – 5 масс. % N [Попов, 2004]. В зависимости от происхождения, элементный состав гумусовых кислот может сильно варьировать. Статистическая обработка значительной выборки (650 препаратов) гумусовых кислот из разных источников опубликована в статье [Rice and MacCarthy, 1991], результаты которой представлены в таблице 1. Аналогичная по объему работа была проведена Д.С. Орловым, однако она посвящена ГВ разных типов почв [Орлов, 1990].

Как видно из таблицы 1, ФК, по сравнению с ГК, содержат большее количество O, но меньшее C. Для ГК также характерны более низкие соотношения H/C, что говорит об их меньшей насыщенности, по сравнению с ФК [Орлов, 1985].

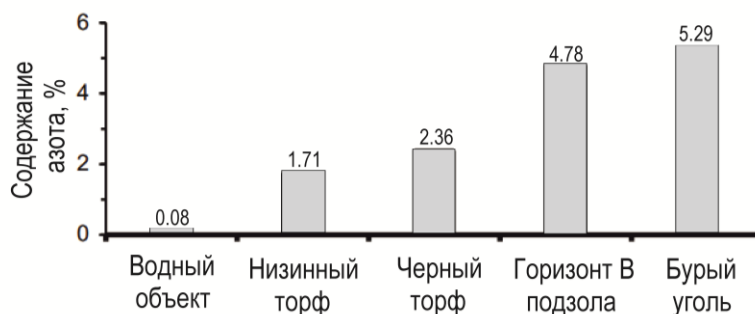
Для концентрации S и N характерны наиболее высокие значения стандартных отклонений, что И.В. Перминова [Перминова, 2000] объясняет с высокой степенью методической ошибки при определении данных элементов, так как их содержание гораздо ниже, чем C, O и H. В целом, авторы статьи [Rice and MacCarthy, 1991] связывают вариации элементного состава ГК с особенностями их генезиса, однако И.В. Перминова отводит важную роль и методологическим подходам к определению содержания элементов в препаратах ГК.

Показано, что в ряду гумин – ГК – ФК содержание азота уменьшается [Swift, 1996]. ГК разных объектов содержат неодинаковое количество азота (таблица 1), что было отмечено и в других работах [Müller-Wegener, 1988], рисунок 2.

**Таблица 1** – Средний элементный состав гумусовых кислот из различных источников в расчете на сухую беззольную навеску (n – число образцов; ± стандартное отклонение) по данным [Rice and MacCarthy, 1991].

Образец	масс. %					O/C*	H/C*
	C	H	O	N	S		
ГК почв (n = 215)	55,4 ± 3,8	4,8 ± 1	36,0 ± 3,7	3,6 ± 1,3	0,8 ± 0,1 (n = 67)	0,50 ± 0,09	1,04 ± 0,25
ФК почв (n = 127)	45,3 ± 5,4	5,0 ± 1	46,2 ± 5,2	2,6 ± 1,3	1,3 ± 0,5 (n = 45)	0,78 ± 0,16	1,35 ± 0,34
ГК торфа (n = 23)	57,1 ± 2,5	5,0 ± 0,8	35,2 ± 2,7	2,8 ± 1,0 (n = 21)	0,4 ± 0,2 (n = 12)	0,47 ± 0,06	1,04 ± 0,17
ФК торфа (n = 12)	54,2 ± 4,3	5,3 ± 1,1	37,8 ± 3,7	2,0 ± 0,5	0,8 ± 0,2 (n = 11)	0,53 ± 0,09	1,20 ± 0,33
ГК пресных вод (n = 56)	51,2 ± 3	4,7 ± 0,6	40,4 ± 3,8	2,6 ± 1,6	1,1 ± 0,3 (n = 13)	0,6 ± 0,08	1,12 ± 0,17
ФК пресных вод (n = 63)	46,7 ± 4,3	4,2 ± 0,7	45,9 ± 5,1	2,3 ± 1,07	1,2 ± 0,7 (n = 14)	0,75 ± 0,14	1,10 ± 0,13
ГК морских ДО** (n = 95)	56,3 ± 6,6	5,8 ± 1,4	31,7 ± 7,8	3,8 ± 1,5	3,1 ± 1,4 (n = 66)	0,45 ± 0,18	1,23 ± 0,23
ФК морских ДО** (n = 12)	45,0 ± 4,0	5,9 ± 0,9	45,1 ± 6,0	4,1 ± 2,3	0,8 ± 0,6 (n = 11)	0,77 ± 0,17	1,56 ± 0,13

Примечание. \* – атомные соотношения \*\*ДО – донные отложения



**Рисунок 2** – Содержание азота в ГК, выделенных из разных объектов по [Müller-Wegener, 1988]

Содержание S в ГК составляет десятые доли процента, но может достигать 1% [Орлов, 1985]. Она, в частности, входит в состав серосодержащих аминокислот.

Фосфор является компонентом нуклеопротеидов, инозитолфосфатов, фосфолипидов, хемосорбированных фосфатов [Орлов, 1985].



#### 1.4. Функциональные группы гумусовых кислот

Функциональные группы могут быть присоединены как к ароматической части, так и к алифатической составляющей гумусовых кислот [Swift, 1996].

Наиболее важными с точки зрения реакционной способности являются кислородсодержащие функциональные группы. Кислород периферической части преимущественно входит в углеводные фрагменты [Schnitzer and Khan, 1972; Орлов, 1992]. Обобщённые данные о распределении О по функциональным группам гумусовых кислот почв сделаны в докторской диссертации И.В. Перминовой [Перминова, 2000] и приведены в таблице 2. Преобладание карбоксильных групп –СООН позволяет причислить гумусовые кислоты к высокомолекулярным ароматическим оксикарбоновым кислотам [Попов, 2004]. Из таблицы 2 видно, что в молекулах ФК почти весь О сосредоточен в кислородсодержащих группах (преимущественно карбоксильных), тогда как в ГК до 30 – 40 % всего О приходится, вероятно, на эфирные связи и гетероциклические соединения [Schnitzer, 1978].

**Таблица 2** – Распределение кислорода между функциональными группами гумусовых кислот почв по данным [Schnitzer and Khan, 1972; Stevenson, 1982]

Общее содержание О	СООН	C <sub>Аг</sub> ОН	C <sub>Алк</sub> ОН	C=O	Учтенный О
%	% кислорода				%
Почвенные ГК					
37,2	24	33	10	8	75
36,8	26	25	15	7	74
35,4	18	38	13	4	73
Почвенные ФК					
47,3	58	19	12	6	95
44,8	65	12	13	9	99
47,7	61	9	16	4	90

Методом ЭПР показано наличие неспаренных электронов в гумусовых кислотах [Senesi, 1978]. Наличие хинонных и семихинонных групп обуславливает возможность протекания реакций по свободнорадикальному механизму (восстановление ионов металлов).

По данным Д.С. Орлова [Орлов, 1990], около 40 – 60% азота гумусовых кислот входит в состав каркасной (негидролизуемой) части: –NH<sub>2</sub>, ассоциированные с ароматическими кольцами; –NH и =N– в открытых цепях; индольные, пиррольные и пиридиновые кольца; мостиковые NR– группы, связывающие хинонные кольца; аминокислоты, связанные с ароматическим ядром через

N. Остальная доля N приходится на периферическую (гидролизуемую) составляющую: аминокислотные остатки, аминсахара, соли аммония. Азотсодержащими хромофорными функциональными группами (азогруппой  $-N=N-$ , азометиновой  $>C=N-$ , карбоиминовой  $>C=NH$ , нитрогруппой  $-NO_2$ , нитрозогруппой  $-N=O$ ) обусловлен цвет ГВ [Орлов, 1974].

### 1.5. Комплексообразующая способность гумусовых кислот

Комплексные соединения – это устойчивые химические соединения сложного состава, где существует хотя бы одна связь, возникшая по донорно-акцепторному механизму. Лигандами могут служить несколько функциональных групп одной и той же молекулы.

Комплексообразующая способность присуща всем карбоновым кислотам. В гумусовых кислотах ее определяют преимущественно карбоксильные и фенольные группы. В наибольшей степени она проявляется у тех соединений, в молекулах которых рядом с  $-COOH$  (в  $\alpha$ -,  $\beta$ -, орто-положениях) находятся электронодонорные группы:  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $>C=O$ ,  $-COOH$ ,  $-SH$ ,  $>NH$ ,  $\equiv N$  [Hodgson, 1963; Cook and Langford, 1999; Попов, 2004].

Во многих случаях при взаимодействии с металлами образуются *хелатные* соединения, которые представляют собой замкнутые пяти- или шестичленные циклы, включающими ион металла, донорный атом и гидроксильный кислород карбоксильной группы [Чарыков и Осипов, 1991], рисунок 3. Хелатные соединения – это комплексы высокой устойчивости металлов с полидентатными (имеющими несколько донорных центров) лигандами, где центральный атом является компонентом циклической структуры. Роль комплексообразователей в хелатных соединениях чаще всего выполняют атомы или ионы d и f-металлов из-за наличия свободных атомных орбиталей на валентном уровне и достаточно большого положительного заряд ядра, вследствие чего они способны притягивать электронные пары доноров. Характерными комплексообразователями являются  $Be$ ,  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Ti$ ,  $Sb$ ,  $U^{4+}$ ,  $V$ ,  $Se^{3+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$  [Слесарев, 2001]. Показано, что комплексы ГК с ионами меди ( $Cu^{2+}$ ) и свинца ( $Pb^{2+}$ ) значительно более устойчивы, чем комплексы с ионами кадмия ( $Cd^{2+}$ ) [Stevenson, 1976].

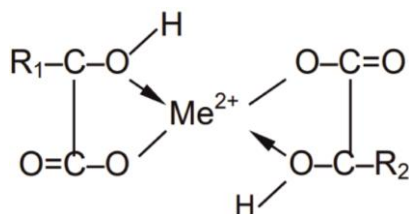


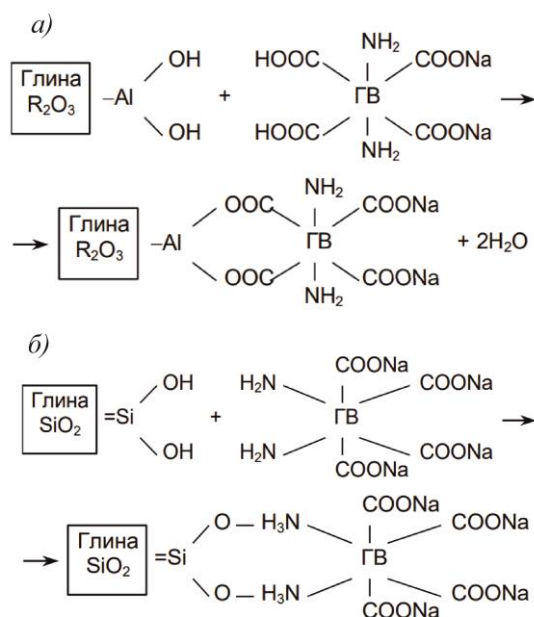
Рисунок 3 – Схема образования хелатного соединения [Попов, 2004]

Лиганды гумусовых кислот полидентальны и чаще ассоциированы с гибкими углеводным частями молекул, а не с жесткими ароматическими. Полидентальные лиганды могут образовываться при конформационных изменениях и «агрегации», например, ФК вокруг металла посредством водородных связей [Cook and Langford, 1999]. ГК также могут взаимодействовать с ионами металлов с помощью функциональных групп одной макромолекулы или межмолекулярно [Жоробекова и др., 1991].

### 1.6. Роль гумусовых кислот в биогеохимических взаимодействиях

Д.С. Орловым [Орлов, 1990] были сформулированы пять важнейших функций гумусовых кислот в биосфере: аккумулятивная, транспортная, регуляторная, протекторная, физиологическая. В силу специфики данной диссертационной работы, подробнее будет рассмотрено участие гумусовых кислот в биогеохимических процессах в экосистемах.

Гумусовые кислоты являются наиболее реакционноспособной фракцией ГВ. Их кислотные и основные ионогенные группы, насыщенных основаниями, могут химически взаимодействовать как с положительно, так и с отрицательно заряженными поверхностями минералов [Лактионов, 1982; Дударчик, 1993], рисунок 4.



**Рисунок 4** – Схема взаимодействия ГВ с положительно (а) и отрицательно (б) заряженными минералами [Лактионов, 1982]

Гумусовые кислоты способны взаимодействовать с минералами (полевые шпаты, слюды, хлориты, глинистые минералы, оливин, апатит, нефелин, сульфидные минералы), извлекая из них алюминий, железо, марганец, медь и другие элементы [Левашкевич, 1966; Senesi and Schnitzer, 1978; Новикова и Гаськова, 2013]. Именно в соединении с ГВ большое количество органических и неорганических веществ мигрирует в природных ландшафтах [Bondareva and Fedorova, 2020]. ФК обладают большей, чем ГК, способностью переводить железо и алюминий из гидроксидов осадка в раствор [Левашкевич, 1966]. ГК с одновалентными катионами ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ) образуют водорастворимые гуматы, а с двух- и трехвалентными катионами ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) выпадают в осадок [Александрова, 1980; Пономарева и Плотникова, 1985; Орлов, 1985].

Однако, в то же время, ГВ также образуют нерастворимые комплексы с металлами [Kuziol et al., 2006; Perelomov et al., 2018; Baia et al., 2019; Кошелев и др., 2020; Dong et al., 2021] и органическими веществами [Zhang et al., 2009; Гречищева, 2016], в том числе, токсичными для живых организмов, снижая их потенциальную биодоступность в экосистемах. Способность водорода в  $-COOH$  и в меньшей степени  $-OH_{\text{фенол}}$  замещаться на ионы металлов определяет значительную емкость катионного обмена, характерную для гумусовых кислот [Александрова, 1980; Swift, 1996]. Если металл присоединяется к молекуле ГВ в обмен на водород внешних функциональных групп, то образуются комплексные соединения, в которых ионы находятся в обменно-поглощенном состоянии. Эти комплексы несколько менее устойчивы, чем внутрикомплексные соединения [Добровольский, 1998]. Однако взаимодействие ГВ с катионами металлов может сопровождаться не только реакцией замещения водорода карбоксильных групп, но и адсорбцией, седиментацией и др. При сорбции образуются наиболее стабильные (хелатные) соединения, если ион металла будет входить в анионную часть молекулы [Александрова, 1980]. Экспериментально показано [Жоробекова, 1991], что при малых исходных концентрациях ионов металлов формируются устойчивые координационные узлы, где задействованы наиболее сильные донорные центры макролиганда. С увеличением концентрации ионов металла устойчивость образующихся комплексов снижается из-за вовлечения в реакции менее сильных донорных центров. Число координационных узлов в макромолекулярных комплексах ГК с металлами возрастает в следующей последовательности:  $Pb^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cd^{2+} < Mn^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ .

### 1.7. Гумификация и ее влияние на состав и строение гуминовых веществ

Согласно Д.С. Орлову [Орлов, 1985], под гумификацией в широком смысле понимают превращение органических остатков в ГК и ФК, а также процессы, связанные с их накоплением и

изменением соотношений гумусовых кислот в почвах. В более узком смысле гумификацией называют только совокупность реакций, в результате которых образуются ГК. Тогда ГК можно называть “истинными” ГВ, а ФК рассматривать в качестве их предшественников и/или продуктов распада. Следовательно, *глубина гумификации* определяется накоплением ГК и нарастанием их “зрелости”.

Гумификация служит универсальным этапом в глобальном процессе трансформации любых скоплений органических остатков в природе и протекает в почвах, природных водах, сапропелях, торфах, при образовании углей, горючих сланцев и других каустобиолитов [Орлов, 1985]. Он осуществляется при активном участии микроорганизмов, грибов и беспозвоночных животных [Александрова, 1980; Sjoblad and Bollag, 1981; Гришина, 1986]. При гумификации происходит направленный процесс отбора наиболее устойчивых органических соединений [Орлов, 1985; 1990].

В классических работах советских ученых было предложено несколько гипотез механизмов гумификации в почвах. Наибольшее развитие получили конденсационно-полимеризационные гипотезы (М.М. Кононова, В. Фляйг, А.Г. Турсов) и гипотеза окислительного кислотообразования (Л.Н. Александрова). По М.М. Кононовой, процесс гумификации протекает в две стадии: сначала происходит распад органических остатков до мономеров, после чего осуществляется их конденсация и полимеризация, ведущая к образованию ГК. По данной схеме источниками структурных единиц для формирования гумусовых кислот могут быть практически все компоненты растительных тканей и продукты метаболизма микроорганизмов. Конденсационно-полимеризационные гипотезы имеют ряд недостатков, которые подробно описаны Д. С. Орловым [Орлов, 1985]. Гипотеза гумификации, предложенная Л.Н. Александровой, включает следующую цепочку трех основных этапов: новообразование гумусовых кислот → их дальнейшая гумификация и консервация → постепенное медленное разрушение гумусовых кислот. Схема окислительного кислотообразования хорошо согласуется со многими известными экспериментальными данными и, в частности, объясняет полидисперсность гумусовых кислот, динамику изменения их молекулярных масс. Таким образом, по мнению Д.С. Орлова [Орлов, 1985] возможны и реально сосуществуют оба пути гумификации, а преобладание конкретного из них зависит от условий почвообразования. В почвах с высокой биохимической активностью, особенно в черноземах, ферментативное расщепление высокомолекулярных соединений до мономеров может происходить довольно быстро и более глубоко, поэтому молекулы гумусовых кислот должны характеризоваться большой ароматичностью и меньшей развитостью алифатической составляющей. При ослабленной же микробиологической активности должен

преобладать процесс, описанный Л.Н. Александровой: длительно сохраняются высокомолекулярные компоненты, которые постепенно трансформируются в гумусовые кислоты. Они, в свою очередь, характеризуются высокими молекулярными массами, в их состав входят сравнительно мало измененные цепочки полипептидов и полисахаридов. ГК, исследуемые в данной диссертационной работе, образуются в холодноводных условиях при коротком периоде вегетационной активности, следовательно, при низкой биохимической активности, поэтому ниже подробнее рассмотрена гипотеза окислительного кислотообразования.

Согласно Л.Н. Александровой, новообразованные при гумификации ГВ подвергаются дальнейшей трансформации под влиянием ряда процессов: взаимодействия, обмена, частичной перестройки молекул, гидролиза и т. д., что может приводить к частичной или даже полной минерализации отдельных их компонентов. В процессе созревания ГВ уменьшается доля алифатических цепей и отношение Н/С, повышается ароматичность молекул. Кроме того, возрастает степень уплотненности и окисленности гумусовых кислот; происходит дегидратация и потеря  $\text{CH}_3$ -групп, увеличивается число  $-\text{COOH}$  и  $-\text{OH}_{\text{фенол}}$  групп; уменьшается содержание углеводов. В гипотезе также говорится, что по мере гумификации изменяется содержание N в ее продуктах: если исходный материал богат N, то в ГВ его содержание будет снижаться, а если же в прекурсорах, напротив, наблюдаются низкие его содержания, то количество N в продуктах гумификации будет нарастать. В процессе созревания ГВ уменьшается доля N в гидролизуемых фрагментах, возрастает количество более устойчивых соединений, в том числе, азотсодержащих гетероциклов.

В гипотезе окислительного кислотообразования преобразование органического материала происходит непрерывно, и существовавшие в почвах на протяжении сотен и тысяч лет гумусовые кислоты подвергаются минерализации до конечных продуктов, либо их фрагменты служат источником для синтеза новых ГВ. Таким образом, на любом этапе изучения ГВ исследователи имеют дело не с конечным продуктом, а с рядом промежуточных продуктов трансформации биологического материала.

Кинетика биохимических реакций, а, следовательно, скорость и глубина гумификации, зависят от многих факторов: качественного состава отмершего биологического материала, концентрация реагирующих компонентов, влажности, температуры, pH, окислительно-восстановительного потенциала [Терешенкова, 1980; Singhal and Sharma, 1983; Garcia and Polo, 1985; Dziadowiec et al., 1994]. Кроме того, пропитывая органические остатки, ГВ способны блокировать их дальнейшее разложение [Чертов, 1985], что в некоторых случаях усложняет

определение скорости гумификации. Антропогенное воздействие также влияет на процессы гумусообразования и минерализации органического вещества, например, почвенных угодий [Чуков, 2001].

Так как данная работа посвящена озерным отложениям, в следующем разделе описаны некоторые отличительные черты гумусообразования в пресноводных озерных системах.

### **1.8. Гумусообразование в озёрах. Формирование сапропелей**

Согласно классификации Н.М. Страхова [Страхов и др., 1954] к сапропелям относят донные отложения озер, в составе которых органическая часть составляет 10 масс. % и более. Сапропель – органоминеральные донные отложения пресноводных и солоновато-водных водоемов, формирующиеся в результате биохимических, микробиологических, механических процессов из остатков отмирающих растительных и животных организмов и привносимых в водоемы органических и минеральных примесей [Страховенко и др., 2014].

В геологической науке большой интерес сапропелевые формации вызывали с точки зрения формирования горючих полезных ископаемых (каустобиолитов). Так в химии углей, в зависимости от преобладания в них алифатической или ароматической составляющей, принято деление на сапропелиты и гумиты соответственно. Кроме того, молодые сапропелевые отложения сами по себе являются полезным ископаемым, находящим широкое применение в хозяйственной деятельности человека [Штин, 2005].

В истории геохимической науки долгое время считалось, что процессы гумификации не характерны для сапропелеобразования, при котором остатки планктонных и бентосных организмов трансформируются в щелочерастворимые продукты. Такие соединения экстрагировались в малых количествах и не могли идентифицироваться как истинные гумусовые кислоты. Однако ГК были обнаружены в планктонных донных отложениях океанов, куда не может быть занесен терригенный материал [Бордовский, 1974], что свидетельствовало о происходящих в аквальных экосистемах процессах гумификации. В то же время, в биоценозе морских и пресных водоемов отмечается тенденция увеличения выхода ГК при увеличении поступления в донные отложения остатков высших наземных растений.

Как отмечается в работе С.М. Штина, одной из главных отличительных черт сапропелеобразования является то, что трансформация органических остатков протекает в воде, в условиях недостаточного доступа или полного отсутствия кислорода [Штин, 2005]. Данный фактор приводит к образованию богатых водородом соединений. Показано, что при сопоставлении разных

сапропелей (по содержанию органического вещества, степени минерализации, биологическому составу) отмечается достаточно однородный групповой состав их органического вещества. Если у торфов содержание гуминовых кислот может меняться в 10 раз, а у битумов даже в 100 раз, то у сапропелей эти колебания редко достигают 3 – 4 раз.

Таким образом, особенности гумификации относительно свежего по геологическим меркам органического материала в донных отложениях водоемов вызывает интерес исследователей. Как упоминалось в разделе 1.2. в настоящий момент имеются отдельные работы, посвященные анализу состава и структуры ГК донных отложений озер умеренных, субтропических и тропических широт. По озерным отложениям Арктики публикации весьма ограничены и не позволяют дать их целостную геохимическую характеристику [Zherebker et al., 2019; Shaji and Gopinath, 2022].

### **1.9. Особенности гумусообразования в почвах Арктики**

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению ГК озер АЗРФ, поэтому следует подробнее обобщить полученные на настоящий момент данные о специфике ГВ, формирующихся в холодных климатических условиях. Почвоведрами уже достаточно подробно освещены различия состава и строения ГВ почв, формирующихся в разных климатических условиях [Кононова, 1963; Александрова, 1980; Орлов, 1985; Переверзев, 1987; Lobartini and Tan, 1988; Перминова, 2000; Kholodov et al., 2011; Дину, 2011; Lodygin et al., 2014].

В контексте изменения климата почвы зоны вечной мерзлоты все больше привлекают внимание современных исследователей [Балданова и др., 2008; Фоминых и др., 2010; Мергелов и Таргулян, 2011; Pedersena et al., 2011; Безносиков и Лодыгин, 2012; Zherebker et al., 2019; Абакумов и др., 2022; Vasilevich et al., 2022]. Накопление гумусовых вещества в профиле тундровых почв ассоциировано с процессами мерзлотной ретинизации (вымывание и накопление бесцветного гумуса), а также криогенного массообмена с образованием органического вещества *in situ* из корневого опада и его унаследованием из почвообразующих пород [Игнатенко, 1979]. Согласно работам [Караваева, 1969; Игнатенко, 1979; Гришина, 1986; Фоминых и др., 2010], для почв тундры характерны следующие процессы: слабая интенсивность разложения органических остатков и процессов гумификации; низкая степень конденсации гумусовых кислот; кислая реакция среды и фульватный состав гумуса; слабый вынос небольшого количества элементов, мобилизованных при разложении опада и разрушении первичных минералов.

В элементном составе для почв зоны многолетней мерзлоты отмечаются низкие концентрации N в молекулах ГК [Polyakov et al., 2019a; Polyakov and Abakumov, 2020; Polyakov and



Abakumov, 2021]. Авторы связывают данную особенность состава с относительно слабым уровнем азотфиксации в арктических экосистемах, а, следовательно, и с недостатком содержания N в растительных остатках (прекурсорах гумификации). В молекулярном строении ГК почв Арктики показано доминирование алифатической составляющей над ароматической [Lodygin et al., 2014, 2020; Polyakov et al., 2019a, 2019b; Polyakov and Abakumov 2020, 2021]. Данный факт, по мнению авторов, свидетельствует о преобладании процессов минерализации в почвах и низкой “зрелости” ГВ. Е.Д. Лодыгин и коллеги [Lodygin et al., 2014] также отмечают, что в тундровой зоне, по сравнению с таежной, возрастает алифатичность гумусовых кислот, повышается содержание в них углеводных, пептидных и метоксильных фрагментов. При этом устойчивость к окислению у молекул ГК выше, чем ФК. В отдельных случаях, когда локально создаются благоприятные условия для микробиологической деятельности, формируются молекулы ГК, богатые ароматическими соединениями. Данная особенность структуры была обнаружена для ГК, выделенных из криоконита о. Западного Шпицбергена [Polyakov et al., 2019b] и почв о. Курунгнах дельты р. Лены [Polyakov and Abakumov, 2020]. В первом случае результаты объясняются повышенной инсоляцией, а во втором - локальным формированием условий для подзолистого типа почвообразования, благоприятствующего более интенсивной микробиологической трансформации органического вещества.

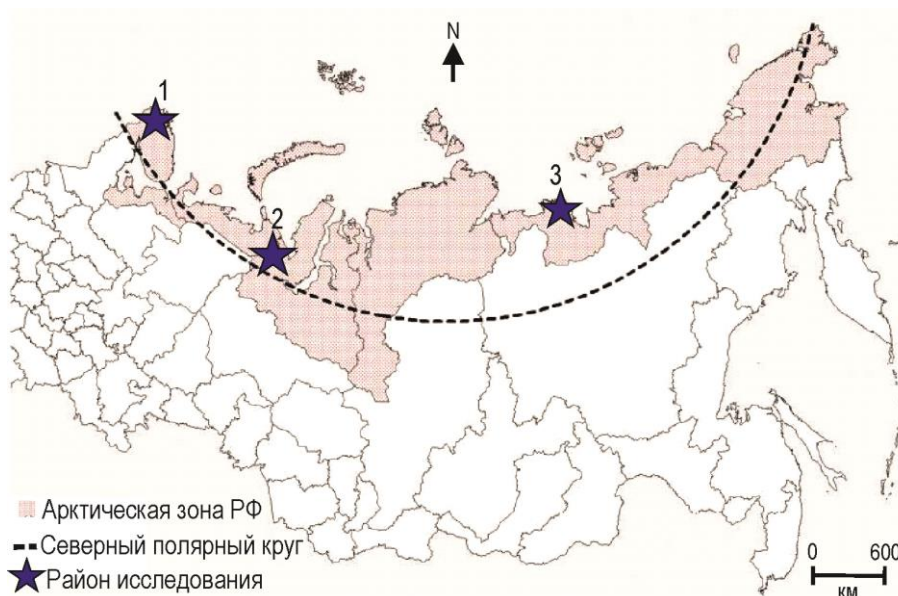
#### **1.10. Выводы к главе 1**

В главе проанализирован обширный объем литературных данных зарубежных и российских ученых, посвященных изучению строения и свойств ГВ, а также процессов гумификации в почвах и водных объектах. Отдельно обсуждается вопрос особенностей состава и строения ГВ, формирующихся в разных климатических условиях. Особое внимание уделено рассмотрению комплексообразующих свойств ГВ и их функций в природных экосистемах.

Показано, что в настоящее время ограничены достоверные данные, посвященные детальному описанию структуры и состава ГВ донных отложений озер Арктики, которые позволили бы составить целостную картину об особенностях процессов гумификации и роли ГВ в биогеохимических циклах в холодноводных условиях. Данный аспект определил цели и задачи диссертационной работы.

## Глава 2. Описание районов и объектов исследования

В данной работе исследовались озера, расположенные в трех географически удаленных районах АЗРФ: Кольский полуостров, Полярный Урал и прилегающая часть ямальской тундры, дельта р. Лены (рисунок 5). Эти регионы характеризуются различным климатом, геологическим и мерзлотным строением, а также степенью антропогенной нагрузки. Далее изложена информация о природных условиях изученных территорий.



**Рисунок 5** – Районы исследования: 1 – Кольский полуостров, 2 – Полярный Урал и прилегающая часть ямальской тундры, 3 – дельта р. Лены

### 2.1. Кольский полуостров

В пределах Кольского полуострова и прилегающих территорий были исследованы малые озера, расположенные как в пределах городской застройки и промышленных центров (г. Мурманск и пгт. Никель), так и в условно-фоновых районах (прилегающие территории г. Мурманск, п. Териберка, полуострова Рыбачий и Средний), рисунок 6.



[Ежегодные доклады о состоянии..., 2020]. В Мурманской области насчитывается свыше 100 тыс. озер относительно равномерно распределённых по всему району, подавляющее большинство которых (99%) относится к малым с площадью зеркала не превышающей 1 км<sup>2</sup>.

### **2.1.2. Климатические условия**

В южной части Мурманской области климат умеренно холодный. Северные районы, где расположены исследованные в работе озера, характеризуются субарктическими морскими климатическими условиями, смягчёнными тёплым Северо-Атлантическим течением. Средняя температура воздуха наиболее холодных месяцев (январь-февраль) составляет от  $-8^{\circ}\text{C}$  на севере области (влияние теплого течения) до  $-12...-15^{\circ}\text{C}$  в центральных районах. Летом, соответственно,  $+8^{\circ}\text{C}$  и  $+14^{\circ}\text{C}$ . Для северных районов наблюдается большое количество осадков, воздействие низких температур и как следствие, замедленные процессы испарения воды [Демин, 2012].

### **2.1.3. Геологическое строение района**

Территория Мурманской области расположена в пределах северо-восточной части Балтийского (Фенноскандинавского) кристаллического щита (рисунок 7), [Геологическая карта..., 2001]. Согласно [Пожиленко и др., 2002], к основным докембрийским структурным провинциям щита относятся Лапландско-Кольско-Карельская (в пределах которой находится Мурманская область), Свеко-Феннская и Свеко-Норвежская. В позднеархейский – раннепротерозойский период (2,9 – 2,5 млрд. лет) в результате многоэтапных процессов были сформированы интрузии базит-гипербазитов расслоенного интрузивного комплекса (Мончеплутон, Федорово-Панский массив, массив г. Генеральской, массивы Имандровского комплекса) и габбро-анортозитов (массивы Пыршин, Главный хребет, Кандалакшский, Колвицкий), друзитов Беломорья, массивов Лицко-Урагубского и Стрельнинского комплексов гранодиоритов. Позднепротерозойские структуры представлены осадочными породами, образовавшимися в платформенных условиях: эрозионные останцы прибрежных частей Кольского полуострова, а также слагающих о. Кильдин, полуострова Рыбачий и Средний.

Палеозойские интрузивные структуры представлены крупными плутонами центрального типа, сложенными щелочными породами (Хибинские и Ловозерские тундры), и меньшими по площади массивами ультраосновных-щелочных пород (Ковдор, Себлявр, Африканда и др.). Данные массивы являются основой рудной базы промышленно-производственного комплекса Мурманской области. В них сосредоточены уникальные месторождения апатит-нефелиновых,

медно-никелевых, железных, титановых, редкометалльных (тантал, ниобий, редкие земли), флогопитовых и вермикулитовых руд [Гавриленко и др., 2002].

Геологические тела мезозойского возраста в основном представлены редко сохранившимися каолининовыми корами выветривания, мощность которых составляет от 2 до 30 м. Наиболее крупные залежи расположены в предгорьях Ловозерских тундр и в Прихибинье к югу от Хибин.

Неогеновые коры выветривания встречаются на водораздельных пространствах, пологих склонах возвышенностей и предгорных равнинах. Четвертичные отложения распространены почти повсеместно в виде рыхлых осадков разного генезиса. Большая часть из них образовалась в результате деятельности ледников: эрратические валуны, донные морены, образования краевых зон ледников и ледниковых потоков, рецессионные ледниковые и водно-ледниковые образования последней фазы оледенения.

Вопрос о распространении многолетней мерзлоты на Кольском полуострове дискуссионный [Романенко и Гаранкина, 2012]. Согласно наиболее распространенной среди специалистов точке зрения, мерзлые породы представлены в основном на северо-востоке Кольского п-ова и отдельными островами встречаются в его центральной и западной частях. Последние связаны с горными массивами и бугристыми торфяниками.



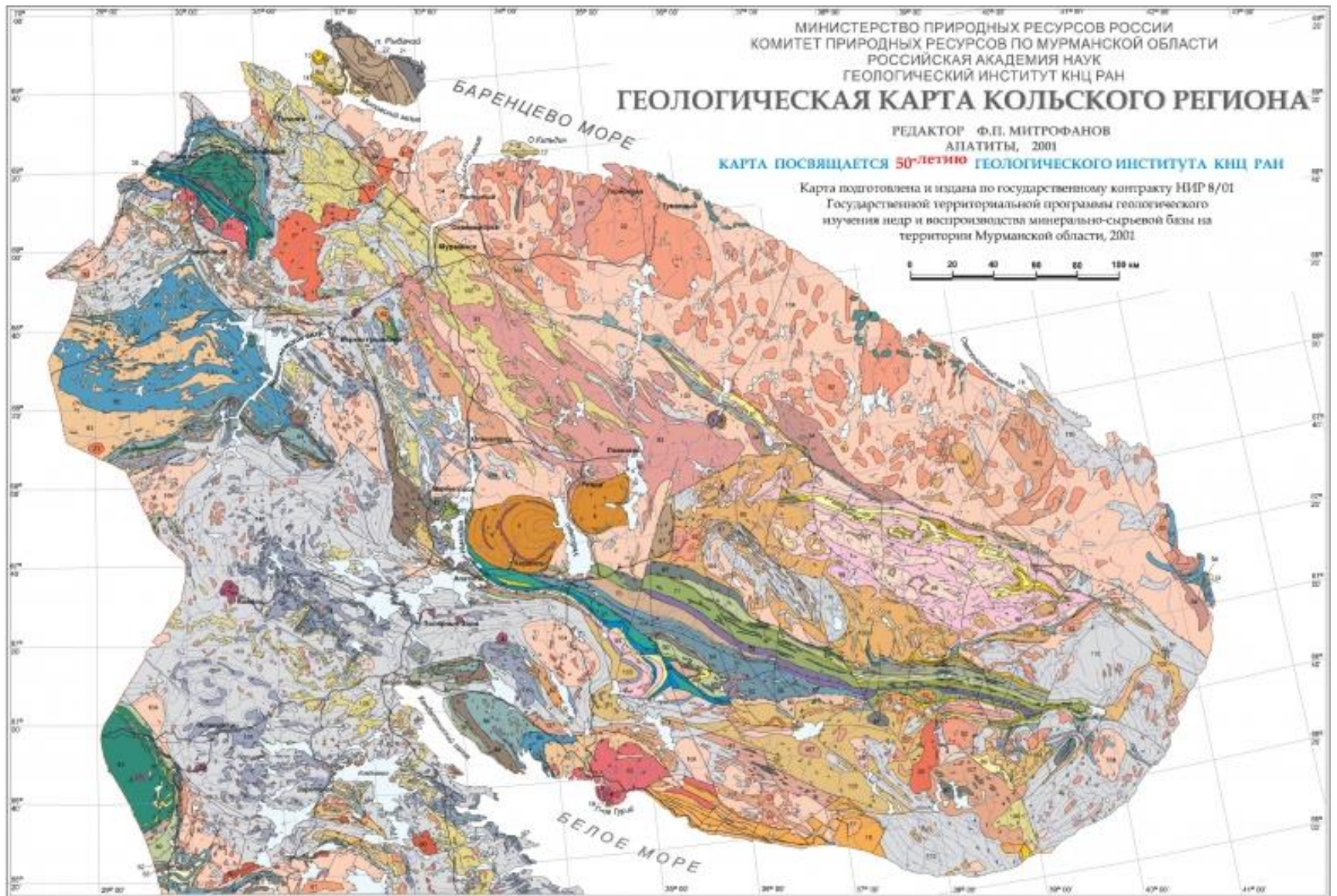
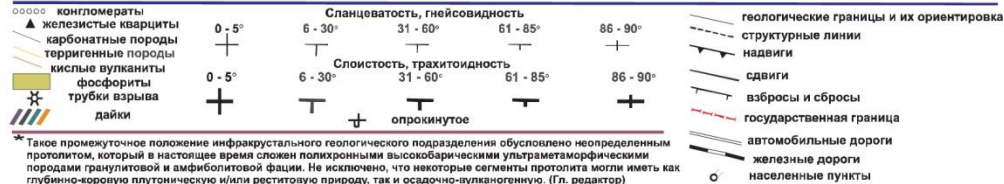


Рисунок 7 – Геологическая карта Кольского полуострова [Геологическая карта..., 2001]



# ЛЕГЕНДА

Осадочные и вулканические породы	Интрузивные породы	Преобладающий состав	Геологические подразделения	Осадочные и вулканические породы	Интрузивные породы	Преобладающий состав	Геологические подразделения
1	2	<b>Карбон</b> Авгиты, нефелиниты, пикриты, карбонаты, доломиты, аргиллиты, туфопесчаники Щелочные сиениты	Харловская серия (hr) Котозерский массив (КнМ)	80 81 82 83 84		Чарнокиты, граниты / монцодиориты, граниты / щелочные граниты, сиениты Клинопироксениты, верлиты Габбро, лерцолиты, вебстериты	Нотозерский (NtzC) / Койгерский (КойМ) / Канозерский (КанМ) Райненчорский (RncC), Порьгубский (PrgC), Застейд (ZasC)
3	4 5 6	<b>Девон</b> Ультраосновные щелочные вулканы, алеволиты, туфопесчаники, туфы Щелочные ультрафайты / нефелиновые сиениты / карбонаты, дайки щелочных пород $d_1$ ; трубки взрыва кимберлитов, щелочных пикритов, меланефелинитов	Харловская серия (hr) Хибинский (HbM), Ловозерский (LovM), Ковдорский (КовМ), комплекс мыса Турного (ТурС), Салланнатва (SalM), Африканда (AfrM), Себьяар (SebM) Ловозерская серия (Lv)	65 66		<b>Сумий</b> Нориты, габбронориты, диориты Габбро-анортозиты, габбро, диориты	Имандровский (ImM) Главного хребта (GhM), Колюцкий (КолМ), Пыршин (PyrM), Кандалакшский (КадМ), Анигстундра (AnC), Жемчужный (ЖемМ)
7	8	Авгитовые, пикритовые порфириты, гравелиты, песчаники, глинистые сланцы <b>Верхний (ранний) протерозой</b> Долериты (силлы; дайки $d_1$ )	Баренцевоморский комплекс (BmC)	67 68 69		Перидотиты, пироксениты, габбронориты / лерцолиты, габбронориты Дуниты, гарцбургиты Риолито-дациты, дациты, андезито-дациты	Мончегорский (MonM), Панских тундр (PanM), Федозовой тундры (FedM), Ондомозерский (OndC), Олангский (OlaC) / Алаурттинский (AlaC) Нотозерский (NntC), Северокарельский (SkAc)
9	10	<b>Венд</b> Аркозовые, полимиктовые песчаники, алеволиты, аргиллиты Кварцевые, аркозовые, полимиктовые песчаники, алеволиты с линзами фосфоритов	Пуманская (pm), чаповская (cp) свиты Кужанская свита (kk)	70 71 72 73		Базальтовые порфириты, мандельштейны, диабазы Кварциты, полевшпат-кварцевые метапесчаники Диабазы, туфобрекчи, амфиболиты	Сейдоренская (sd) свита
11	12	<b>Верхний рифей</b> Доломиты, мергели, алеволиты	Кархуярвинская свита (khr)	74 75		Кварциты, полевшпат-кварцевые метапесчаники Диабазы, туфобрекчи, амфиболиты	Куштинская (kk), визаварская (vzv) свиты
13	14 15	Аркозовые, полимиктовые песчаники, алеволиты с линзами фосфоритов Аркозовые, полимиктовые песчаники, алеволиты, пестроцветные аргиллиты Кварцевые, аркозовые песчаники, алеволиты / доломиты, известняки, алеволиты, аргиллиты	Землепахтинская (zpl), лихринская (lb) свиты Порелитонская (prp), южнокилдская (jck) свиты Палвинская (plv), пригонная (prg) свиты	76 77 78		Андезито-базальты, амфиболиты Кварцевые метапесчаники, метагравелиты	Пурначская (pu) свита; кандалакшская (knd), карека (kr), кеулик-кинерем (kl-ki), корватундровская (krv) толщи
16	17	Полимиктовые конгломераты, аркозовые, кварцевые песчаники, алеволиты <b>Средний рифей</b> Полимиктовые песчаники, алеволиты, аргиллиты	Перьярвинская (prv), коровинская (kr) свиты	79 80		Кварцевые метапесчаники, метагравелиты Двусланцы, кварцполевошпатовые сланцы Слюдяные, углеродистые, хлорит-амфиболитовые сланцы, амфиболиты, кварциты	Тальнинская (tl) толща Пикамская (pk) толща Терский комплекс (ТсС) Ловноозерский комплекс (LovC)
18	19	Полимиктовые конгломераты, элювиальные брекчи, красноцветные аркозовые песчаники Полимиктовые, кварцевые конгломераты, аркозовые, кварцевые песчаники	Терская свита (tra) Турьинская свита (tr)	81 82		Габбро-амфиболиты, металтрабазиты Нориты, габбронориты, вебстериты	Юрионская (jur), лоттинская (lt) толщи Лалландский комплекс (LarC)
20	21	Переслаивание филлитов, песчаников и алеволитов, линзы карбонатных пород Переслаивание филлитов, песчаников, алеволитов	Скорбеинская (sk), цыпнаволовская (tyn) свиты Зубовская свита (zb)	83 84 85		Кислые гранулиты Основные гранулиты / гранулиты среднего состава, эндрбиты	Тальнинская (tl) толща Пикамская (pk) толща Терский комплекс (ТсС) Ловноозерский комплекс (LovC) Юрионская (jur), лоттинская (lt) толщи Лалландский комплекс (LarC)
22	23	Полимиктовые конгломераты, песчаники Полимиктовые, аркозовые песчаники, алеволиты с линзами конгломератов	Перевальная свита (pr)	86		Субщелочные граниты	Иоканьгский (IokC), Западнокейский (ZkeM), Верхнепонойский (VerC), Понойский (PonM), Белых тундр (BelM), Сахарьон (SahM), Цагинский (CagM), Медвежьозерский (MedC), Пачинский (PacM), Погерьярский (PogC), Анинский (AncC) Песцовотундровская (pt) свита
24	25	Полимиктовые, аркозовые песчаники, алеволиты Полимиктовые конгломераты	Лонская свита (lv) Мотовская свита (mv)	87 88 89		Габбро, габбро-лабрадориты; дайки мафитов $d_1$ / кварцевые монциты, монцодиориты Метагравелиты, метапесчаники, аркозовые Кварциты, мусковит-кварцевые, плагио-кианит-ставролитовые сланцы Кианитовые, стваролит-кианитовые, силлиманитовые с гранатом и углеродистые сланцы	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC)
26	27 28	Полимиктовые конгломераты брекчи, конгломераты, песчаники <b>КалевиЙ</b> Нерасчлененные карельские дайки мафитов $d_1$ Гранодиориты, граниты / лейкограниты	Лядко-Арагубский (LadC), Ювовайский (JovM) / Стрельнинский (StrM) Гремжа-Вырмес (GrM), Яврозский (JvM), Вуларя (VlaM) / Суостувский (SuM) Пориташский (PorC) / Каскельярский (KakC), Умбинский комплекс (UmC) Пенчгский (PncC), Соленоозерский (SolC), Насюкский (NacC) Томинский (TomC), Серговоцкий комплекс (StrC) Куолаярвинский (KivC)	90 91 92 93 94 95		Основные гранулиты / гранулиты среднего состава, эндрбиты Слюдяные, гранат-слюдяные парагнейсы и сланцы Гарцбургиты / троктолиты, габбро Кислые, средние метавулканы / гастингститовые гнейсы	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
29	30 31	Перидотиты, пироксениты, габбро, габбро-анортозиты / субщелочные габбро, акериты / щелочные и нефелиновые сиениты, фидолиты Диоритовые порфириты / кварцевые диориты, плагиограниты, эндрбиты, чарнокиты, порфировые граниты	Гремжа-Вырмес (GrM), Яврозский (JvM), Вуларя (VlaM) / Суостувский (SuM) Пориташский (PorC) / Каскельярский (KakC), Умбинский комплекс (UmC) Пенчгский (PncC), Соленоозерский (SolC), Насюкский (NacC) Томинский (TomC), Серговоцкий комплекс (StrC) Куолаярвинский (KivC)	96 97 98 99 100 101 102		Кислые, средние метавулканы / гастингститовые гнейсы Основные метавулканы, метаконатиты / метавулканы среднего, кислого и основного состава / конгломераты, метасланцы, основные и кислые метавулканы, кварциты	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
32 33	34	Габбро, клинопироксениты, верлиты Габбро-диабазы, габбро-амфиболиты	Гремжа-Вырмес (GrM), Яврозский (JvM), Вуларя (VlaM) / Суостувский (SuM) Пориташский (PorC) / Каскельярский (KakC), Умбинский комплекс (UmC) Пенчгский (PncC), Соленоозерский (SolC), Насюкский (NacC) Томинский (TomC), Серговоцкий комплекс (StrC) Куолаярвинский (KivC)	103 104 105		Слюдяные, гранат-слюдяные парагнейсы и сланцы, конгломераты, кварциты Гранодиориты, тоналиты, плагиограниты / эндрбиты	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
35	36	Перидотиты, пироксениты Базальтовые порфириты, диабазы Базальты, зеленые и углеродистые сланцы, туфы пикритовых порфиритов	Томинская (tm), южнопенчгская (jnp) серии	106 107 108 109		Слюдяные, гранат-слюдяные гнейсы с кианитом и (или) силлиманитом Гнейсы, амфиболиты, кальцифиды Гнейсы, амфиболиты, железистые кварциты Гнейсы, амфиболиты с месторождениями железистых кварцитов	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
37	38	Базальтовые порфириты, диабазы Базальты, зеленые и углеродистые сланцы, туфы пикритовых порфиритов	Томинская (tm), южнопенчгская (jnp) серии	110		Биотитовые, амфибол- и пироксен-биотитовые гнейсы, мигматиты, тоналито-гнейсы, гранодиорито-гнейсы, амфиболиты	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
39	40 41	Переслаивание андезитовых и базальтовых порфиритов, туфов, алеволитовых сланцев Туфовые сланцы, филлиты с линзами карбонатных сланцев / песчаники, сланцы с линзами карбонатных пород и кварцитов	Томинская (tm), южнопенчгская (jnp) серии	110		Биотитовые, амфибол- и пироксен-биотитовые гнейсы, мигматиты, тоналито-гнейсы, гранодиорито-гнейсы, амфиболиты	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
42	43	Риолиты, дацитовые, андезито-дацитовые порфиры, туфы, туфобрекчи, метасанды	Панарченская (pn), пильгуярвинская (pil) свиты, куолаярвинская (kv) серия, западосерговоцкая толща (zsg)	110		Биотитовые, амфибол- и пироксен-биотитовые гнейсы, мигматиты, тоналито-гнейсы, гранодиорито-гнейсы, амфиболиты	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
44 45 46	47	Диабазовые, пикритовые порфириты, туфы, туфобрекчи, подсушенные лавы Филлиты, хлорит-серцитовые сланцы / кварц-серцитовые, карбонатные сланцы / конгломераты, песчаники Габбро, пироксениты	Панарченская (pn), пильгуярвинская (pil) свиты, куолаярвинская (kv) серия, западосерговоцкая толща (zsg) Куштинский комплекс (КшС) Стрельнинский (StrC), Почедамбинский (PocC)	110		Биотитовые, амфибол- и пироксен-биотитовые гнейсы, мигматиты, тоналито-гнейсы, гранодиорито-гнейсы, амфиболиты	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
48	49 50	Перидотиты, пироксениты <b>Ятулий</b> Риолиты, дациты, андезито-дациты, туфы / диабазы, туфы, туфобрекчи Аркозовые песчаники, кварциты / известняки, доломиты / алеволитовые сланцы, филлиты	Совоярвинская (sv), хирвиноволовская (hr), колдаскойская (kl), яльмозерская (jl), трехостровская (tr) свиты Ниваярвинская (nv), кукасозерская (kuk), куотъярвинская (kv), умбинская (um), песцовая (pc), евстирвеевская (ev) свиты	110		Биотитовые, амфибол- и пироксен-биотитовые гнейсы, мигматиты, тоналито-гнейсы, гранодиорито-гнейсы, амфиболиты	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
51 52 53	54	Аркозовые песчаники, кварциты / известняки, доломиты / алеволитовые сланцы, филлиты Диабазы, базальтовые, андезитовые порфириты, туфы, щелочные базальты	Совоярвинская (sv), хирвиноволовская (hr), колдаскойская (kl), яльмозерская (jl), трехостровская (tr) свиты Ниваярвинская (nv), кукасозерская (kuk), куотъярвинская (kv), умбинская (um), песцовая (pc), евстирвеевская (ev) свиты	110		Биотитовые, амфибол- и пироксен-биотитовые гнейсы, мигматиты, тоналито-гнейсы, гранодиорито-гнейсы, амфиболиты	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
55 56	57 58	Кварциты, аркозовые песчаники, сланцы / известняки, доломиты, карбонатные сланцы <b>Сариолий</b> Пикритовые, диабазовые порфириты, туфы / риолиты, дациты, туфы Конгломераты, полимиктовые, аркозовые песчаники, кварциты, сланцы	Панарчинская (pn), ахмалахтинская (ah), полисарская (pl), сейдоренская (sd) свиты, устьпонойская (us) серия	110		Биотитовые, амфибол- и пироксен-биотитовые гнейсы, мигматиты, тоналито-гнейсы, гранодиорито-гнейсы, амфиболиты	Выхуртская (vh) свита / нерасчлененные Червучская свита (cv) / (vntc) свиты Вороньинский (VorC), Варзинский (VarC), Лактинский (LabC) Териберский (ТрС), Чудьярский (ЧдС) Лицинский (LicC), Коломозерский (KolC), Устьпонойский (UstC) Высокоземельская (vz), корватундровская (krv), иригонская (ir) свиты Алларченский (AlarC) / Каскамский (KasC) Левжинская (Lv), безымянная (bz), арварченская (ar), вороньтундровская (vr) свиты / левжинская толща (lv) комплекс Коловайская (kv), песчанозерская (psc), кинемурская (kn), кислогубская (ks), лавозерская свиты Центральнопонойский (CpC), Мурманский (MurC), Терский (TrC), Туломский (TulC), Ингозерский (IngC) / Лумбовский (LumC), Веже-тундровский (VerC), Каньтъяар (KanM)
59							



#### 2.1.4. Почвенный покров

Почвенный покров территории формируется под влиянием факторов почвообразования: климатических условий и рельефа, что определяет зональность распределения разных типов почв. Основу почвенного покрова территории Мурманской области составляют иллювиально-железистые подзолы, занимающие около 40 % площади суши, и торфяные почвы разного генезиса – более 25 % [Атлас Мурманской области..., 1971].

На обширной территории региона преобладают Al-Fe-гумусовые подзолы, сформировавшиеся на песчаных породах разного происхождения [Переверзев, 1987; 2011]. Исследования зональных особенностей гумусообразования в подзолах Мурманской области показали, что при возрастании суровости климатических условий от почв северо-таежной подзоны к подзоне южной тундры, приводит к заметному увеличению гумусированности минерального горизонта почв и возрастанию в составе гумуса соединений азота. Также возрастает уровень накопления растительных остатков на поверхности почвы в виде оторфованного органогенного горизонта. Широкое распространение имеют торфяные почвы разного генезиса. По основным показателям (физическое состояние, зольный состав, физико-химические свойства, состав органического вещества) они подразделяются на торфяные эвтрофные (низинных болот) и торфяные олиготрофные (верховых болот). Почвы переходных (мезотрофных) болот по большинству показателей близки к почвам низинных болот [Переверзев, 2011].

#### 2.1.5. Горнопромышленный комплекс и другие источники антропогенного влияния

Мурманская область – промышленно развитый регион АЗРФ. В регионе известно большое количество месторождений и рудопроявлений минеральных ресурсов. К наиболее крупным предприятиям области относятся:

- «Апатит» (Апатиты, Кировск) — производство апатитового концентрата
- «Кандалакшский алюминиевый завод» (Кандалакша) — производство первичного алюминия
- «Кольская горно-металлургическая компания» (Мончегорск, Заполярный, Никель) — производство никеля, рафинированной меди, серной кислоты
- «Оленегорский ГОК» (Оленегорск) — производство железорудного сырья
- Ковдорский горно-обогатительный комбинат — производство апатитового, бадделеитового и железорудного концентратов



Основными загрязнителями региона являются тяжелые металлы, нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды (в частности, бензапирен), а также летучие компоненты –  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$  [Даувальтер и др., 2015], что связано с активным развитием горнодобывающей отрасли и городской инфраструктуры. Были выявлены как локальный процесс загрязнения природных водных объектов территории соединениями тяжелых металлов [Моисеенко, 1996; Даувальтер, 2012; Dauvalter and Kashulin, 2018], так и глобальное загрязнение северного полушария Pb, Cd, Sb, Hg [Pacyna and Pacyna, 2001; Vinogradova et al., 2017].

## **2.1.6. Описание природных условий и характеристика изученных городских озер Кольского полуострова**

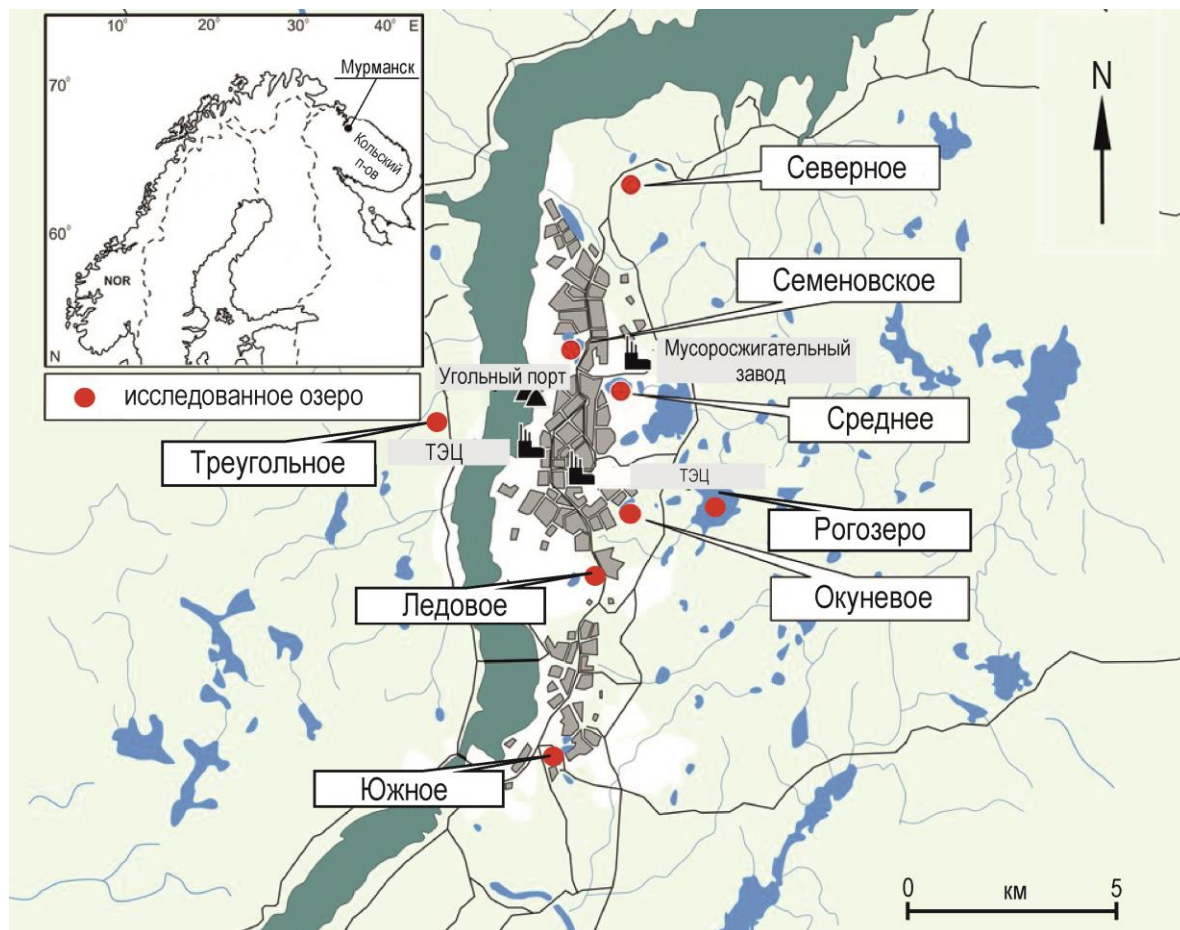
### **2.1.6.1. Озера г. Мурманска**

Мурманск является самой большой городской агломерацией в мире, находящейся за Полярным кругом. Город расположен на границе лесной и тундровой зон. Среди жилых зон Мурманска располагаются участки с естественной растительностью: березовые криволесья кустарничково-зеленомошные, в которых преобладает береза Черепанова (*Betula czerepanovii Orlova*). На склонах сопки встречаются заболоченные участки [Другова, 2017], а рядом с городской застройкой отмечается антропогенная луговая растительность, среди деревьев доминирует ива (*Salix L.*) [Александрова и др., 2020].

Согласно ежегодному сбору данных о состоянии окружающей среды Мурманской области [Ежегодные доклады о состоянии..., 2020], основными источниками загрязнения территории города являются предприятия энергетического комплекса (рисунок 8). В первую очередь, это ПАО «Мурманская ТЭЦ», которая работает с 1930-х годов. С 1960-х электростанция использует мазут в качестве основного топлива, при сжигании которого образуется летучая зола, обогащенная Ni и V, так как оба этих металла являются примесями нефти и продуктов ее переработки [Геллер, 1965; Саэт и др., 1990]. Значительный вклад в загрязнение окружающей среды Мурманска и его озер также вносит деятельность АО «Мурманский морской торговый порт», которое осуществляет погрузку и выгрузку угля, и завода по переработке твердых бытовых отходов [Slukovskii et al., 2020].

В работе было изучено 8 малых озер, расположенных в разных частях города: Северное, Семеновское, Среднее, Окунево, Ледовое, Южное, Треугольное, Рогозеро (рисунок 8). Озера Северное, Треугольное и Южное не имели официальных наименований, поэтому им были даны названия в ходе экспедиционных исследований по месту расположения водоемов относительно

границ города (Северное и Южное) или по форме котловины озера (Треугольное). Все объекты активно используются населением в рекреационных целях. Их морфометрические параметры представлены в таблице 3.



**Рисунок 8** – Схема расположения изученных озер г. Мурманска [Slukovskii et al., 2020]

**Таблица 3** – Основные морфометрические показатели изученных озер г. Мурманска  
[Slukovskii et al., 2020]

Озеро	Широта; долгота	Площадь озера, км <sup>2</sup>	Длина береговой линии, м	Глубина, м		Описание ландшафта
				макс.	ср.	
Северное	69°01'58.58"N; 33°07'05.76" E	0,009	520	3,9	1,8	Озеро находится на северной окраине города, окружено лесом, берега высокие, восточный берег скалистый. Вдоль западного берега водоема проходит автомобильная дорога, южный и северный берега заболочены и замусорены.
Семеновское	68°59'28.35"N; 33°05'23.95" E	0,213	3200	11,3	2,4	Озеро расположено в центральной части г. Мурманска, берега низкие скалистые. Водоем плотно окружен автомобильными дорогами и жилой застройкой, берега замусорены.
Среднее	68°58'51.52"N; 33°07'16.71" E	0,248	1990	23,5	7,7	Озеро находится в центральной части города, берега водоема песчаные, местами - скалистые. На водосборе озера расположены жилая застройка, гаражные кооперативы, автомобильные дороги и АЗС.
Окунево	68°57'00.39"N; 33°07'36.57" E	0,048	1270	5,6	2,3	Озеро расположено в центральной части города, правый и левый берега высокие и скалистые, южный и северный берега – низкие, валунно-илистые. По всему периметру водоем окружен лесом. На водосборной площади находятся жилая и административная застройка.
Ледовое	68°55'58.81"N; 33°06'21.1" E	0,040	780	15,7	7,8	Озеро находится в центральной части города, берега низкие песчано-илистые. На водосборной площади озера расположены жилая застройка, автомобильные дороги, автостоянки, АЗС, гаражные кооперативы и карьер.
Южное	68°53'01.6"N; 33°04'40.12" E	0,053	1130	11,3	3,1	Озеро расположено в южной части г. Мурманска, берега озера песчано-каменные, крутые, частично огражденные бетонным забором. Водоем вплотную окружен гаражной застройкой.
Треугольное	68°58'02.27"N; 33°00'08.59" E	0,100	550	8,6	5,6	Расположено в Первомайском районе г. Мурманска на западном берегу Кольского залива, берега водоема низкие: в северной и восточной части озера – заболоченные, в западной и южной – скалистые. Прямых источников загрязнения рядом с оз. Треугольным нет.
Рогозеро	68°56'54.87"N; 33°11'43.32" E	1,55	5500	49,6	17,9	Озеро в северо-восточной части Мурманска, берега низкие, окружено лесом. Прямых источников загрязнения рядом с оз. Рогозером нет.

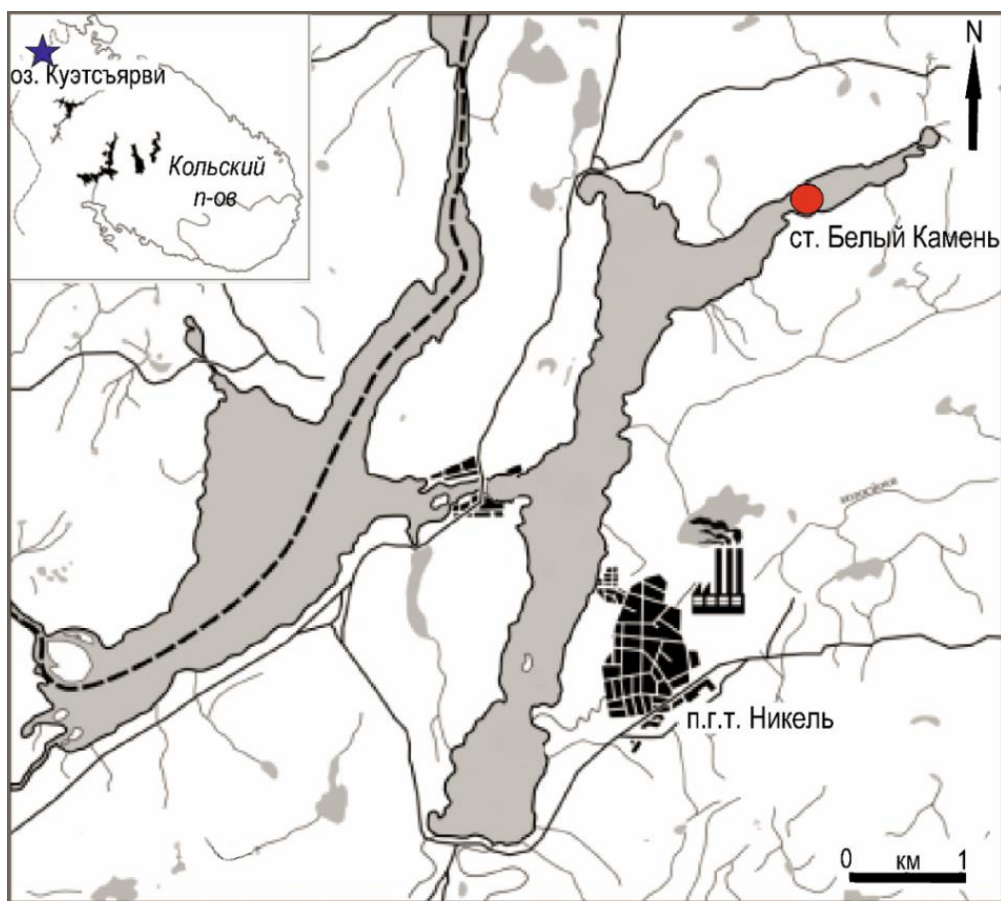
Для городских озер Мурманска рН водной толщи в 2018 – 2020 гг. находился в пределах от 6,09 до 9,34. Максимальное значение отмечено в оз. Ледовое, в которое поступают воды из сильно загрязненного ручья Варничного [Слуковский и др., 2023]. Медианное значение рН вод для фоновых озер Кольского полуострова находится на границе между слабокислым и нейтральным – 6,5 [Кашулин и др., 2010].

Воды всех исследованных озер г. Мурманска относятся к ультрапресным – пресным. Минерализация озер Северного (312,4 мг/л), Семеновского (71,2 мг/л), Среднего (140,6 мг/л), Окуневого (60,0 мг/л), Ледового (527,1 мг/л), Южного (373,9 мг/л), которые расположены в черте города (рисунок 8) и подвергаются интенсивному антропогенному воздействию, превышает среднее значение (20 мг/л), зафиксированное в озерах ненарушенных территорий северо-восточной части Мурманской области [Кашулин и др., 2010]. Минерализация вод озер Треугольного и Рогозера, находящихся на некотором удалении от городской застройки, составляет 19,3 и 17,9 мг/л соответственно.

Средняя скорость седиментации в малых озерах Северной Фенноскандии и Мурманской области варьирует от 0,3 до 1,25 мм в год [Rognerud, 2000; Даувальтер, 2012; Даувальтер и др., 2015]. Следовательно, слои колонок донных отложений ниже 30 – 35 см в данных озерах можно отнести к условно-фоновым, сформировавшимся в доиндустриальный период развития региона. Верхние 20 – 25 см осадков накапливались в исследованных водных объектах уже под влиянием техногенных факторов и озерах Северном, Семеновском, Среднем, Ледовом и Окуневом значительно обогащены (в 10 – 30 раз) Cd, Pb, Sb, Zn, Cu, V и Ni по сравнению с фоновыми значениями [Guzeva et al., 2021]. Кроме того, в отложениях оз. Ледового выявлен высокий уровень загрязнения нефтяными углеводородами [Guzeva et al., 2020].

#### **2.1.6.2. Озеро Куэтсъярви (пгт. Никель)**

Озеро Куэтсъярви расположено в крайней северо-западной части Мурманской области (69°25'51"N; 30°09'54"E) на высоте 21,4 м н. у. м., является частью озерно-речной системы пограничной р. Пасвик, с которой соединяется небольшой протокой (рисунок 9). Морфометрические характеристики: площадь озера – 17,0 км<sup>2</sup>, максимальная длина – 11,6 км, наибольшая ширина – 2,8 км, максимальная глубина – 37 м. Берега озера высокие, покрытые горными и техногенными пустошами, частично поросшие смешанными лесами. Хвойные леса в значительной степени деградированы [Зубова и др., 2019].



**Рисунок 9** – Схема расположения оз. Кузтсьярви и станции отбора проб «Белый камень»  
[Зубова и др., 2019]

Согласно долгосрочным наблюдениям, проводимым Институтом проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН [Сандимиров, 2012; Зубова и др., 2019], воды оз. Кузтсьярви относятся к нейтральным (рН 6,86 – 7,48), минерализация достигает 80 мг/л. Среди ионов в воде преобладают  $\text{SO}_4^{2-}$  (59% анионного состава) и  $\text{Ca}^{2+}$  (56% от катионного состава). В наиболее глубоководной части озера находится мониторинговая станция «Белый камень» (рисунок 9), где сотрудниками ИППЭС КНЦ РАН регулярно проводятся гидрохимические, геохимические и гидробиологические исследования.

Главным источником техногенного воздействия на озеро являлся промышленный комплекс горно-металлургического комбината «Печенганикель», основанный в 1930-х годах и расположенный на берегу озера. Устаревший с точки зрения технологических и экологических стандартов плавильный цех по переработке медно-никелевого концентрата был закрыт в декабре 2020 года. В настоящее время в оз. Кузтсьярви также поступают коммунально-бытовые стоки пгт.

Никель. По качеству вод озеро является одним из самых загрязненных на Севере Европы, основные загрязняющие элементы – Ni и Cu [Кашулин и др., 2009].

Донные отложения оз. Куэтсьярви представлены тонкодисперсными илами с небольшой долей песка: 60 – 80% частиц составляет пелитовая фракция (<0,01 мм) [Даувальтер, 2004]. Значение ППП (потери веса при прокаливании, масс. %) в поверхностном слое достигает 20%. Доминирующими загрязнителями отложений являются Ni, Cu, Zn и Co, а также сопутствующие халькофильные элементы – Pb, As, Cd и Hg. Наиболее обогащены тяжелыми металлами верхние слои (0 – 10 см) отложений [Зубова и др., 2019].

### **2.1.7. Описание природных условий и характеристика озер условно-фоновых территорий Кольского полуострова (прилегающие территории г. Мурманска, п. Териберка, п-ова Средний и Рыбачий)**

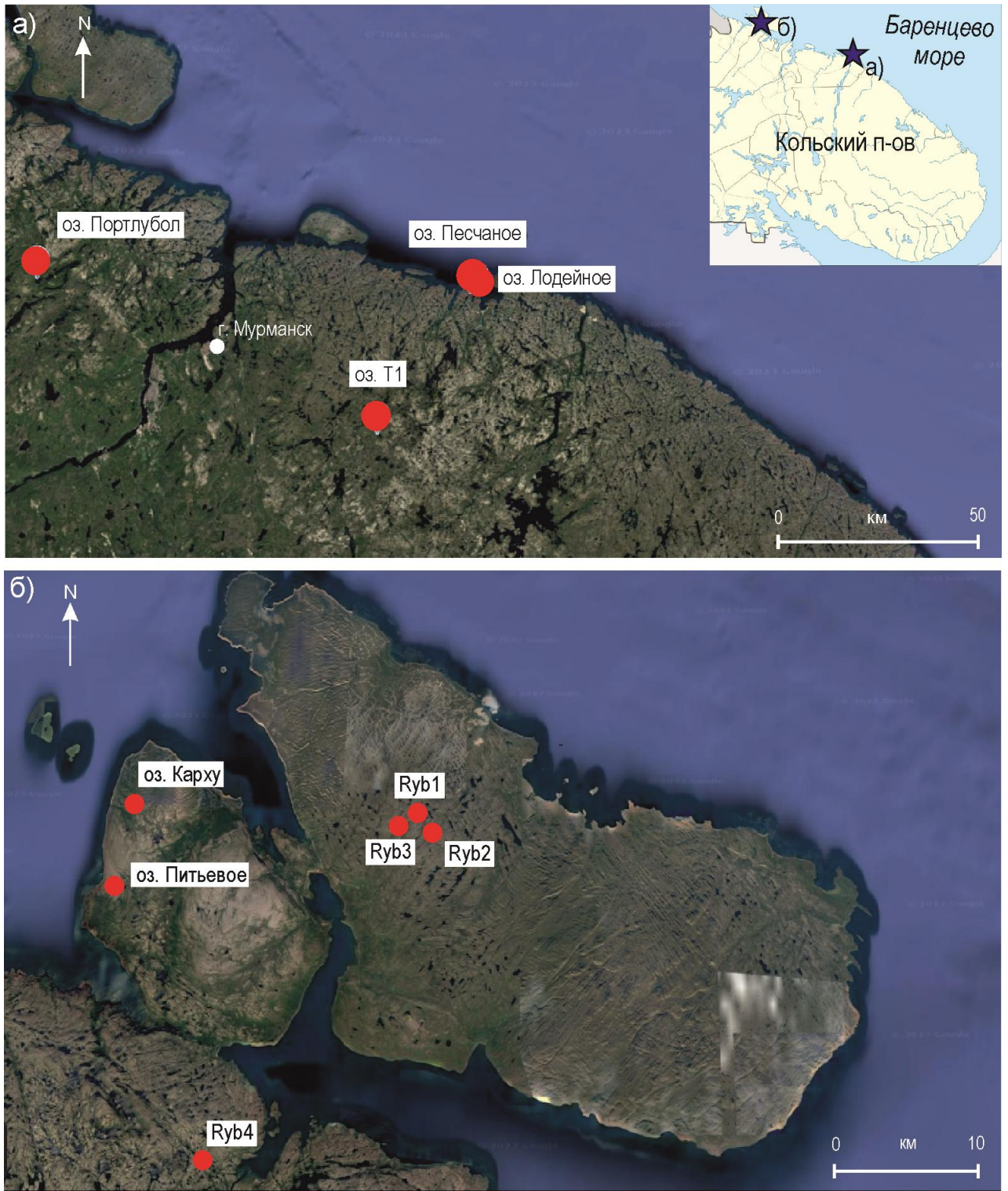
В условно-фоновых районах, где нет прямого влияния городской инфраструктуры и крупных промышленных объектов региона, были исследованы 10 озер. Выбор объектов осуществлялся таким образом, чтобы исходя из логистических возможностей, охватить разные типы ландшафта и растительности (рисунок 10).

Два изученных озера расположены на прилегающей территории г. Мурманска: оз. Портлубол – в 40 км на запад от города в зоне лесотундры, оз. Т1 – в 50 км на восток на границе лесотундры и тундры.

В северной части Кольского полуострова, где начинает преобладать тундровая мохово-лишайниковая растительность, изучены 7 озер. Два малых озера находятся в окрестностях п. Териберка (оз. Лодейное и оз. Песчаное). Еще пять исследованных озер расположены в районе полуостровов Среднего и Рыбачьего: одно на материковой части, четыре – непосредственно на полуостровах.

Все упомянутые озера ультрапресные, минерализация не превышает характерных фоновых значений порядка 20 – 30 мг/л. Исключение составляет оз. Лодейное, минерализация в нем выше и достигает 153 мг/л. рН водной толщи всех озер варьирует от 6,0 до 7,8. Координаты, морфометрические характеристики и описание природных условий водных объектов представлены в таблице 4.





**Рисунок 10** – Схема расположения озер в условно-фоновых районах Кольского полуострова: а) – прилегающие территории г. Мурманска, п. Терiberка; б) – полуострова Средний и Рыбачий

**Таблица 4 – Координаты и морфометрические характеристики исследованных озер условно-фоновых территорий Кольского полуострова**

Озеро	Широта; долгота	Максимальная глубина, м	Площадь зеркала, км <sup>2</sup>	Описание ландшафта
Портлубол	69°11'49.81"N; 32°18'26.74" E	20	2	Берега низкие, покрыты лесотундровой растительностью с зарослями березы. В прибрежной зоне дно каменистое.
T1	68°52'44.09"N; 34°30'27.55" E	1,7	0,14	Берега скалистые, преобладает мохово-лишайниковая растительность с морошкой и редкими кустами березы.
Лодейное	69°11'43.11"N; 35°06'50.46" E	0,5	0,12	Озеро мелкое по всей площади, берега заболочены и покрыты зарослями осоки и злаковых. В воде произрастает большое количество высшей водной растительности.
Песчаное	69°11'54.34"N; 35°04'33.21" E	2,2	0,04	Берега озера низкие, покрыты мохово-лишайниковой растительностью с обильными зарослями кустов березы.
Ryb1	69°46'02.54"N; 32°16'06.52" E	1,0	0,02	Озеро мелкое, берега скалистые низкие, покрыты мохово-лишайниковой растительностью. Дно у берегов покрыто крупными валунами, ближе к центральной части появляются илстые отложения.
Ryb2	69°45'52.82"N; 32°17'37.64" E	1,2	0,03	Озеро мелкое, берега скалистые низкие, покрыты тундровой мохово-лишайниковой растительностью. Дно у берегов покрыто крупными валунами, ближе к центральной части появляются илстые отложения.
Ryb3	69°45'33.60"N; 32°12'59.31" E	1,0	0,09	Озеро мелкое, берега скалистые низкие, местами заболочены, покрыты тундровой мохово-лишайниковой растительностью. Отложения у берега и в центральной части представлены песчано-илстыми отложениями.
Ryb4	69°33'52.05"N; 31°56'25.45" E	20,0	0,09	Озеро глубокое, берега высокие, скалистые. Растительность по берегам представлена мохово-лишайниковым покровом с зарослями кустарников березы.
Карху	69°43'52.69"N; 31°44'19.86" E	2,0	0,06	Озеро с низкими берегам, покрытыми мохово-лишайниковой растительностью и редкими кустарниками березы.
Питьевое	69°46'11.24"N; 31°45'27.01" E	3,3	0,09	Озеро с низкими болотистыми берегам, покрытыми мохово-лишайниковой растительностью и редкими кустарниками березы.

## 2.2. Полярный Урал и прилегающая часть ямальской тундры

### 2.2.1. Физико-географическое описание территории

Полярный Урал – самая северная часть горной системы Урал, которая протягивается на 380 км в юго-западном направлении от горы Константинов Камень до верховьев р. Хулга [Большая Российская энциклопедия..., 2023]. Наивысшая точка – г. Пайер, 1499 м. Полярный Урал является естественной границей двух административных районов: республики Коми и Ямало-Ненецкого



автономного округа. В северной части горной системы развиты расчлененные долинами среднегорные (высотой до 1000 м) массивы и хребты с платообразными и куполовидными вершинами [Кеммерих, 1966]. В результате последнего карово-долинного оледенения склоны многих хребтов изъедены карами и цирками, в глубине которых залегают живописные глубокие озера, ледники и снежники. Реки относятся к бассейнам Печоры (Уса, Харута и др.), Оби (Щучья, Ханмей, Собь, Хулга и др.) и Байдарацкой губы (Кара и др.). В горах насчитывается свыше 3000 озёр, большая часть которых имеет тектонико-ледниковое происхождение, крупнейшим является оз. Большое Щучье [Богданов и др., 2004]. К восточной стороне горной системы прилегают тундры южной части п-ова Ямал, характеризующиеся высокой степенью заозеренности. Озера образуются за счет развития термокарстовых процессов.

### **2.2.2. Климатические условия**

Климат Полярного Урала суровый. Зима продолжительная (с октября по апрель), с частыми сильными метелями и ветрами. Средняя температура января  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Лето короткое и холодное, средняя температура июля  $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В пределах гор повсеместно развития вечная мерзлота. В то же время, хребет Полярного Урала является естественной орографической границей для теплых воздушных масс, движущихся с Атлантики. Данный факт предопределяет отличие климата тундры на западе и востоке от горной системы. Эта разница отражается на характере распространения вечной мерзлоты – на западе от Урала южная граница вечной мерзлоты на геокриологических картах проведена примерно по широте Полярного круга, а на востоке от Урала в Западной Сибири она резко смещается примерно на 500 км к югу [Демидов и др., 2022]. По данным открытого архива метеоданных метеостанции г. Салехард [Булыгина, 2008] на протяжении последних 140 лет наблюдается рост температуры воздуха и количества осадков. В настоящее время среднегодовая температура составляет около  $-4.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а годовая сумма осадков – около 500 мм, тогда как в начале метеонаблюдений эти величины составляли  $-8.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 180 мм соответственно [Demidov et al., 2022].

### **2.2.3. Геолого-геоморфологическое строение**

Как и вся остальная часть Уральских гор, Полярный Урал, в основном, сформировался в эпоху Герцинской складчатости 250 – 300 млн. лет назад. С тех пор область покоится на прочном фундаменте Евразийской плиты и не испытывала значительных поднятий. Для всего Урала характерны продольные (меридиональные) межгорные депрессии, образованные как в результате

тектонической деятельности, так и избирательной денудации [Макунина, 1974]. Главные водораздельные хребты Урала сложены преимущественно протерозойскими и нижнепалеозойскими сильно метаморфизованными сланцами и кварцитами, местами прорванными интрузиями (рисунок 11). Восточную часть Урала составляют метаморфизованные породы нижнего и среднего палеозоя с интрузиями разнообразного состава. Западная часть представлена широко распространенными осадочными породами нижнего, среднего и верхнего палеозоя, среди которых преобладают карбонатные породы. Изверженных пород в этой части Урала почти нет [Макунина, 1974]. Современный горный рельеф Урала образовался в основном в результате тектонических движений неоген-четвертичного времени, которые в наибольшей степени оказали влияние на самые возвышенные участки – Полярный и Приполярный Урал [Большаков и Бердюгин, 2019]. Хребты Центрально-горной провинции Полярного Урала сложены в основном верхнепалеозойскими метаморфическими породами.

Особенности нынешнего рельефа Урала обусловлены четвертичным оледенением. Его основная роль заключалась в широкомасштабном распространении продуктов мерзлотного выветривания горных пород – крупнообломочного элювия [Макунина, 1974]. Щебенистые грунты и глыбовые каменные россыпи встречаются на Урале почти всюду. С широким развитием каменных покровных образований связаны многие своеобразные черты современных ландшафтов во всех областях Уральской горной страны [Большаков и Бердюгин, 2019].

Верхняя часть разреза ямальской тундры на восток от Полярного Урала характеризуется пологоувалистым рельефом, образованным моренным материалом: мерзлыми песками и суглинками с большим количеством обломков скальных грунтов. Значительное распространение здесь имеют также мерзлые бугристые торфяники. Развитие термокарстового процесса обуславливает высокую заозеренность территории [Геокриология СССР, 1989].

#### **2.2.4. Почвенный покров**

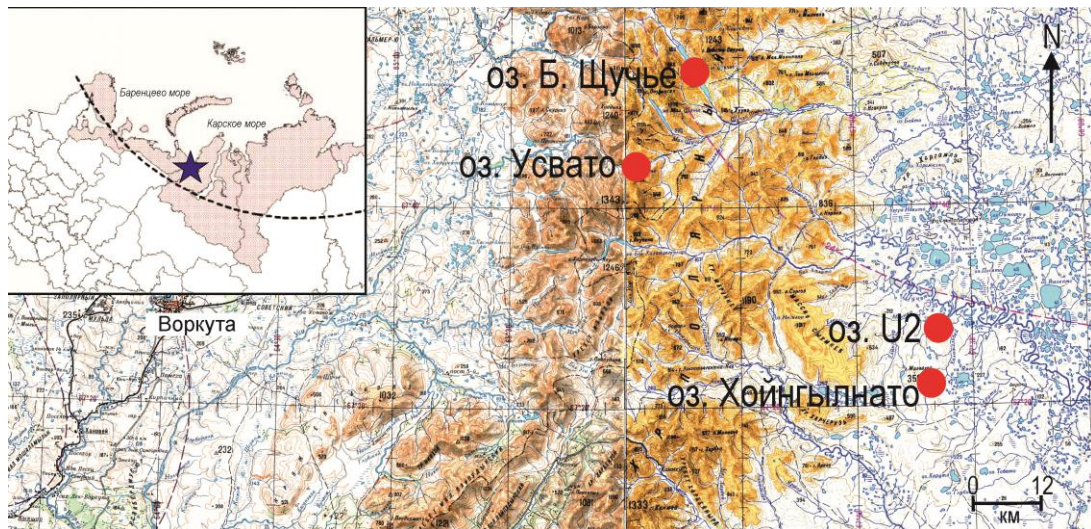
Равнинные тундровые ландшафты переходят с высотой в горно-тундровые с мохово-лишайниковой растительностью. На склонах южной части Полярного Урала (до высоты 300 – 400 м) встречаются лесотундровые ландшафты, главным образом, лиственничное редколесье [Большая Российская энциклопедия..., 2023]. Почвенный покров развит слабо и представлен преимущественно тундровыми грубогумусовыми почвами, где развиты криогенные явления. Также распространены тундровые глеевые и болотные почвы.

В прилегающей к восточным склонам Полярного Урала части ямальской тундры наличие многолетней мерзлоты и криогенные процессы определяют мозаичность и комплексность почвенного покрова. Низкие температуры, а также заболачивание оказывают существенное влияние на почвы, в результате чего оглеение и оподзоливание являются одними из ведущих факторов почвообразования. В тундре почвы представлены преимущественно глееземами, криоземами, торфяно-глееземами, подбурами [Колесников и др., 2022].

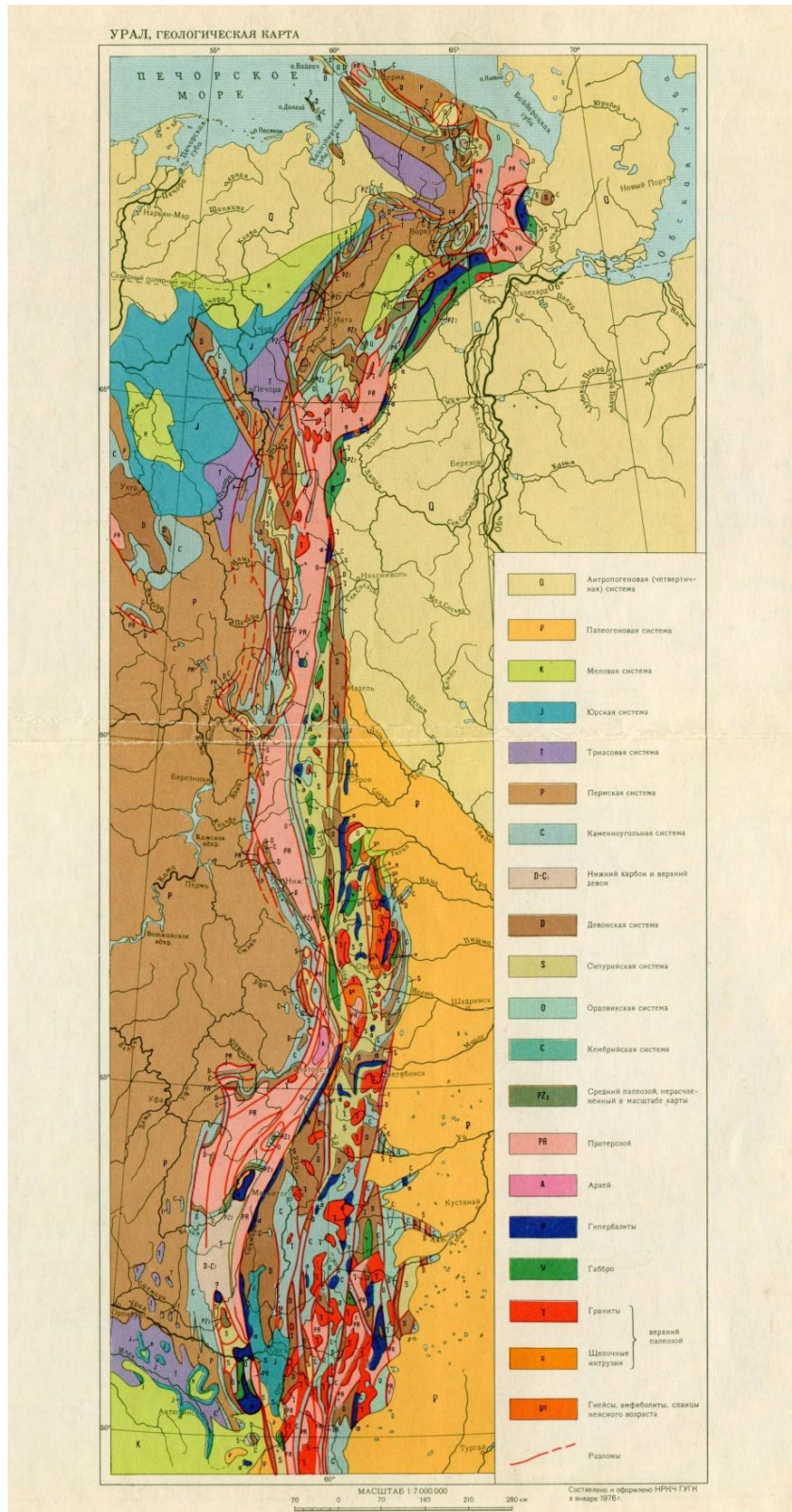
### 2.2.5. Описание изученных озер

В работе были изучены два горных озера Полярного Урала, а также два тундровых озера южной части п-ова Ямал (рисунок 12). Координаты, морфометрические характеристики и описания природных условий водных объектов представлены в таблице 5.

Котловины горных озер (Большое Щучье и Усвато) имеют тектоническое происхождение. Берега их образованы очень крутыми скалистыми склонами. Экосистема оз. Большого Щучьего характеризуется бедным составом макрофитов [Богданов и др., 2004]. Озера ямальской тундры имеют термокарстовое происхождение, берега покрыты мохово-лишайниковой растительностью. Площадь их зеркала не превышает 1 км<sup>2</sup>. В зимнее время мелкие озера (Усвато, U2 и Хойнгылнато) промерзают практически до дна, толщина льда достигает 1,5 м [Демидов и др., 2022]. При отборе проб в 3 – 5 точках по трансекте через всю длину озер глубины не превышали 2 м.



**Рисунок 12** – Схема расположения изученных озер Полярного Урала и прилегающей части ямальской тундры



**Рисунок 11**– Геологическая карта Урала [Геологическая карта Урала ... 1976]. Карта составлена и оформлена НРКЧ ГУГК в январе 1976 года. Масштаб 1:7000000



**Таблица 5** – Координаты и морфометрические характеристики исследованных озер Полярного Урала и прилегающей части ямальской тундры

Озеро	Широта; долгота	Площадь зеркала, км <sup>2</sup>	Глубина отбора проб донных отложений, м	Описание ландшафта
Усвато	67°44'02.58"N; 66°01'16.47" E	0,98	1,6 – 2,0	Котловина озера находится в тектонической впадине, берега высокие скалистые, растительность скудная, представленная отдельными мохово-лишайниковыми кочками.
Большое Щучье	67°52'53.7"N; 66°19'19.18" E	11,74	140 – 150	Котловина озера вытянута, находится в тектонической впадине, берега высокие скалистые.
U2	67°28'03.41"N; 67°21'53.36" E	0,18	1,5 – 2	Термокарстовое тундровое озеро, берега низкие, преобладает мохово-лишайниковая растительность с единичными лиственницами в 50 – 100 м от берега.
Хойнгылнато	67°22'36.36"N; 67°18'48.75" E	1,02	1,8 – 2	Термокарстовое тундровое озеро, берега низкие зоболоченные, преобладает мохово-лишайниковая-осоковая растительность с зарослями карликовой березы и ивы. В прибрежной части дно щебнистое с большим количеством фрагментов темно-коричневого торфа, смываемого с берегов.

По данным экспедиционных работ [Демидов и др., 2022], воды исследованных озер ультрапресные (минерализация не более 20 мг/л), рН сдвинут в стороны кислых значений и варьирует от 6,1 до 6,5. Воды горных озер Полярного Урала относятся к гидрокарбонатному классу, сильно обеднены органическим веществом [Богданов и др., 2004]. В исследованных озерах ямальской тундры, напротив, вода имеет коричневый цвет из-за высокого содержания гумусового вещества [Демидов и др., 2022], что характерно для термокарстовых озер особенно в зимнее время, когда они промерзают практически до дна и гумусовые кислоты концентрируются в остатках воды [Томирдиаро, 1972].

## 2.3. Дельта р. Лены

### 2.3.1. Физико-географическое описание территории

Дельта р. Лены находится на севере Якутии и является крупнейшей арктической дельтой. В западной ее части сосредоточено большое количество остров, тогда как для восточной половины характерно наличие значительных протоков. Самая крупная протока – Трофимовская, вторая по

величине и водности – Быковская, далее идут Оленёкская и Туматская протоки [Большаинов и др., 2013].

К настоящему моменту на островах дельты насчитывается около шестидесяти тысяч озёр различных форм и размеров [Are and Reimnitz, 2000]. Площадь водного зеркала большинства водных объектов не превышает 1 км<sup>2</sup>. Основными типами озёр являются глубокие термокарстовые, полигональные и старичные озёра [Morgenstern et al., 2008]. На формирование гидрохимического состава озёр на данной территории влияют термокарстовые процессы и затопление низменных озёр водами р. Лены во время паводка.

### **2.3.2. Климатические условия**

Дельта р. Лены расположена в области с арктическим приморским климатом. По данным метеостанции Тикси (71°380 с. ш.; 128°520 в. д.) среднегодовая температура воздуха составляет – 13 °С, среднеянварская температура –32 °С, среднеиюльская температура 6,5 °С, годовое количество осадков 190 мм.

### **2.3.3. Геолого-геоморфологическое строение**

Согласно данным Государственной геологической карты [ФГБУ ВСЕГЕИ..., 2014], выходы дочетвертичных пород представлены эрозионными останцами (о-ва Столб, Америка-Хая и Сардах) в центральной части дельты. Остров Сардах сложен Миоцен-Плиоценовыми отложениями. Предполагается, что кристаллический фундамент в пределах останца залегает на небольшой глубине (около 100 м) [Григорьев, 1993]. Вопросы происхождения и эволюции дельты р. Лены изложены в работе Д.Ю. Большаинова [Большаинов и др., 2013].

На данной территории широко распространены ордовикские-нижне-каменноугольные терригенно-карбонатных отложений, мощностью до 2000 м, которые подстилают толщу четвертичных отложений.

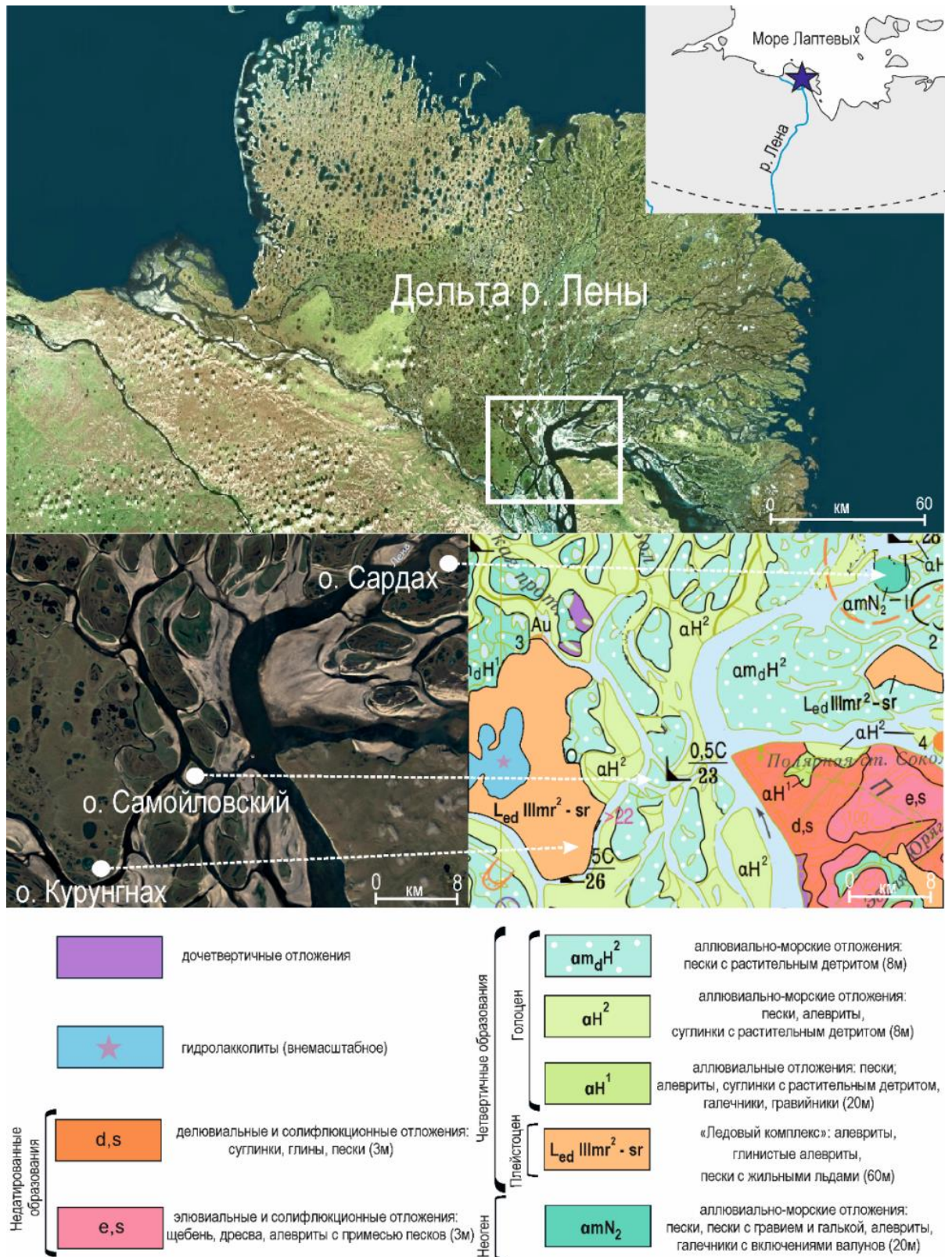
В пределах дельты р. Лены выделяется три геоморфологических уровня [Григорьев, 1993] (рисунок 13), характеризующихся разным режимом затопления речными водами, возрастом и типом отложений [Schwamborn et al., 2002]. Первый уровень (1 – 12 м н. у. м.) сложен голоценовыми песчаными отложениями с большим количеством плохо разложившихся растительных остатков. Второй уровень (20 – 30 м н. у. м.) характеризуется крупнозернистыми песчаными отложениями, которые сформировались в позднем Плейстоцене – Голоцене [Wagner et al., 2007]. Наиболее высокий уровень (30 – 55 м н. у. м.) образовался в позднем Плейстоцене и

представлен высокольдистыми песчаными отложениями «ледового комплекса» [Strauss et al., 2012].

Данная территория находится в зоне сплошного развития многолетней мерзлоты мощностью до 500 – 600 м. Под реками и протоками развиты талики.

#### **2.3.4. Почвенный покров**

К основным почвообразующим факторам на территории дельты относятся накопление большого количества органического вещества, оглеение, циклы промерзания и оттаивания, криотурбация, образование бугров пучения, морозобойное трещинообразование и солифлюкция [Antcibor et al., 2014]. Мощность сезонно-талого слоя достигает 30 – 50 см [Romanovskii and Hubberten, 2001]. Согласно имеющимся исследованиям на трех геоморфологических уровнях дельты [Antcibor et al., 2014; Polyakov and Abakumov, 2021], почвы на всех точках отбора проб были отнесены к криоземам.



**Рисунок 13** – Карта четвертичных отложений исследованного участка дельты р. Лены [ФГБУ ВСЕГЕИ Государственная геологическая карта..., 2014]



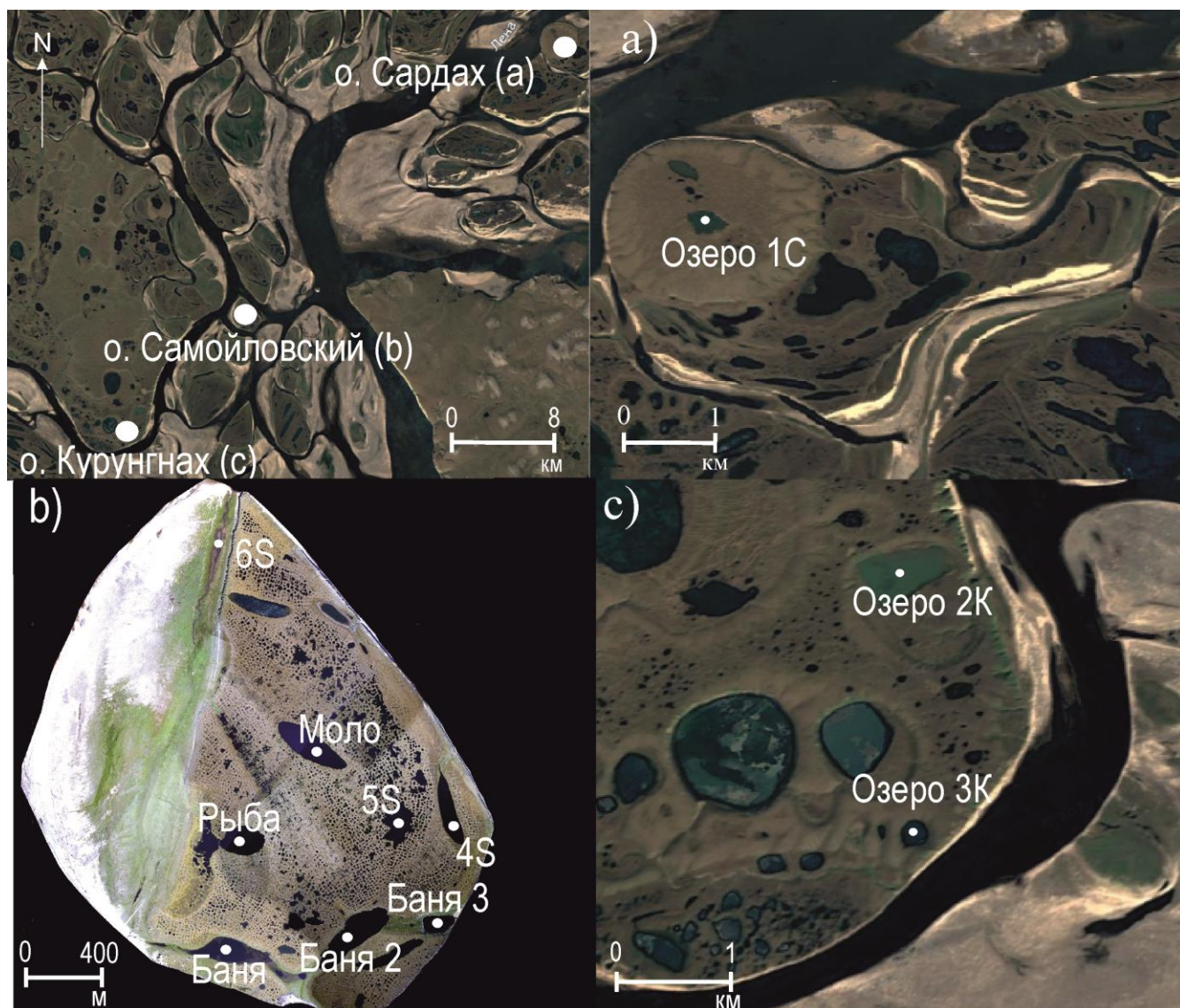
### 2.3.5. Описание изученных озер

В данной работе рассматриваются водные объекты, расположенные на трех островах: о. Сардах (эрозионный останец), о. Самойловский (1-й геоморфологический уровень), о. Курунгнах (3-й геоморфологический уровень) (рисунок 14), таблица 6. При этом исследовались все основные типы озер дельты: глубокие термокарстовые, полигональные, старичные, пойменные. Всего было изучено 11 малых озер, характеризующихся разным происхождением и режимом затопления речными водами (рисунок 14, таблица 6). В работе сохранены принятые российскими и зарубежными исследователями дельты р. Лены названия озер Баня (Banya) 1 – 3, Моло (Molo) и Рыба (Fish). Остальным озерам были присвоены номера и шифры, обозначающие их принадлежность к определенному острову: К – Курунгнах, С – Сардах, S – Самойловский.

По данным предыдущих исследований [Четверова и др., 2013; Chetverova et al., 2017], озера в дельте р. Лены относятся преимущественно к ультрапресным, минерализация вод не превышает 120 мг/л. Значения pH варьируют в пределах 6,7 – 7,7. Для большинства водных объектов характерен гидрокарбонатно-кальциевый или магниевый тип вод.

В гранулометрическом составе донных отложений ранее изученных озер Баня, Баня 2, Баня 3, Моло и Рыба [Wetterich et al., 2007; Четверова и др., 2013; Гузева и Федорова, 2020] преобладающими являются фракции алевритов и глинисто-алевритовых илов с размером частиц 10 – 100 мкм и 1 – 10 мкм соответственно. Фракции песков и глинистых илов составляют несколько процентов.

Дельта р. Лены является отдаленным от потенциальных источников антропогенного воздействия районом АЗРФ. На о. Самойловский расположена научно-исследовательская станция, функционирующая с 1998 г. Результаты анализа содержания тяжелых металлов V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, и Pb в донных отложениях озер острова не выявили сколь значимого влияния станции на водные объекты по данным показателям [Четверова и др., 2013; Гузева и Федорова, 2020; Guzeva et al., 2022].



**Рисунок 14** – Схема расположения изученных озер на трех островах дельты р. Лены: а) о. Сардах  
 б) о. Самойловский с) о. Курунгнах

Таблица 6 – Морфометрические и ландшафто-геоморфологические характеристики исследованных озер дельты р. Лены

Характеристика	Озеро 1С	Озеро 2К	Озеро 3К	Моло	Рыба	4S	5S	Баня 2	Баня 3	Баня	6S
Широта; долгота	72°34'13" N; 127°13'50" E	72°18'31" N; 126°14'42" E	72°17'07" N; 126°12'21" E	72°22'41.17" N; 126°29'44" E	72°22'26" N; 126°29'14" E	72°22'31" N; 126°31'04" E	72°22'29.35" N; 126°30'35.26" E	72°22'12.75" N; 126°30'14" E	72°22'13.45" N; 126°31'01" E	72°22'07.8" N; 126°29'10" E	72°23'12" N; 126°28'51" E
Остров	Сардах	Курунгнах		Самойловский							
ГУ <sup>1</sup>	Останец	3-й		1-й							
Тип ландшафта <sup>2</sup>	Влажная травяно-моховая тундра. Берега заболочены.			Влажная осоково-моховая тундра							Кустарничковая тундра
Тип озера	Термокарстовое						Полигональное	Старичное	Старично-пойменное		Пойменное
Режим затопления <sup>2</sup>	Изолировано от затопления речными водами							Затопляется во время высоких паводков	Регулярно затопляется речными водами		
Мах. глубина	1,5	1,1	6,1	6,2	12,7	4,8	3,1	16,3	6,3	5,2	0,6

Примечание. <sup>1</sup>Геоморфологический уровень по данным [Григорьев, 1993; Schwaborn et al., 2002]; <sup>2</sup>По данным [Chetverova et al., 2017]

## 2.4. Выводы к главе 2

В диссертационной работе исследовались 34 озера трех районов АЗРФ. Объекты расположены севернее полярного круга в пределах 68 – 72° с. ш. Средняя температура самого теплого месяца (июль) в изученных областях варьирует от +6,5 °С (дельта р. Лены) до +14 °С (Кольский полуостров). Территории характеризуются различными мерзлотными условиями: от отсутствия многолетнемерзлых пород, до сплошного их распространения. Наиболее южные из изученных озер (г. Мурманск) находятся на границе зон лесотундры и тундры, остальные водные объекты приурочены к тундровым ландшафтам.

Изученные озера по минерализации соответствуют ультрапресным или пресным водоемам, для вод которых характерны показатели рН от слабокислых до нейтральных. Типы вод относятся к гидрокарбонатным/хлоридным/смешанным классам и натриевой/кальциевой группам.

Районы исследований отличаются по степени антропогенного воздействия на окружающую среду: Полярный Урал и прилегающая часть ямальской тундры, а также дельта р. Лены относятся к потенциально чистым территориям, удаленным от крупных промышленных предприятий, а в пределах Кольского полуострова исследованы озера как условно-фоновых районов, так и урбанизированных территорий. Согласно ранее проведенным исследованиям, отложения озер г. Мурманска характеризуются высоким и даже экстремальным уровнем загрязнения тяжелыми металлами от городской инфраструктуры и объектов энергетического комплекса.

## **Глава 3. Фактический материал работы. Полевые и лабораторные методы исследования, обоснование выбора методики.**

### **3.1. Отбор проб донных отложений и анализ физико-химических параметров**

Для анализа отбирались верхние 10 см донных отложений. Данный слой осадков активно взаимодействует с водной толщей, в нем сосредоточено свежее гумифицирующееся органическое вещество, а с экологической точки зрения он является средой обитания бентосных организмов. Кроме того, проведенные ранее исследования показали, что верхние слои колонок донных отложений городских озер Мурманска в наибольшей степени загрязнены по сравнению с нижними слоями, накопленными в доиндустриальный период [Slukovskii et al., 2020; Guzeva et al., 2021]. В малых озерах дельты р. Лены, п-овов Рыбачий и Средний, в районе п. Терiberка, Полярного Урала и прилегающей части ямальской тундры пробы были взяты с помощью дночерпателей Ван-Вина и Экмана Берджи из каждого озера в 3 – 5 точках. В озерах г. Мурманска и г. Никель, а также оз. Портлубол для отбора использовался гравитационный пробоотборник открытого типа системы Стогхейма. Так как озера в этих районах более крупные и глубокие, отложения отбирались в 3 – 5 точках самых глубоководных частей (зонах стабильной аккумуляции) водных объектов [Даувальтер, 2012]. В озере Б. Щучье пробы также отбирались в наиболее глубоководной части озера. После отбора пробы помещались в пластиковые контейнеры или грипперы и доставлялись в лабораторию, где хранились при температуре +4 °С до последующих лабораторных анализов. Сразу после отбора проб производилось полевое описание грунтов, включавшее цвет, гранулометрический состав, наличие растительных остатков. Всего для исследования ГК были отобраны пробы донных отложений из 34 озер Арктики.

Для анализа форм нахождения тяжелых металлов были отобраны пробы в 5 городских озерах г. Мурманска. Для оценки влияния окислительно-восстановительных условий на подвижность металлов в донных отложениях сразу после отбора проб с помощью портативных приборов Melwakee (США) измеряли физико-химические параметры: рН и Eh.

### **3.2. Отбор проб снега с ледового покрова озера**

Для анализа состава и строения частиц техногенной пыли, поступающей от промышленных объектов города в водоемы г. Мурманска в зимний период был взят снег с ледового покрова оз. Среднего. Пробы отбиралась методом конверта в 5 точках в пластиковый контейнер в объёме 1 дм<sup>3</sup>. После доставки в лабораторию проба талого снега фильтровалась на бумажный фильтр, осадок высушивался, смешивался с эпоксидной смолой и наносился на

стекло. После затвердевания смеси образец был отполирован и покрыт тончайшим слоем углерода для дальнейшего элементного анализа.

### **3.2. Анализ содержания органического вещества в донных отложениях озер**

Для классификации типа донных отложений по содержанию рассеянного органического вещества производился анализ ППП согласно ГОСТ 23740-2016 (потери при прокаливании при 550 °С в течение 5 ч, масс. %) в аналитической лаборатории ИНОЗ РАН – СПб ФИЦ РАН. Предварительно пробы были высушены до воздушно-сухого состояния, измельчены в ступке и из них были удалены крупные растительные остатки. Для каждого озера ППП определялось в 3 – 5 отобранных пробах. Каждый образец анализировался в двукратной повторности. Результат считался верным, если разница между двумя измерениями не превышала 15%, далее рассчитывалось их среднее значение.

Данная характеристика позволяет судить об общей обогащенности донных отложений органическим веществом, дает дополнительную информацию для описания процессов гумификации в озерах, а также необходимо для интерпретации результатов фракционного анализа металлов.

### **3.3. Экстракция гуминовых кислот из проб донных отложений озер**

Для выделения ГК из воздушно-сухих 3 – 5 поверхностных проб отложений, отобранных в каждом озере, методом квартования создавалась интегральная проба. Выделение ГК для последующего анализа их состава и строения производилось методом щелочной экстракции [Swift, 1996]. Для извлечения ГК использовались щелочные растворы NaOH и KOH, осаждение данной фракции производилось сильными кислотами (HCl и HF). Порядок процедуры и концентрации реактивов подробно изложены на сайте IHNS (International Humic Substances Society) [Официальный сайт IHNS..., 2022]. После лиофильной сушки образцы хранились в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до последующих лабораторных анализов.

Необходимо учитывать, что в щелочных условиях может происходить окисление фенольных соединений [Vermerris and Nicholson, 2006], являющихся ключевыми ароматическими компонентами ГВ. Поэтому считается, что такой подход может создавать артефакты [Lehmann and Kleber, 2015]. В настоящее время развиваются неразрушающие методы экстракции ГВ из почв [Angst et al., 2017], а также схемы последовательного извлечения фракций органического вещества с помощью неполярных растворителей [Nebbioso and Piccolo, 2011]. Однако на сегодняшний момент щелочная экстракция является единственным общепринятым методом извлечения ГК из почв и донных отложений в российских и зарубежных исследованиях [Кононова 1963; Орлов 1985; Golebiowska and Mielnik, 1996; Klavins

and Apsite, 1997; Beizele et al., 1997; He et al., 2008; Lodygin et al., 2014, 2020; Заварзина и др., 2019; Zherebker et al., 2019; Polyakov et al., 2019a, 2019b; Polyakov and Abakumov 2020, 2021]. Таким образом, для корректного сравнения результатов работы с уже имеющимися данными была выбрана именно щелочная экстракция ГК из донных отложений озер.

### 3.4. Анализ элементного состава гуминовых кислот

Элементный анализ ГК проводился в Ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества» на анализаторе Euro EA3028-NT (EuroVector, Италия). Процесс определения состава включал три этапа: окислительный пиролиз, разделение продуктов пиролиза ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ ) и их детектирование. Сжигание образцов осуществлялось при температуре около  $980^\circ\text{C}$ . Использованный стандарт для калибровки – ацетанилид, программное обеспечение - Callidus 5.1. Каждый образец измерялся в двукратной повторности, допустимое расхождение результатов между сериями для С, Н и N составляло 0,3%. Результаты корректировались на зольность и влажность. Процентная доля О рассчитывалась по разнице общей массы образца и гравиметрической концентрации С, N, H, зольности. Зольность препаратов ГК определялась методом сжигания при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение не менее 5 ч. Влажность образцов рассчитывалась по потере веса при нагреве до  $40 - 60^\circ\text{C}$  над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течение порядка 24 часов [Перминова, 2000]. Ввиду низкого выхода ГК из донных отложений тундровых озер, а, следовательно, и малого объема получаемой пробы, в некоторых образцах определить влажность прямым экспериментальным путем не удавалось. В таком случае влажность принималась за 8%. Данное значение было обосновано в диссертационной работе И.В. Перминовой [Перминова, 2000] и хорошо зарекомендовало себя для корректировки результатов элементного анализа при сопоставлении со значительной выборкой экспериментальных данных, представленных в работе [Rice and MacCarthy, 1991].

С методической точки зрения наиболее надежным для измерения массовой доли элементом является С, особенно в случае низкой зольности (4 – 6%) проанализированных образцов озерных ГК. Это связано с его высоким содержанием в органической части молекул, а также с прямым определением С при разделении продуктов пиролиза. Процентное по массе содержание О в ГК сопоставимо с С. Однако следует иметь в виду, что его масс. % рассчитывается по гравиметрической разности с остальными элементами, поэтому получаемое значение накапливает погрешности измерений Н, N и С. Низкие содержания N в молекулярной структуре ГК, по сравнению с остальными элементами, могут приводить к большим ошибкам при его определении, что подчеркивает в своей работе И.В. Перминова и не считает колебания содержания N значимой характеристикой для ГК разного генезиса [Перминова, 2000]. Схожее мнение о неинформативности значений масс. % N для почвенных гумусовых кислот в своих

работах высказывал и Д.С. Орлов [Орлов, 1990]. При этом автор подчеркивал, что формы соединений азота и его распределение по функциональным группам безусловно важны для анализа молекулярного строения ГК.

СННО-анализ широко используется современными исследователями, в том числе, преимущественно с вычислением масс. % О по гравиметрической разности. Данный подход позволяет достаточно корректно сравнивать результаты с другими работами [Belzile et al., 1997; He et al., 2008; Сартаков и др., 2015; Заварзина и др., 2019; Polyakov et al., 2019a, 2019b; Polyakov and Abakumov 2020, 2021].

### **3.5. Анализ строения гуминовых кислот методами твердофазной $^{13}\text{C}$ ЯМР- и ИК-Фурье спектроскопии**

ЯМР-спектры ГК регистрировали в Ресурсном центре СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III WB 400 NMR (Bruker Corporation, США) с рабочей частотой 100,4 МГц с использованием твердофазной методики CP/MAS (кросс-поляризация с вращением под “магическим” углом  $54,7^\circ$ ). Диаметр ротора – 3,2 мм, релаксационная задержка составляла 3 с, время контакта – 2 мс. Количество накоплений сканов: 2000 - 3000. Химические сдвиги представлены относительно тетраметилсилана со сдвигом 0 ppm.

Впервые  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр гумусовых кислот был получен в 1976 г [Stuermer, 1976], что послужило существенным прорывом в вопросе изучения углеродного скелета супрамолекул ГВ [Федотов и др., 2010]. С тех пор метод активно используется зарубежными и российскими учеными для исследования структуры гумусовых веществ различного происхождения [Ricca and Severini, 1993; Belzile et al., 1997; He et al., 2008; Заварзина и др., 2019; Polyakov et al., 2019a, 2019b; Polyakov and Abakumov 2020, 2021]. Стандартные  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектры ФК и ГК, выделенных из почв, воды и донных отложений, представлены на сайте IHSS [Официальный сайт..., 2022].

ИК-спектроскопия является менее точным методом анализа структуры ГК и не позволяет выявить тонкие различия их молекул. Однако она дает информацию о функциональных группах ГК, что позволяет дополнить и верифицировать результаты ЯМР-спектроскопии [Stevenson, 1994; Chen et al., 2002; Schepetkin et al., 2003]. ИК-спектры образцов ГК измерялись при комнатной температуре в диапазоне длин волн  $4000 - 500 \text{ см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity (Shimadzu Corporation, Япония) в Ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества». Все пробы прессовались в таблетки KBr.



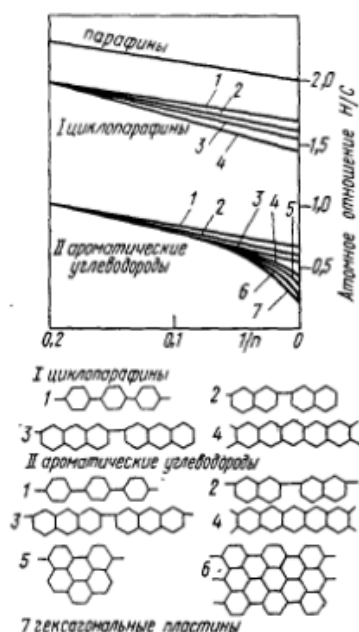
### 3.6. Статистическая и графическая обработка данных элементного и структурного анализа гуминовых кислот

Данные элементного состава ГК, полученные при помощи СНН-анализатора в масс. %, переводились в атомные проценты (атм. %). Дело в том, что масс. % элемента не дает правильного представления о роли отдельных элементов в построении молекул ГК и может привести к ошибочной интерпретации данных о снижении роли углерода в структуре ГК. Атомные проценты численно совпадают с мольными процентами и показывают отношение числа атомов элемента к общему числу атомов в молекуле в %.

Для расчета отношений Н/С и О/С используется мольная доля элемента. Для этого масс. % элемента делился на его атомную массу [Орлов, 1985]. В работах Д.С. Орлова соотношение Н/С рекомендуется корректировать на содержание кислорода, так как в молекулах ГК и ФК значительная часть атомов Н замещена О:

$$H/C_{исп} = (H/C)_{исх} + 2 (O/C) \times 0,67.$$

Данная величина позволяет более адекватно оценить степень насыщенности молекул ГК (рисунок 15).



**Рисунок 15** – Зависимость отношения Н/С от 1/n для различных углеводородов [Орлов, 1985]. n – число атомов С в цепи

Для характеристики процесса окисления органических молекул рассчитывался показатель степени окисленности (W) по Д.С. Орлову [Орлов, 1990]:  $W = (2O - H) / C$ , где в формуле используются мольные количества. Этот способ позволяет более объективно и независимо от обводненности классифицировать органические вещества по значению W:

от 0 до +4 – окисленные соединения

0 – соединения нулевой степени окисления

от 0 до -4 – восстановленные соединения

Для графико-статистического анализа ГК была построена диаграмма Н/С – О/С по Д. Ван-Кревелену. Она дает информацию об изменении элементного состава при переходе к разным группам ГВ, в том числе, полученным из разных источников.

$^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры не содержат разрешенных пиков, относимых к ядрам  $^{13}\text{C}$  определенного типа, а являются суперпозицией большого количества слабовыраженных сигналов из-за полидисперсности и химической гетерогенности ГК [Перминова, 2000]. Общий подход к обработке ЯМР-спектров основан на определении относительной интенсивности спектральных областей (групп сигналов), характерных для атомов углерода со сходным химическим окружением в соответствии с их химическим сдвигом [Yao et al., 2019; Заварзина и др., 2019]. Обработка полученных спектров проводилась с помощью программ MagicPlot и Mestrenova 8.0 методом численного интегрирования по площадям соответствующих спектральных областей с предварительной автоматической корректировкой базовой линии.

К основным наиболее распространенным и удовлетворительно разделимым спектральным областям относятся алифатические, ароматические, карбоксильные и карбонильные атомы углерода. В зависимости от целей исследования возможно выделение более узких диапазонов, однако необходимо учитывать сопряженное с ним снижение достоверности количественных характеристик. Данный факт обуславливает проблему соблюдения баланса между детализацией получаемых результатов и их достоверностью, которую исследователи решают в индивидуальном порядке. В диссертационной работе И.В. Перминовой [Перминова, 2000] подробно обсуждаются методологические аспекты обработки  $^{13}\text{C}$  ЯМР- спектров, которые были учтены диссертантом в данной работе. Кроме того, при сравнении работ разных авторов накапливаются погрешности, связанные с теми или иными отличиями в методиках измерений. Таким образом, для общей характеристики полученных результатов по озерным отложениям Арктики, определения их положения в уже имеющемся массиве опубликованных данных по ГВ, а также снижения накопленных погрешностей измерений автором диссертации проводился сравнительный анализ по наиболее крупным областям спектров:  $\text{C}_{\text{Alk}}$  (0 – 47 ppm) – алифатические атомы углерода;  $\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$  (47 – 110 ppm) – О, N-замещенные алифатические атомы углерода, включая углеводные производные;  $\text{C}_{\text{Ar}}$  (110 – 160 ppm) – ароматический углерод;  $\text{C}_{\text{COOH/C=O}}$  (160 – 200 ppm) – карбоксильные и карбонильные группы кетонов и альдегидов.

Информация о строении исследованной по единой методике группы ГК озерных отложений была получена исходя из анализа более подробных областей спектров (таблица 8).

Вклад алифатических и ароматических структур в построение молекул оценивался с помощью индексов ароматичности (AR) и алифатичности (AL):  $AR = \%(110 - 160 \text{ ppm}) / \%(0 - 160 \text{ ppm}) \times 100$ ;  $AL = \%(0 - 110 \text{ ppm}) / \%(0 - 160 \text{ ppm}) \times 100$ . Для представления степени гидрофобности (устойчивости к окислению) молекул ГК был использован интегральный параметр  $Al_{H,R} + Ar_{H,R}$ , % (сумма % областей незамещенной алифатики и ароматики в областях 0 – 47 и 110 – 144 ppm) [Lodigyn et al., 2014]. Оценка относительного уровня зрелости (гумификации) производилась по соотношению  $C_{H-al} (0 - 47 \text{ ppm}) / O_{N-al} (47 - 110 \text{ ppm})$ , показывающему потерю молекулами ГК O/N-замещенных алифатических фрагментов, в частности, полисахаридов и пептидов [Pedersena et al., 2011].

**Таблица 8** – Спектральные области, проанализированные в  $^{13}C$  ЯМР-спектрах ГК

Тип атомов углерода	Обозначение	Спектральная область (химический сдвиг, ppm)
С, Н-замещенные алифатические фрагменты	$(CH_2)_n/CH/C$	0 – 47
Метоксил и O,N-замещенные алифатические фрагменты	$O,N-CH_2/O-CH_3$	47 – 60
Алифатические фрагменты, дважды замещенные гетероатомами (включая углеводы) и метиновый углерод простых и сложных эфиров	$O,N-CH$ $O-CH-O,N$ $O-C-O$	60 – 110
С, Н-замещенные ароматические фрагменты	$Ar C-C/C-H$	110 – 144
O, N-замещенные ароматические фрагменты	$Ar C-O/N$	144 – 160
Карбоксильные группы, сложные эфиры, амиды и их производные	$COO/N-C=O$	160 – 185
Карбонильные группы альдегидов и кетонов	$RC(=O)R' / RCHO$	185 – 200

ИК-спектры были расшифрованы согласно опубликованным работам по анализу ГК и ФК [Jenkinsok and Tinsiey, 1960; Орлов, 1985; Stevenson, 1994; Chen et al., 2002; He et al., 2008]. В спектрах идентифицировались наиболее типичные для ГК полосы поглощения в средней области инфракрасного излучения ( $3500 - 600 \text{ см}^{-1}$ ): валентные ( $2920 - 2860 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационные ( $1460 - 1440 \text{ см}^{-1}$ ) колебания алифатических фрагментов; пики ароматических фрагментов ( $1590 - 1700 \text{ см}^{-1}$ ); OH-группы с водородными связями ( $3500 - 3300 \text{ см}^{-1}$ ,  $1270 - 1220$  и  $1170 - 1040 \text{ см}^{-1}$ );  $\nu C=O$  от  $-COOH$  и кетонов ( $1710 \text{ см}^{-1}$ ); деформационные колебания N–H и C=N ( $1540 - 1510 \text{ см}^{-1}$ );  $\nu OH$  спиртов и углеводов ( $1175 - 1000 \text{ см}^{-1}$ );  $\nu C-O$  первичных спиртов (включая углеводы) дают полосы в  $1075 - 1013 \text{ см}^{-1}$ ; наличие пептидных связей определялись по пикам в областях  $1650$  и  $1540 \text{ см}^{-1}$ .

Статистическая обработка итоговых результатов элементного, молекулярного и фракционного анализов выполнена при помощи программы Microsoft Excel 2010 и Paleontological Statistics (PAST 4.03). В работе рассчитывались следующие статистические параметры: среднее арифметическое, медиана, стандартное отклонение ( $\sigma$ ), коэффициенты парной корреляции Пирсона и Спирмена ( $r$ ). Для проверки нормальности распределения при

малых объемах выборки ( $n < 50$ ) использовался критерий Уилка-Шапиро (*W-Sh*). Для проверки гипотезы равенства средних двух выборок в зависимости от характера распределений использовались непараметрический критерий Манна-Уитни (*U*), а также критерии Стьюдента (*t*) и Фишера (*F*). Анализ изменчивости структуры молекул ГК озерных отложений Арктики проводился с помощью метода главных компонент (*PCA*-анализ). Для графической иллюстрации результатов использована программа CorelDraw Graphics Suite 2019.

### **3.7. Анализ форм нахождения металлов в донных отложениях озер г. Мурманска**

Для более подробной оценки роли гумусового вещества в геохимических процессах донных отложениях озер промышленно-развитых территорий Арктики был проведен анализ форм нахождения металлов в отложениях городских озер Мурманска. При этом особое внимание было уделено основным металлам-загрязнителям (V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb и Pb) региона [Моисеенко, 1996; Даувальтер, 2012; Dauvalter and Kashulin, 2018; Слуковский и др., 2023], которыми в наибольшей степени обогащены верхние слои изученных озер (см. раздел 2.1.6).

Перед анализом пробы были высушены до воздушно-сухого состояния, измельчены в ступке и просеяны через сито 0,1 мм. Параллельно определялась влажность каждой пробы (ГОСТ 23740-2016) для пересчета всех концентраций металлов на абсолютно сухую навеску. Постадийная экстракция фракций металлов осуществлялась в аналитической лаборатории ИНОЗ РАН – СПб ФИЦ РАН.

В настоящее время существует ряд схем последовательной экстракции металлов из донных отложений и почв [Malo, 1977; Tessier et al., 1979; Förstner, 1982; Samanidou and Fytianos, 1987; Gruebel et. al., 1988; Опекунов и др., 2012; Moore, 2015, Ладонин, 2016]. Общим принципом всех методик является извлечение на каждой последующей стадии все более и более прочно связанных с фазой-носителем ионов металлов (форм). Считается, что чем менее прочно связан металл с твердофазной матрицей, тем выше его подвижность (биодоступность) в экосистеме [Курилов и др., 2007]. Экстрагирующие реагенты оказывают влияние либо на отдельную группу компонентов осадка (например, на несиликатные формы железа), либо на определённый тип связи ионов с твердофазными носителями (например, вытеснение обменных катионов). В результате обработки пробы реагентами в раствор переходят ионы и соединения, которые можно объединить в одну фракцию. Они обладают близкой степенью подвижности в озерных экосистемах.

При выборе реагентов важно сохранить баланс между селективностью фракционирования и риском вторичного поглощения ионов металлов компонентами отложений [Ladonin and Karpukhin, 2011; Ладонин, 2016]. Например, для оценки доли металлов, связанных

с гумусовым веществом в прочные комплексы, ряд авторов часто использует раствор перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) [Tessier et al., 1979; Опекунов и др., 2012]. Существует также схема щелочной экстракции органической фракции с использованием  $K_4P_2O_7$ . Она имеет преимущество над перекисноокислым растворением, так как вторичное поглощение ионов твердыми компонентами осадка будет затрудняться образованием пирофосфатных комплексов тяжелых металлов [Ладонин, 2016]. Таким образом, на основании уже имеющихся разработок для извлечения форм металлов из донных отложений озер г. Мурманска автором были выбраны следующие реагенты [Guzeva et al., 2022]:

- I. 1М раствор  $MgCl_2$  (ГОСТ 4209-77) – обменные ионы металлов
- II. 1М раствор  $CH_3COONa$  (ГОСТ 199–78) +  $CH_3COOH$  (ГОСТ 18.270–72), pH 5 – металлы специфически сорбированные различными компонентами осадка, в том числе, лабильным (низкомолекулярным) органическим веществом
- III. Раствор  $K_4P_2O_7$  (ТУ 6–09-01–784-91), pH 11 для извлечения металлов, связанных в наиболее устойчивые органоминеральные комплексы с гумусовыми кислотами донных осадков
- IV. 0,04М  $NH_2OH-HCl$  (ГОСТ 5456–79) в 25%  $CH_3COOH$  (ГОСТ 18.270–72), pH 2 для экстракции металлов, сорбированных гидратированными оксидами Fe и Mn
- V. Остаточная (устойчивая) фракция, вычисляемая при помощи вычитания суммы результатов предыдущих четырех фаз из валового содержания химического элемента

Отделение осадка от раствора на каждой ступени проводилось с помощью центрифугирования в течение 10 – 20 минут на скорости 8000 об/мин.

Важно отметить, что анализируемые формы нахождения характеризуют преимущественно тип связи ионов с компонентами донных осадков. Так, металлы, ассоциированные с гумусовым веществом, извлекаются на I – III стадиях: удерживаемые низкомолекулярным органическим веществом (фульвокислотами) с помощью ионных связей – во фракции обменных катионов; простые комплексы с фульвовыми и гуминовыми кислотами – в специфически сорбированных; наиболее прочные хелатные соединения с высокомолекулярными макромолекулами гуминовых кислот – в органоминеральной фракции.

Валовое содержание металлов определялось с помощью полного кислотного вскрытия в открытой системе в аналитической лаборатории КарНЦ РАН. Аналитические навески образцов массой 0,1 г растворялись в смеси кислот ( $HClO_4$ , HF, HCl,  $HNO_3$  и  $H_3BO_3$ ). Каждая проба подготавливалась в двукратной повторности. Вместе с анализируемыми образцами проводили разложение холостых проб и одного стандартного образца (донный ил озера Байкал «БИЛ-1 – ГСО 7126-94»).

Содержание химических элементов во всех вытяжках из проб донных отложений определяли масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой на приборе XSeries-2

ICP-MS, Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, USA) в лаборатории Института геологии КарНЦ РАН. Измерение в каждой пробе проводилось в двукратной повторности, результат считался верным, если разница между измерениями не превышала 15%. Статистические характеристики анализа стандартного образца БИЛ-1 – ГСО 7126-94 в аналитическом центре КарНЦ РАН представлены в таблице 7.

**Таблица 7** – Аттестованное и измеренное содержание микроэлементов ([C], мг/кг) в стандартном образце донного ила оз. Байкал «БИЛ-1 – ГСО 7126-94»

Элемент	Предел обнаружения	Аттестовано	Измерено, $n = 32$		
		[C] $\pm \Delta_{[C]}$	[C]	$\Delta_{\text{абс.}}$	$\Delta_{\text{отн.}}, \%$
V	3,1	110,00 $\pm$ 10,00	106,19	10,69	10,1
Cr	2,5	66,00 $\pm$ 4,00	66,24	6,18	9,3
Co	0,034	18,00 $\pm$ 2,00	16,16	0,98	6,1
Ni	6,2	54,00 $\pm$ 6,00	50,09	4,44	8,9
Cu	0,68	52,00 $\pm$ 7,00	48,28	3,24	6,7
Zn	0,51	96,00 $\pm$ 14,00	102,59	5,61	5,5
Sn	0,21	3,20 $\pm$ 0,50	2,85	0,48	16,7
Sb	0,024	0,95 $\pm$ н/р	0,84	0,12	14,3
Pb	0,21	21,00 $\pm$ 3,00	20,91	1,31	6,3

Степень риска вторичного загрязнения водной толщи из донных отложений была оценена на основе фракционного анализа по индексу RAC [Passos et al., 2010], в котором учитывается процентная доля наиболее подвижных форм ионов (сумма I и II фракций, см. раздел 3.6): < 1% – отсутствие риска, 1 – 10% – низкая степень, 10 – 30% – средняя, 30 – 50% – высокая, > 50% – очень высокая.

### **3.8. Анализ строения и состава частиц техногенной пыли в снежном покрове озер г. Мурманска**

Исследование производилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA II LSH с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 в лаборатории Института геологии КарНЦ РАН. Частицы были проанализированы с помощью микроскопии обратно-рассеянных и вторичных электронов, состав определялся энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Так как в г. Мурманске отмечается высокий вклад в загрязнение природной среды летучих продуктов неполного сгорания золы от местной ТЭЦ, работающей на мазуте, то в ходе микроскопического анализа производился поиск частиц неправильной или округлой формы (вследствие термического воздействия), содержащих в своем составе тяжелые металлы.

### 3.9. Выводы к главе 3

Для исследования состава и строения ГК из донных отложений 34 озер Арктики были выделены образцы по стандартизированной методике щелочной экстракции, рекомендуемой Международным обществом по изучению гуминовых веществ. Для анализа использованы высокоточные методы спектроскопии, применяемые в современных российских и зарубежных исследованиях: CHN-анализ, твердофазная  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектроскопия и ИК-Фурье спектроскопия. Данный подход позволяет охарактеризовать химические свойства изучаемых соединений, а также корректно сравнить полученные результаты с уже имеющимися работами по другим природным источникам ГВ.

Для оценки роли гумусового вещества в детоксикации загрязнителей в озерах промышленно развитых территорий Кольского полуострова была применена методика последовательной экстракции различных форм металлов из донных отложений: от наиболее биодоступных обменных ионов до прочных хелатных органо-металльных комплексов. Для интерпретации данных о степени геохимической подвижности загрязнителей в озерных экосистемах также важна информация о химических соединениях, в составе которых металлы поступают в водоемы города от промышленных объектов, потому с помощью сканирующей электронной микроскопии были проанализированы частицы техногенной пыли из снежного покрова одного из озер.

## Глава 4. Результаты исследования гуминовых кислот и процессов гумификации в донных отложениях озер Арктики

### 4.1. Содержание рассеянного органического вещества в донных отложениях озер и результаты выделения фракции гуминовых кислот

Полевое описание отложений изученных озер с указанием гранулометрического состава и наличия в них растительных остатков приведены в таблице 9. В данной таблице также представлены результаты анализа ППП (содержание органического вещества, масс. %) для дальнейшей типизации отложений.

Согласно классификации Н.М. Страхова [Страхов и др., 1954], по содержанию органического вещества отложения городских озер Северного, Семеновского, Среднего, Треугольного и Окуневого (г. Мурманск), а также оз. Песчаного (п. Териберка) относятся к глинистым сапропелевым илам, ППП варьирует от 30 до 50%. Отложения озер Южное, Ледовое, Т1, Портлубол являются слабо сапропелевыми алевритовыми и глинистыми илами, ППП в них составляет от 10 до 20%. Отложения озер полуостровов Средний и Рыбачий, а также Рогозера и Лодейного обеднены органикой (не более 7%), что соответствует минеральным (глинистым и алевритовым) илам.

Отложения озер Полярного Урала и ямальской тундры также относятся к минеральным илам, за исключением оз. Хойнгылнато. В его осадках содержание органического вещества выше, чем в остальных озерах, и они относятся к слабо сапропелевым илам.

Донные отложения озер дельты р. Лены относятся преимущественно к минеральным илам (алевритовым и глинистым). Осадки озер 2К, 3К и Баня 3 можно отнести к слабо сапропелевым алевритовым и глинистым илам, но содержание органического вещества в них не превышает 16%.

**Таблица 9** – Полевое описание донных отложений исследованных озер и содержание в них органического вещества (ППП, масс. %, в числителе указано максимальное и минимальное значение из 3 – 5 проб, в знаменателе – среднее значение)

Озеро	Полевое описание донных отложений	ППП, масс. %
<i>Кольский полуостров</i>		
Северное	Черно-коричневый мелкий песок, содержит большое количество хорошо разложившихся мягких органических остатков. Отложения имеют гнилостный запах.	$\frac{38,1 - 47,5}{43,6}$



Семеновское	Темно-коричневый мелкий песок с примесью коричневого ила, содержит большое количество хорошо разложившихся мягких органических остатков.	$\frac{42,2 - 47,0}{45,1}$
Среднее	Темно-серый мелкий песок с примесью коричневого глинистого ила, содержит большое количество хорошо разложившихся мягких органических остатков.	$\frac{35,4 - 40,2}{38,2}$
Треугольное	Коричнево-серый мелкий песок с примесью коричневого глинистого ила, содержит большое количество хорошо разложившихся мягких органических остатков.	$\frac{45,0 - 52,4}{50,1}$
Ледовое	Темно-серый до черного мягкий ил. Отложения характеризуются очень сильным запахом мазута, на поверхности видны радужные пленки.	$\frac{15,3 - 21,8}{18,9}$
Окуновое	Темно-серый до черного алеврит, содержит большое количество хорошо разложившихся мягких органических остатков	$\frac{39,6 - 47,8}{43,0}$
Южное	Черно-коричневый алеврит, содержит большое количество хорошо разложившихся мягких органических остатков. Отмечен слабый запах углеводов.	$\frac{8,2 - 12,3}{10,0}$
Рогозеро	Светло-коричневый глинистый мелкий песок, органических остатков визуалью практически не отмечается.	$\frac{3,5 - 3,8}{3,6}$
Куэтсьярви	Темно-серый глинистый ил. Растительные остатки отсутствуют.	$\frac{11,0 - 20,0^*}{15,0}$
Портлубол	Коричневый мягкий ил с ржаво-коричневым налетом на поверхности. Растительные остатки отсутствуют.	$\frac{11,5 - 12,6}{12,0}$
T1	Отложения на поверхности (0 – 2см) покрыты слоем перегнивающих зеленых водорослей, под ними залегает коричневый мягкий ил.	$\frac{10,0 - 11,4}{10,7}$
Лодейное	Коричневый мелкий песок с примесью глинистого ила, отмечены ржавые примазки.	$\frac{6,6 - 6,9}{6,8}$
Песчаное	Коричневый мягкий ил, отмечено большое количество мягких хорошо разложившихся растительных остатков.	$\frac{34,0 - 35,0}{34,2}$
Ryb1	Серый с буро-зеленым оттенком глинистый мелкий песок, плотный, содержит большое количество плохо разложившихся растительных остатков в верхнем (0 – 5 см) слое. Глубже 10 см залегает серо-голубая глина.	$\frac{1,5 - 2,5}{2,3}$
Ryb2	Коричневый мелкий песок с примесью глинистого мягкого ила, содержит большое количество плохо разложившихся растительных остатков в верхнем (0 – 5 см) слое.	$\frac{1,1 - 2,3}{2,1}$
Ryb3	Серо-коричневый мягкий ил, сильно обводненный, содержит большое количество растительных остатков средней степени разложения в верхнем (0 – 5 см) слое.	$\frac{3,0 - 4,3}{4,0}$
Ryb4	Коричневый мелкий песок с прослойками серого суглинка, отмечены ржаво-коричневые пятна ожелезнения.	$\frac{0,6 - 1,2}{1,1}$

Карху	Светло-коричневый с серым оттенком глинистый мягкий ил, сильно обводненный. Поверхностный наилок имеет зеленоватый оттенок. Присутствуют растительные остатки.	$\frac{1,1 - 1,8}{1,4}$
Питьевое	Буро-коричневый глинистый мягкий ил, присутствует большое количество растительных остатков средней и слабой степени разложившихся в верхнем (0 – 5 см) слое.	$\frac{1,0 - 2,0}{1,6}$
<i>Полярный Урал и ямальская тундра</i>		
Усвато	Серый мягкий суглинок. Растительных остатков нет.	$\frac{1,9 - 2,1}{2,0}$
Большое Щучье	Серый мягкий суглинок с коричневым налетом на поверхности. По толще отложений отмечено много черных примазок.	$\frac{3,5 - 4,0}{3,8}$
U1	Серый мягкий суглинок с коричневым налетом на поверхности. Растительные остатки (фрагменты торфа) отмечены только в прибрежной зоне.	$\frac{7,6 - 8,9}{8,1}$
Хойнгылнато	Серый мягкий суглинок с коричневым налетом на поверхности. Растительные остатки (фрагменты торфа) отмечены только в прибрежной зоне.	$\frac{17,4 - 20,0}{18,1}$
<i>Дельта р. Лены</i>		
1С	Серые глинистые илы с примесью мелкого песка и включениями плохо разложившихся растительных остатков в верхнем (0 – 5 см) слое. Отмечены ржаво-коричневые прослойки и пятна ожелезнения.	$\frac{5,9 - 7,7}{7,5}$
2К	Серые глинистые илы с примесью мелкого песка. Отмечены ржаво-коричневые прослойки и пятна ожелезнения. Растительных остатков практически нет.	$\frac{12,4 - 14,5}{13,5}$
3К	В прибрежной зоне (глубина 0,5 м) дно сложено коричневым пылеватым песком с примесью суглинка. В более глубоких частях доля глинистой фракции увеличивается. Отмечены ржаво-коричневые прослойки и пятна ожелезнения. Растительные остатки отсутствуют.	$\frac{11,4 - 13,6}{12,5}$
Моло	Серые глинистые илы с примесью мелкого песка. Отмечено большое количество плохо разложившихся растительных остатков, также обильно присутствуют ржаво-коричневые прослойки и пятна ожелезнения.	$\frac{5,6 - 6,9}{6,3}$
Рыба	Серые глинистые илы с примесью мелкого песка. Отмечено большое количество плохо разложившихся растительных остатков.	$\frac{2,0 - 5,9}{4}$
4S	Серые глинистые илы с примесью мелкого песка. Отмечено большое количество плохо разложившихся растительных остатков, к прибрежной зоне их количество возрастает.	$\frac{4,9 - 7,0}{6,5}$
5S	Серые глинистые илы. Отмечены отдельные ржаво-коричневые пятна ожелезнения. Растительные остатки присутствуют в сравнительно небольшом количестве.	$\frac{3,9 - 5,0}{4,5}$
Баня 2	Серые глинистые илы с примесью мелкого песка и включениями плохо разложившихся растительных остатков. Отмечено наличие отдельных черных примазок.	$\frac{4,4 - 7,6}{6,0}$
Баня 3	Серые глинистые илы с примесью мелкого песка и значительным количеством плохо разложившихся растительных остатков.	$\frac{12,5 - 16,6}{15,0}$
Баня 1	Серые глинистые илы с примесью мелкого песка и значительным количеством плохо разложившихся растительных остатков. Отмечены ржаво-коричневые пятна ожелезнения.	$\frac{5,6 - 9,9}{7,8}$
6S	Серые глинистые илы с примесью мелкого песка. Отмечены ржаво-коричневые пятна ожелезнения, присутствуют плохо разложившиеся растительные остатки.	$\frac{2,0 - 2,6}{2,5}$

Примечание \* по данным [Зубова и др., 2019]

В большинстве проб донных отложений тундровых озер отмечено наличие практически неразложенного растительного материала, который косвенно свидетельствует о низкой скорости постседиментационной трансформации органики в озерах Арктики: в условиях недостатка или полного отсутствия кислорода происходит консервация биологического материала, подавляющая процессы гумификации. Данный факт согласуется с ранее проведенными исследованиями процессов трансформации органического вещества в почвах и отложениях озер [Кононова, 1963; Штин, 2005; Sobek et al., 2014].

В процессе обработки донных отложений всех 34 изученных озер была получена фракция гумусовых кислот, растворимая в щелочах и нерастворимая в сильных кислотах, именуемая гуминовыми кислотами. Показано, что в зависимости от ландшафтной характеристики территории водосбора озер, а также степени обогащенности их отложений органикой, цвет экстрагируемых из них ГВ отличается: в сапропелевых отложениях лесотундровой зоны ГК имеют более темную коричневую окраску, в отличие от светло-желтых ГК минеральных илов тундровых озер. Полученные данные согласуются с исследованиями почв тундры, для которых также характерно накопление бесцветного гумуса (см. раздел 1.9). Данный факт можно объяснить низким содержанием лигнина в остатках мохово-лишайниковой растительности, ведь его наличие среди продуктов разложения растительного материала, дающих бурую окраску в щелочном растворе и осаждаемых в кислоте, определено еще А.Г. Трусовым [Попов, 2004].

#### **4.3. Элементный состав гуминовых кислот донных отложений озер Арктики**

Результаты анализа элементного состава ГК, выделенных из донных отложений изученных озер Арктики, представлены в таблице 10. Формулы расчета  $H/C_{исп}$  и  $W$  указаны в разделе 3.6. Зольность препаратов не превышала 4 – 6%.

Показано, что минимальные и максимальные содержания С, Н, и О в органической части молекул ГК донных отложений изученных озер Арктики различаются в 1,5 – 2 раза, а для N эта разница возрастает до 5 раз. Вариативность в элементном составе ГК однотипного источника присуща гетерогенной природе этих соединений и может быть обусловлена пространственно-временной изменчивостью локальных факторов гумификации, существующих в разных типах озер. С другой стороны, для химических элементов, особенно для N и H, важную роль играют особенности методик элементного анализа и неизбежно связанные с ними погрешности измерений (см. раздел 3.4 и 3.6.). Однако результаты вычисления критерия Уилка-Шапиро показали, что выборки масс. % по всем элементам подчиняются нормальному закону распределения ( $W-Sh_{критич.} = 0,933$  при  $n = 34$ ,  $\alpha = 0,05$ ), поэтому цельные массивы данных по

каждому элементу можно рассматривать как однородную совокупность и использовать для ее характеристики средние арифметические значения, представленные в таблице 10.

Переход к атм. % и атомным отношениям позволяет оценить роль атомов отдельных элементов в построении макромолекул анализируемых ГК (таблица 10), а также сравнивать ГВ разных источников при графико-статистическом анализе. Выборки по Н/Сисх и Н/Сисп отклоняются от нормального закона распределения, но во всех образцах их значения превосходят 1,2, что соответствует насыщенным, а не ароматическим структурам: циклопарафинам и линейным парафинам (см. раздел 3.6., рисунок 15).

Отношения О/С в исследованных молекулах ГК озерных отложений преимущественно принимают значения близкие к единице, а в трети проб превосходят ее. Такие величины О/С свидетельствуют о существенной окисленности молекул ГК. Расчет связанной с О/С степени окисленности (W) дает аналогичную информацию: в подавляющем большинстве образцов она находится в положительной области, достигая в некоторых озерах максимальных значений 1,7.

Атомные отношения С/Н, как и масс. % N, варьирует в широких пределах и отклоняется от нормального закона распределения (таблица 10). На колебания содержания N в составе ГК значительное влияние оказывает методологический аспект элементного анализа, который отмечается многими авторами и подробно обсуждается в разделе 3.4. Автор диссертации также не считает разницу в содержании N достаточно достоверным критерием для характеристики ГВ разного генезиса, однако знание количества N в молекулах конкретных образцов ГК необходимо для верификации данных структурного анализа ГК.

**Таблица 10** – Элементный состав исследованных ГК в расчете на беззольную и безводную навеску.  $\sigma$  – стандартное отклонение, КВ – коэффициент вариации

Озеро	Масс. %				Атм. %				Атомные отношения				
	N	C	H	O	N	C	H	O	C/N	O/C	H/Cисх	H/Cисп	W
<i>Кольский полуостров</i>													
Северное	3,0	49,2	6,0	36,8	1,7	32,6	47,3	18,3	19	0,6	1,5	2,2	-0,3
Семеновское	3,1	44,5	5,4	41,5	1,9	31,2	45,1	21,9	17	0,7	1,4	2,4	0,0
Среднее	2,4	33,3	4,6	54,7	1,6	25,4	41,7	31,3	16	1,2	1,6	3,3	0,8
Окуновое	2,6	48,2	5,4	39,0	1,5	33,5	44,6	20,3	22	0,6	1,3	2,1	-0,1
Ледовое	3,8	36,5	5,3	49,5	2,3	26,1	45,0	26,6	11	1,0	1,7	3,1	0,3
Южное	3,7	42,9	5,5	43,5	2,2	29,8	45,4	22,7	14	0,8	1,5	2,5	0,0
Треугольное	2,2	47,5	5,2	40,0	1,3	33,6	43,8	21,3	25	0,6	1,3	2,1	0,0
Рогозеро	3,2	37,2	5,7	48,9	1,9	25,8	46,9	25,4	14	1,0	1,8	3,1	0,2
Куэтсьярви	3,0	35,4	5,8	50,9	1,8	24,4	47,5	26,3	14	1,1	1,9	3,4	0,2
Портлубол	4,3	37,9	4,7	49,1	2,7	28,2	41,6	27,4	10	1,0	1,5	2,8	0,5
T1	5,4	41,6	5,7	42,5	3,2	28,5	46,5	21,9	9	0,8	1,6	2,7	-0,1
Лодейное	5,3	45,8	5,7	37,6	3,1	31,3	46,3	19,3	10	0,6	1,5	2,3	-0,2
Песчаное	3,1	36,2	4,3	51,7	2,1	28,1	39,7	30,1	14	1,1	1,4	2,8	0,7
Рyb 1	3,0	33,0	4,4	54,6	2,0	25,6	40,6	31,8	13	1,2	1,6	3,2	0,9
Рyb 2	3,1	46,8	4,9	40,1	1,9	34,0	42,3	21,8	18	0,6	1,3	2,1	0,0
Рyb 3	3,7	41,7	5,2	44,6	2,3	29,7	44,1	23,9	13	0,8	1,5	2,6	0,1
Рyb 4	3,5	38,8	5,2	47,4	2,2	27,9	44,4	25,6	13	0,9	1,6	2,8	0,2
Карху	2,6	26,2	4,1	62,1	1,8	21,2	39,4	37,7	12	1,8	1,9	4,2	1,7
Питьевое	2,7	27,2	4,0	60,9	1,9	22,2	38,7	37,2	12	1,7	1,8	4,0	1,6
<i>Полярный Урал и ямальская тундра</i>													
Усвато	3,5	46,3	5,4	40,3	2,1	32,2	44,7	21,0	15	0,7	1,4	2,3	-0,1
Б. Щучье	5,3	44,3	6,1	39,5	3,0	29,3	48,0	19,6	10	0,7	1,6	2,5	-0,3

U2	3,5	44,4	4,9	42,3	2,2	32,2	42,6	23,0	15	0,7	1,3	2,3	0,1
Хойнгызнато	3,1	44,7	4,8	42,4	1,9	32,7	42,0	23,3	17	0,7	1,3	2,2	0,1
<i>Дельта р. Лены</i>													
1С	2,8	37,4	4,6	50,2	1,8	28,3	41,4	28,5	16	1,0	1,5	2,8	0,6
2К	1,3	48,2	5,6	39,9	0,8	33,0	45,7	20,5	44	0,6	1,4	2,2	-0,1
3К	2,1	33,9	3,9	56,1	1,4	27,3	37,3	33,9	19	1,2	1,4	3,0	1,1
Моло	3,1	43,0	4,8	45,0	1,9	31,5	41,8	24,7	16	0,8	1,3	2,4	0,2
Рыба	1,6	31,1	3,7	58,5	1,1	25,8	36,5	36,5	23	1,4	1,4	3,3	1,4
4S	2,8	37,4	4,6	51,1	1,8	28,2	41,2	28,9	16	1,0	1,5	2,8	0,6
5S	2,0	41,7	4,7	47,6	1,3	30,9	41,4	26,5	24	0,9	1,3	2,5	0,4
Баня 2	2,0	41,7	4,7	46,6	1,3	31,1	41,6	26,0	24	0,8	1,3	2,5	0,3
Баня 3	1,0	30,9	3,4	59,8	0,7	26,4	34,5	38,3	38	1,5	1,3	3,3	1,6
Баня	1,6	28,5	3,7	61,2	1,1	23,8	36,7	38,3	21	1,6	1,5	3,7	1,7
6S	3,0	40,2	4,6	46,9	1,9	30,3	41,2	26,5	15	0,9	1,4	2,5	0,4
<i>Статистические параметры, n = 34</i>													
<i>W-Sh*</i>	0,9445	0,9575	0,9711	0,9413	0,9576	0,9622	0,9641	<b>0,9146</b>	<b>0,7955</b>	<b>0,8865</b>	<b>0,9153</b>	<b>0,9171</b>	<b>0,8695</b>
Минимум	1,0	26,2	3,4	36,8	0,7	21,2	34,5	18,3	9	0,6	1,2	2,1	-0,3
Максимум	5,4	49,2	6,1	62,1	3,2	34,0	48,0	38,3	44	1,8	1,9	4,2	1,7
Среднее	3,0	39,5	4,9	47,7	1,9	28,9	42,6	26,7	17	1,0	1,5	2,8	0,4
Медиана	3,0	40,9	4,9	47,2	1,9	28,9	42,1	25,8	16	0,9	1,5	2,6	0,2
$\sigma$	1,0	6,4	0,7	7,4	0,6	3,4	3,4	5,9	7,4	0,3	0,2	0,5	0,6
КВ, %	35	16	14	16	31	12	8	23	42	35	12	20	139

Примечание: \*критерий Уилка-Шапиро, значения выделены жирным шрифтом при  $W-Sh_{\text{расчет.}} < W-Sh_{\text{критич.}} (\alpha = 0,05)$

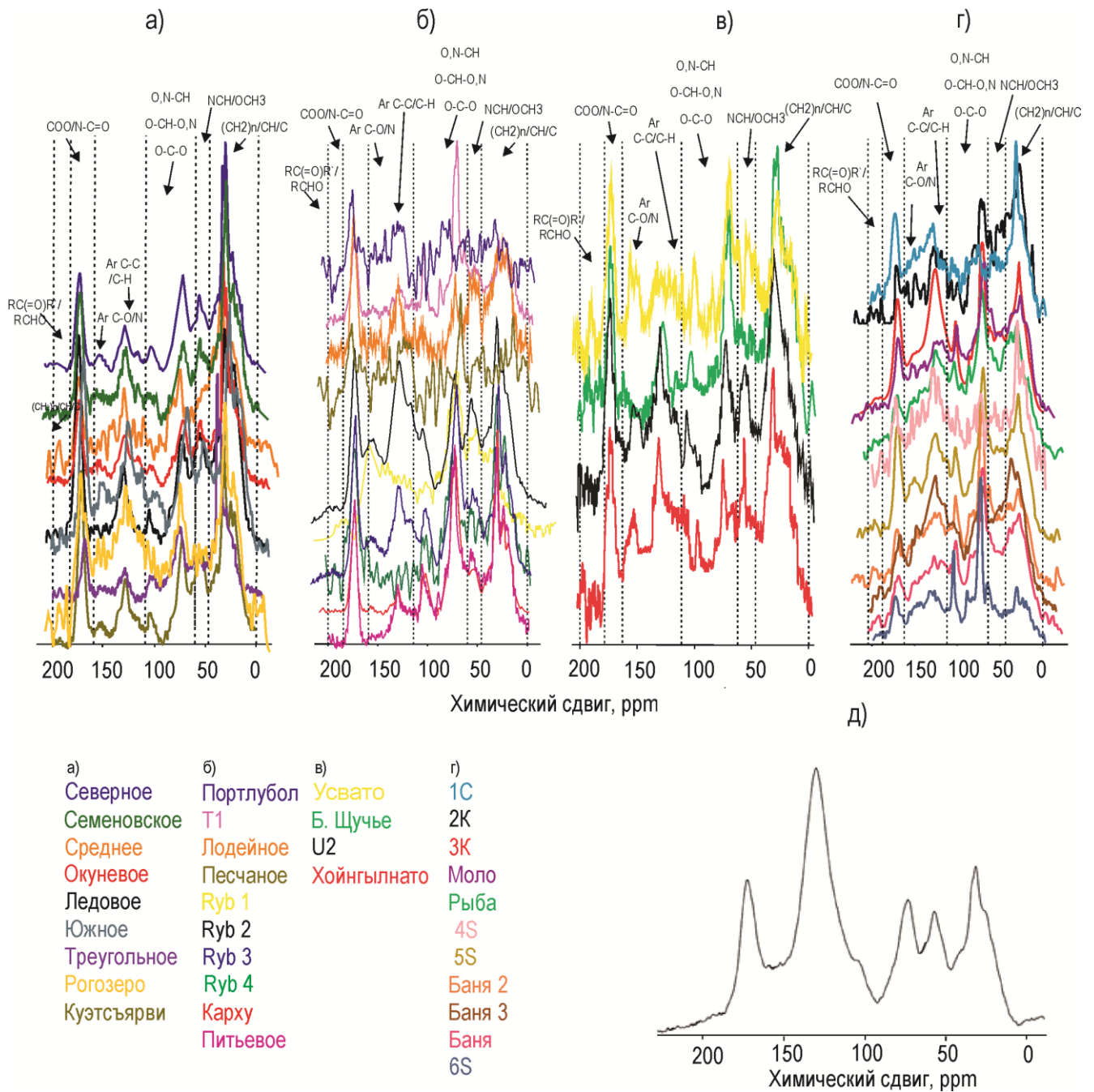
#### 4.4. Структура гуминовых кислот донных отложений озер Арктики

В <sup>13</sup>C-ЯМР и ИК-спектрах всех проанализированных образцов обнаружены характерные для ГК области и полосы поглощения различных форм углерода (см. раздел 3.5 и 3.6.), которые идентифицируются и в стандартных образцах IHSS [Официальный сайт..., 2022]. Полученные спектры представлены на рисунках 16 и 17. Изученные соединения характеризуются значительной сложностью структуры, однако близкие положения ключевых спектральных областей говорят об общности природы этих соединений. Результаты двух методов структурного анализа согласуются друг с другом. Так, в ЯМР - и ИК - спектрах отмечаются области и полосы поглощения алифатической и ароматической составляющих макромолекул. O,N-замещенные алифатические фрагменты на ЯМР-спектрах всех образцов дают ясные пики в области 60 – 110 ppm, а в ИК-спектрах с разной степенью интенсивности наблюдаются колебания  $\nu_{C-O}$  и  $\nu_{OH}$  спиртов и углеводов, а также пептидных связей. В ЯМР-спектрах фиксируются пики в области химического сдвига карбоксильных групп, сложных эфиров, амидов и их производных (160 – 180 ppm). В то же время, наличие пиков группы C=O карбоксиллов характерно для подавляющего большинства ИК-спектров образцов.

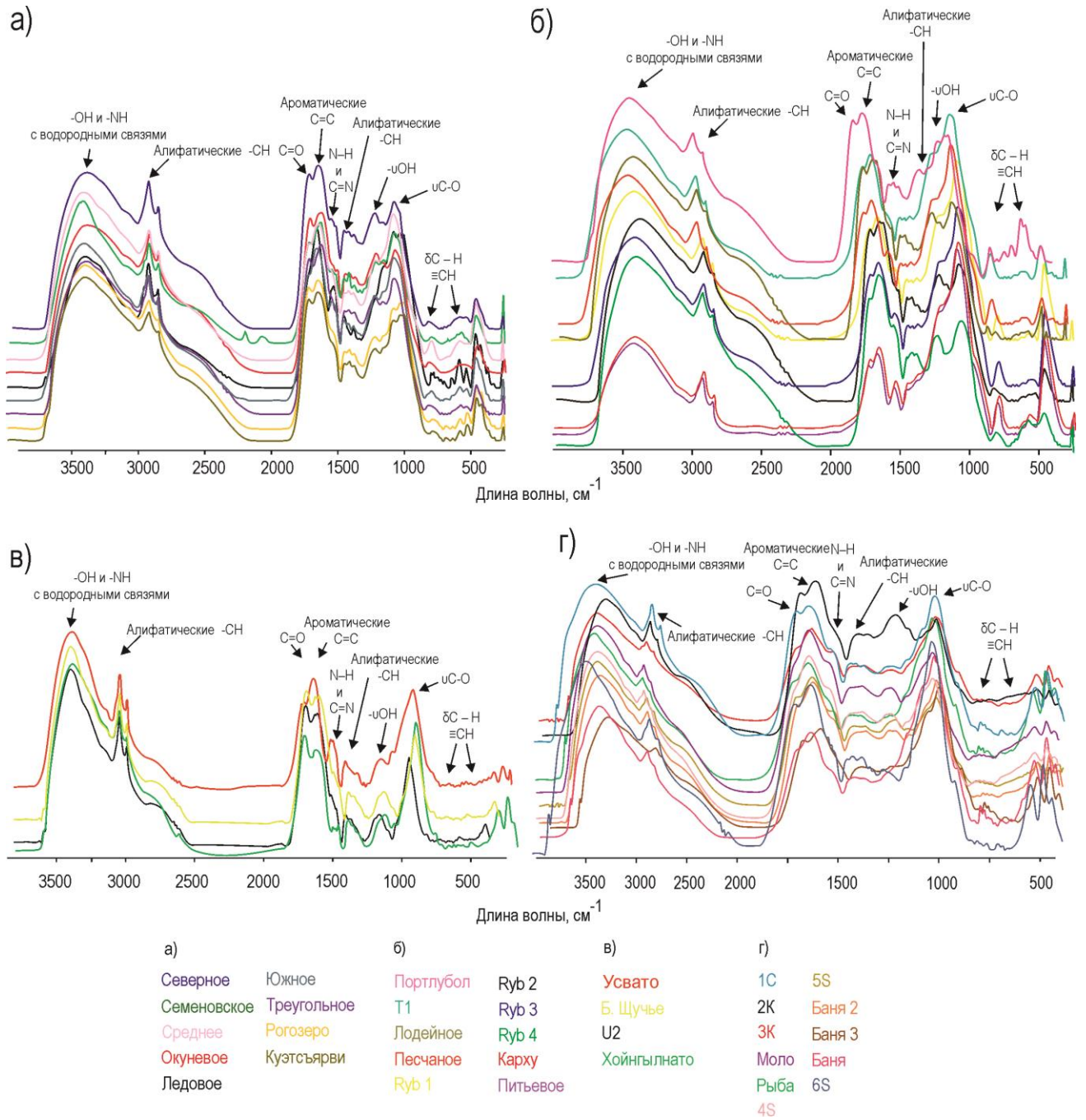
Далее по <sup>13</sup>C ЯМР-спектрам были рассчитаны процентные доли основных молекулярных фрагментов в макромолекулах изученных ГК (таблица 11). Для выборок по всем структурным фрагментам рассчитаны критерии Уилка-Шапиро (*W-Sh*), которые показали отклонение от нормального закона только для выборок по двум областям, которые имеют и самые высокие относительные значения стандартного отклонения: O,N-замещенная ароматика и карбонильные группы кетонов и альдегидов. Данный факт связан с низкими содержаниями этих фрагментов в молекулах ГК, которые в ряде случаев оказываются близкими к уровню погрешности измерения (1 – 2%).

Несмотря на различия в процентных долях различных форм углерода в образцах ГК исследованных озер, в их структуре прослеживаются общие тенденции строения. Во-первых, во всех образцах ГК преобладают алифатические фрагменты по сравнению с ароматическими, индекс алифатичности (AL) составляет не менее 59% (таблица 11). Результаты согласуются с данными элементного состава (см. раздел 4.3), где во всех образцах отмечались высокие значения атомных отношений H/C. Во-вторых, среди ароматических фрагментов в большинстве образцов ГК преобладают незамещенные углеводородные (110 – 144 ppm), только в ГК пяти озер (Руб3, Лодейного, Портлубол, Моло и Хойнгылнато) их содержание практически равно O,N-замещенной ароматике (144 – 160 ppm). В-третьих, карбонилы кетонов и альдегидов (185 – 200 ppm) практически не идентифицируются в большинстве спектров ГК, их содержание в среднем составляет 1%.





**Рисунок 16** –  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры ГК, выделенных из озерных отложений Арктики: а) городские озера Кольского полуострова, б) озера фоновых территорий Кольского полуострова, в) Полярный Урал и ямальская тундра, г) дельта р. Лены, д) стандартный образец Elliott Soil IV – типичный спектр ГК почв [Официальный сайт..., 2022]



**Рисунок 17** – ИК-спектры ГК, выделенных из озерных отложений Арктики: а) городские озера Кольского полуострова, б) озера фоновых территорий Кольского полуострова; в) Полярный Урал и ямальская тундра; г) дельта р. Лены

**Таблица 11** – Процентное содержание углерода в различных молекулярных фрагментах ГК, выделенных из озерных отложений Арктики (по результатам  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии).

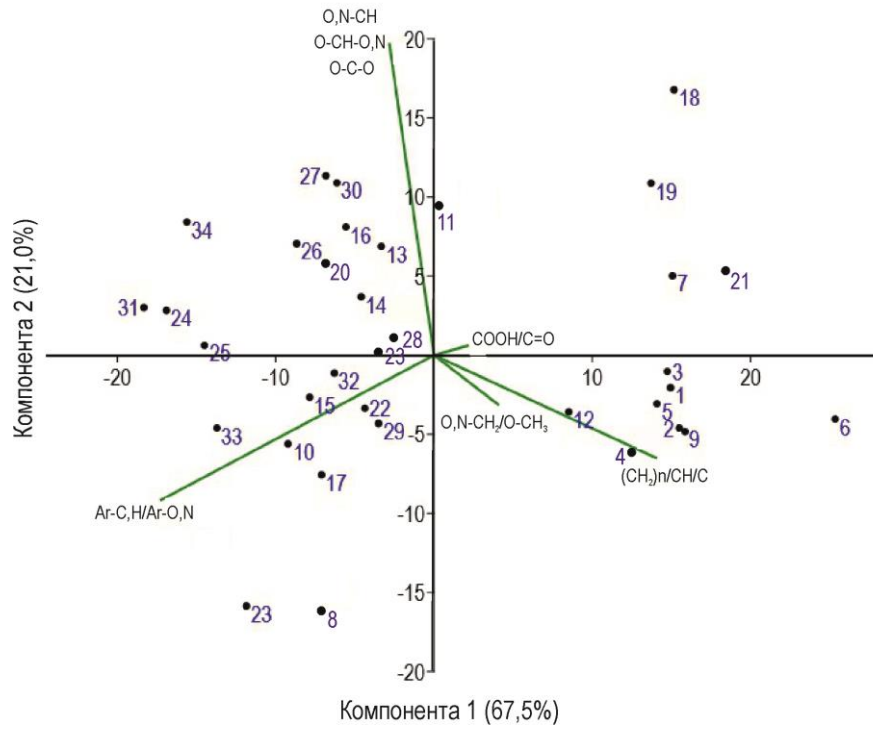
$\sigma$  – стандартное отклонение

№	Озеро	Химический сдвиг, ppm (%)							AR	AL	$\frac{\text{Al}_{\text{H,R}} + \text{Ar}_{\text{H,R}}}{\text{C, H}_{\text{-al}}/\text{O, N}_{\text{-al}}}$	$\text{C, H}_{\text{-al}}/\text{O, N}_{\text{-al}}$
		0 – 47	47 – 60	60 – 110	110 – 144	144 – 160	160 – 185	185 – 200				
<i>Кольский полуостров</i>												
1	Северное	45	11	20	12	2	10	0	16	84	57	1,4
2	Семеновское	47	10	18	11	4	10	0	17	83	58	1,7
3	Среднее	45	10	21	9	5	10	1	16	84	54	1,5
4	Окуновое	45	11	17	11	5	11	0	18	82	56	1,6
5	Ледовое	40	14	17	11	2	15	1	15	85	51	1,3
6	Южное	50	14	16	5	1	12	1	8	92	55	1,6
7	Треугольное	43	10	26	9	2	10	0	12	88	52	1,2
8	Рогозеро	34	6	11	29	6	14	0	41	59	63	2,0
9	Куэтсьярви	43	14	16	11	2	14	0	15	85	54	1,4
10	Портлублибол	25	11	17	14	17	14	2	37	63	39	0,9
11	T1	27	15	30	13	3	10	2	18	82	41	0,6
12	Лодейное	38	13	18	8	10	12	1	21	79	45	1,2
13	Песчаное	29	4	28	21	2	13	3	27	73	49	0,9
14	Руб 1	28	10	26	15	10	7	4	28	72	43	0,8
15	Руб 2	30	9	22	16	15	6	2	34	66	46	1,0
16	Руб 3	26	10	30	11	13	8	3	26	74	37	0,7
17	Руб 4	31	9	17	31	1	11	0	36	64	62	1,2
18	Карху	37	11	35	4	1	12	0	6	94	41	0,8
19	Питьевое	34	17	29	7	0	13	0	8	92	41	0,7
<i>Полярный Урал и ямальская тундра</i>												
20	Усвато	25	9	27	20	5	11	2	29	71	45	0,7
21	Б. Щучье	48	3	27	7	2	10	3	10	90	55	1,6
22	U2	31	9	20	21	7	10	2	32	68	52	1,1
23	Хойнгылнато	33	7	26	14	12	8	1	28	72	46	1,0
<i>Дельта р. Лены</i>												
24	1С	19	9	26	21	13	10	3	39	61	40	0,5
25	2К	21	11	24	25	8	8	3	37	63	46	0,6
26	3К	28	2	30	24	4	8	4	32	68	52	0,9
27	Моло	28	4	34	11	14	7	2	27	73	39	0,7
28	Рыба	35	7	28	18	8	3	2	27	73	53	1,0
29	4S	32	13	20	25	3	6	1	30	70	57	1,0
30	5S	29	5	34	15	10	7	1	27	73	44	0,8
31	Баня 2	20	11	28	32	4	5	1	38	62	52	0,5

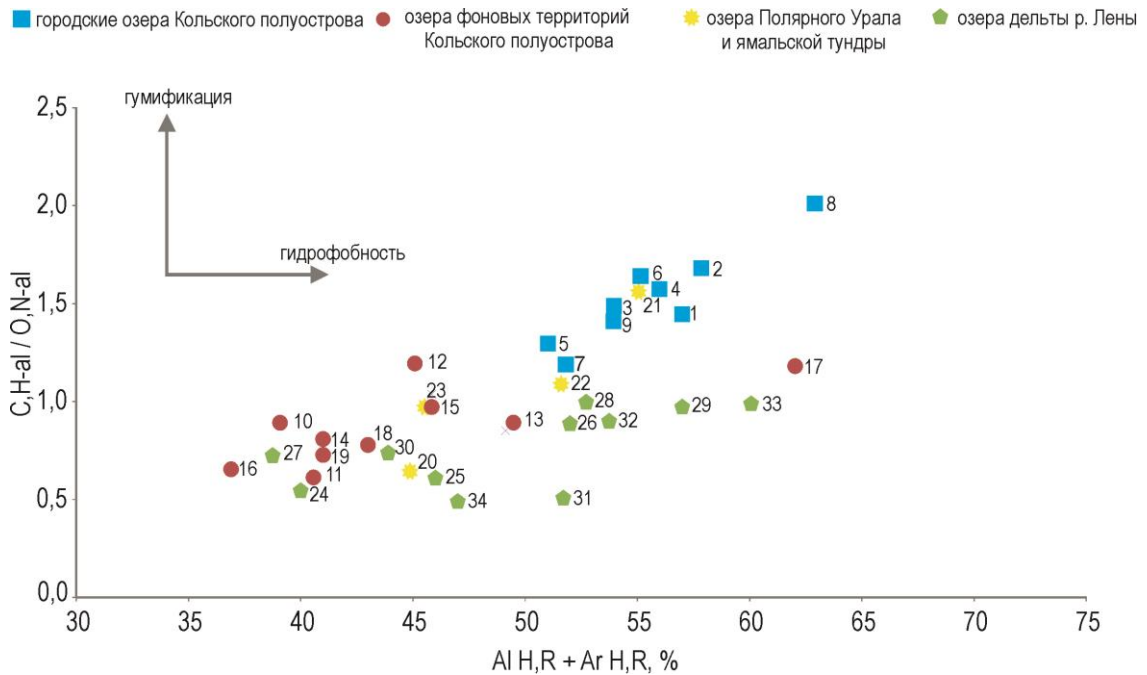
32	Баня 3	30	10	23	24	5	7	1	32	68	54	0,9
33	Баня	29	7	22	31	6	4	0	39	61	60	1,0
34	6S	19	8	31	28	3	9	2	35	65	47	0,5
<i>Статистические параметры, n = 34</i>												
<i>W-Sh*</i>	0,9500	0,9713	0,9650	0,9378	<b>0,9038</b>	0,9740	<b>0,8857</b>	0,9383	0,9383	0,9629	0,9467	
Минимум	19	2	11	4	0	3	0	6	59	37	0,5	
Максимум	50	17	35	32	17	15	4	43	94	63	2,0	
Среднее	33	10	24	17	6	10	1	26	75	50	1,0	
Медиана	31	10	25	15	5	10	1	27	73	51	1,0	
$\sigma$	9	4	6	8	5	3	1	11	10	7	0,4	

*Примечание:* \*критерий Уилка-Шапиро, значения выделены жирным шрифтом при  $W-Sh_{\text{расчет.}} < W-Sh_{\text{критич.}}$   
( $\alpha = 0,05$ )

Для оценки изменчивости структуры ГК исследованной группы был проведен PCA-анализ данных <sup>13</sup>C-ЯМР спектроскопии, график представлен на рисунке 18. Показано, что вариативность в строении молекул на 88% определяется двумя компонентами. Первая компонента наиболее тесно положительно коррелирует с алифатическими углеводородами, а отрицательно – с ароматическими фрагментами. По данной оси обособляется большинство городских озер Кольского полуострова, а также Карху, Питьево и Б. Щучье. Для второй компоненты наиболее сильная положительная связь прослеживается с углеродом производных пептидов, углеводов и сложных эфиров и по данной оси озера распределяются примерно в равной пропорции. На диаграмме в координатах  $Al_{H,R} + Ar_{H,R}$  и  $C_{H-al}/O_{N-al}$ , (см. раздел 3.6.) наблюдается сдвиг городских озер Кольского полуострова вверх и вправо, что обозначает потерю молекулами ГК полисахаридов и пептидов, а также линейно коррелирующее с ним увеличение степени гидрофобности ГК (рисунок 19). Результаты статистического расчета *t*- и *F*-критериев не выявили статистически значимой разницы между содержанием O,N-замещенной алифатики в ГК озер Мурманска и остальных озер, однако намеченная тенденция может объясняться отличиями в климатических условиях гумификации в озерах г. Мурманска и прилегающих территорий, что более подробно обсуждается в следующем разделе. В целом, достоверное выявление тонких различий в структуре ГК отложений разных типов озер Арктики требует постановки отдельной методологической задачи и накопления данных.



**Рисунок 18** – Результаты PCA-анализа % содержания структурных фрагментов в ГК озерных отложений Арктики. Соответствие номеров и названий озер представлено в таблице 11



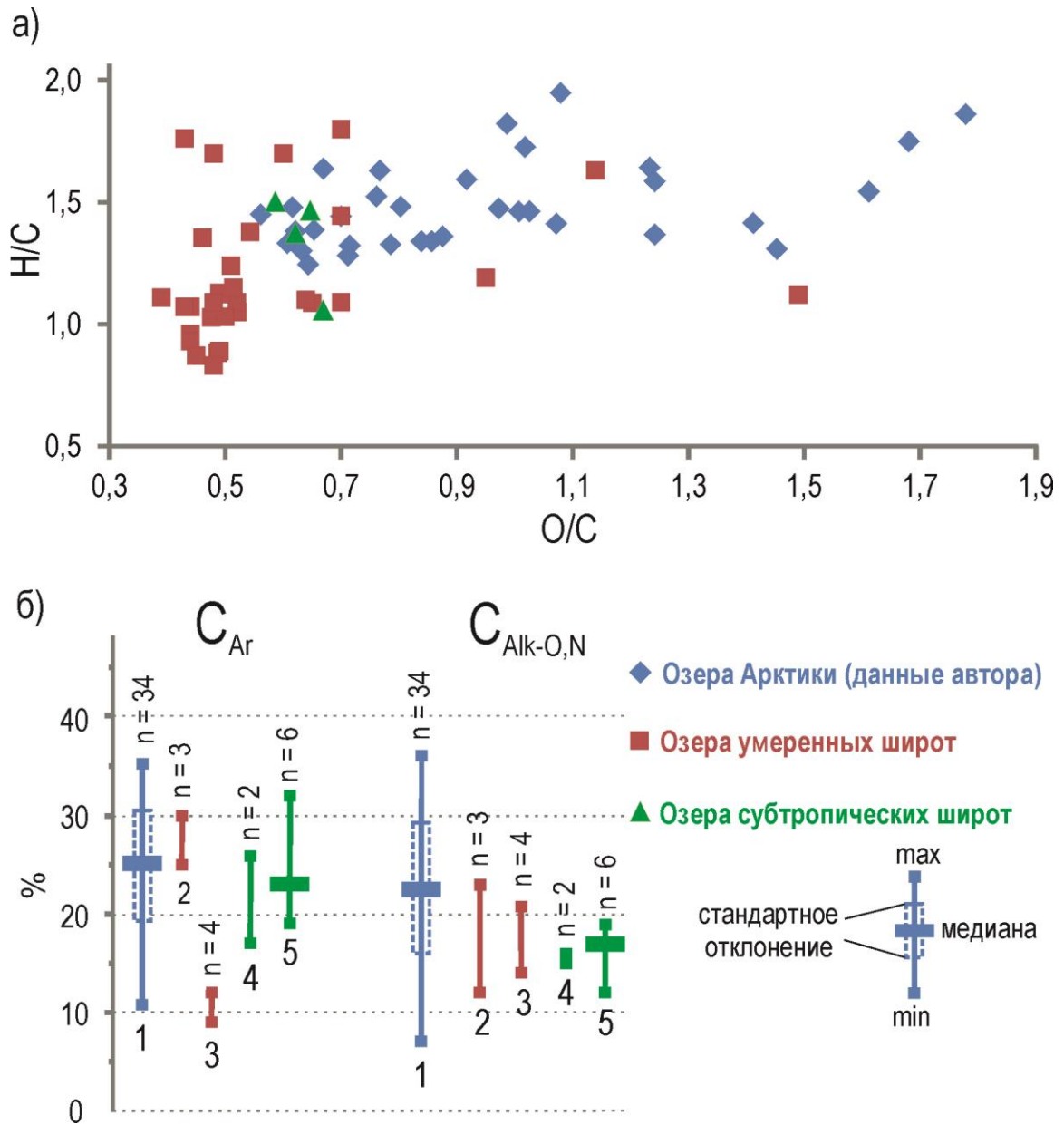
**Рисунок 19** – Диаграмма степени гумификации и гидрофобности молекул ГК отложений озер Арктики. Соответствие номеров и названий озер представлено в таблице 11.

#### 4.5. Влияние условий гумификации на состав и строение гуминовых кислот отложений озер Арктики

Как отмечалось в главе 1, процесс гумификации имеет глобальный характер и с позиции термодинамики принципиально направлен на отбор наиболее устойчивых форм существования органического вещества. ГВ представляют собой систему, находящуюся в подвижном равновесном состоянии, в которой изменения происходят одновременно в противоположных направлениях – распада и синтеза химических соединений [Тахтаджян, 1998]. Таким образом, при исследовании ГК изучению подвергается сложная смесь промежуточных продуктов трансформации биологического материала. В озерах ситуация осложняется также влиянием аллохтонного органического вещества, привносимого с территории водосбора. Однако непрерывная цепь превращений органики задерживается на самом устойчивом звене [Орлов, 1985], поэтому анализ превалирующих паттернов строения и состава, а также результаты сравнительного анализа ГК позволяют выявить основные факторы гумификации, влияющие на химические параметры изучаемой группы ГВ. Напомним также, что на настоящий момент для ГК почв установлена климатическая зональность по степени ароматичности молекул и сохранению в их строении полисахаридных остатков (см. главу 1). Эти структурные характеристики макромолекул ГК дают информацию об условиях их образования и будут далее обсуждаться для изученных отложений озер Арктики.

Низкая степень конденсации (ароматичности) молекул ГК озерных отложений Арктики свидетельствует о замедлении биохимической активности и процессов гумификации органического вещества в изученных озерных экосистемах, что в целом характерно для аквальных (бескислородных) условий [Кононова, 1963; Штин, 2005]. Так, при сопоставлении результатов диссертационного исследования с работами других авторов, посвященных ГК озер умеренных и субтропических широт, выявляется общая тенденция алифатической природы ГК озерных отложений. Это подтверждается как элементным составом (рисунок 20а), в котором Н/С преимущественно принимает значения выше 1, так и данными  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектromетрии (рисунок 20б), где доля ароматики  $\text{C}_{\text{Ar}}$  в структуре макромолекул ГК не превышает 33%. С другой стороны, на слабую степень конденсации молекул ГВ оказывается влияние и климатический фактор: в холодных условиях быстрого расщепления прекурсоров гумификации до мономеров и синтеза конденсированного ядра практически не происходит, высокомолекулярные фрагменты сохраняются длительное время, а строение ГК и ФК сближается [Александрова, 1980; Орлов, 1985]. Кроме того, легкодоступные алифатические молекулы ГК легче перерабатываются микроорганизмами и гумусовое вещество быстрее “омолаживается” [Lodygin et al., 2014]. Однако для выявления аналогичной почвам

климатической зональности степени ароматичности ГК озерных отложений требуется дальнейшее накопление данных из разных климатических зон.



**Рисунок 20** – Сравнение атомных отношений (а) и содержания структурных фрагментов (б) в ГК донных отложений озер Арктики и других климатических зон. а) – озера умеренных широт Иркутской обл. [Semenova et al., 2007], Новосибирской обл. [Сартаков и др., 2015], г. Сургута [Шпынова и др., 2018], Канады [Belzile et al., 1997], Польши [Golebiowska et al., 1996], Латвии [Klavins and Apsite, 1997] и озер субтропических широт Китая [He et al., 2008] и Кореи [Hur et al., 2009]; б) 2, 3 – оз. Очаул [Semenova et al., 2007] и озера Канады [Belzile et al., 1997]; 4, 5 – озера Китая, [He et al., 2008] и Кореи [Hur et al., 2009]



Стоит отметить, что в условиях интенсивного антропогенного воздействия в озерах г. Мурманска и п. Никель биохимические процессы могут подавляться из-за значительного уровня загрязнения донных отложений тяжелыми металлами и нефтепродуктами [Guzeva et al., 2020; Guzeva et al., 2021]. Например, ГК отложений самых южных из изученных, но загрязненных озер (г. Мурманска) характеризуются преимущественно высокими значениями индекса алифатичности, в то время как в образцах озер фоновых близлежащих территорий (оз. Рогозеро и оз. Портлубол, см. раздел 2.1.7.), напротив, процентные доли ароматики наибольшие (таблица 11).

Алифатическая структура ГК донных отложений исследованных озер Арктики согласуется и с особенностями химического состава прекурсоров гумификации тундровых ландшафтов. Преобладающие здесь наземные мхи и лишайники, а также водоросли озерных экосистем характеризуются одними из самых низких содержаний лигнина, который служит основным поставщиком ароматических структур в гумифицирующийся материал [Орлов, 1990; Попов, 2004]. Аналогичная картина была показана при палеогеографических исследованиях бугристых торфяников Большеземельской тундры: установлена достоверная статистическая взаимосвязь доли мохообразных с долей парафиновых фрагментов [Василевич и др., 2022]. Однако авторы подчеркивают, что ботанический состав торфообразователей оказывает меньшее влияние на содержание конденсированных структур в ГК, чем температурные режимы почв в период климатического лета. Д.С. Орлов в своих работах же отмечает, что четкую зависимость строения гумусовых веществ от состава растительных остатков удавалось показать лишь для молодых почв, а в более зрелых эта разница постепенно нивелируется [Орлов, 1990]. В озерных экосистемах к наземным растительным остаткам, сносимым с водосборной площади водоема в донные отложения, прибавляется высшая и низшая водная растительность, а в термокарстовых озерах в цикл гумификации начинает вовлекаться законсервированная в мерзлых торфах органика. Следовательно, тонкие более взаимосвязи между составом прекурсоров и строением ГК выявить достаточно сложно и данный вопрос требует постановки отдельной задачи.

Следующей важной характеристикой процессов гумификации в природных средах является содержание в структуре ГВ линейных углеводных и пептидных остатков, входящих в периферическую часть макромолекул. В работах почвоведов показано, что в ГВ, формирующихся в холодных климатических условиях с медленной биохимической активностью, малоизмененные пептиды и углеводы консервируются в периферической (гидролизуюмую) части макромолекул [Орлов, 1985; Александрова, 1980; Lodigyn et al., 2014]. В данной диссертационной работе показано, что ГК отложений озер самых южных из исследованных территорий (г. Мурманска) с наиболее длительными периодами климатического



лета и микробиологической активности содержат меньше O,N-замещенной алифатики, нежели более холодноводные тундровые озера (рисунок 19). Кроме того, при сравнении суммарного содержания в структуре ГК метоксилов, пептидных и углеводных производных (см. раздел 3.5.,  $S_{\text{Alk-O,N}}$ ) с озерами умеренных и субтропических широт также видна тенденция сохранения этих структур в макромолекулах ГК, формирующихся в холодном климате (рисунок 20б).

Информация о составе и строении ГК особенно важна в контексте потепления климата для понимания для оценки роли озер криолитозоны в процессах вовлечения в биогеохимические циклы законсервированной в многолетней мерзлоте органики и ее дальнейшей минерализации до более простых веществ, в том числе парниковых газов [Аристовская, 1980; Wang and Roulet, 2017]. ГК являются доминирующей и наиболее “зрелой” фракцией органического вещества в донных отложениях, но даже строение ее макромолекул в исследованных озерах Арктики свидетельствует об их легкой, в отличие от ригидного ароматического скелета, доступности для микроорганизмов: преимущественно алифатические молекулы со значительной долей углеводов. Следовательно, в случае увеличения периода климатического лета и биохимической активности легкодоступные углеводные и пептидные фрагменты ГК озерных отложений будут потребляться микроорганизмами в первую очередь. Так, при исследовании двух колонок отложений, отобранных из ледового комплекса и генетически связанного с ним аласа (спущенное термокарстовое озеро) показали, что в период оттаивания ГК теряли именно –СНО и N-содержащие алифатические фрагменты [Zherebker et al., 2019]. Полученные в настоящем диссертационном исследовании результаты о структуре ГК донных отложений озер Арктики согласуются и с другой работой, где в ходе микробиологического инкубационного эксперимента при повышении температуры экспозиции с +4 до +25 °С эмиссия метана из отложений термокарстовых и старичных озер дельты р. Лены увеличивалась [Алексеева и др., 2021]. Кроме того, в указанном исследовании выявлено наличие так называемого «прайминг-эффекта», когда при поступлении легкодоступной органики в метаболические пути минерализации начинает вовлекаться труднодоступное органическое вещество.

#### **4.6. Сравнение исследованных гуминовых кислот и процессов гумификации в отложениях озер Арктики с другими природными средами**

Рассматривая место исследованных ГК в существующей системе знаний о гумусе, необходимо проводить сравнение с обширными выборками опубликованных данных, принимая во внимание гетерогенность природы этих веществ и методологические аспекты их анализа (см. главу 1 и 3). Несмотря на подчеркиваемую всеми исследователями сложность и нерегулярность строения ГВ для ГК и ФК почв уже накоплен большой массив результатов, который определил

для них некоторые средние вариации масс. % основных элементов. Так, работа Д.С. Орлова является одной из самых представительных с позиции исследования разных типов почв (суммарно проанализировано около 300 образцов 12 разновидностей почв). Усредненные значения представлены в монографиях [Орлов, 1985; 1990] и были взяты автором диссертации для расчета средних значений и стандартного отклонения. В качестве зарубежного источника использована не менее обширная статистическая работа, в которой анализировались мировые литературные данные по ГК и ФК почв и других природных сред [Rice and MacCarthy, 1991]. Для сравнения были также взяты результаты по элементному составу ГК почв Арктической зоны РФ [Polyakov et al., 2019a; Polyakov and Abakumov, 2021].

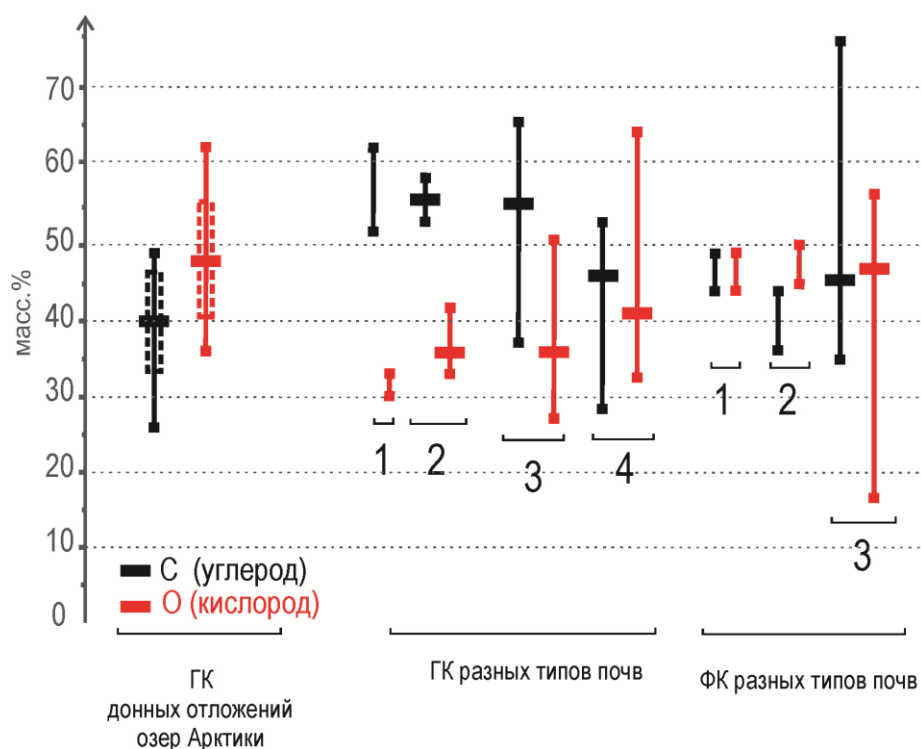
В таблице 12 видно, что наибольшие отличия ГК озерных отложений Арктики от ГК других природных источников проявлены по содержанию С и О. Содержание углерода в ГК первых оказывается ниже, чем во вторых, даже по сравнению с почвами Арктической зоны [Polyakov et al., 2019a; Polyakov and Abakumov, 2021]. Для О характерна обратная картина – его средний масс. % в ГК озерных отложений Арктики выше. В целом, изученные в работе ГК по содержанию О и С в наибольшей степени приближены к ФК почв, нежели к ГК (рисунок 21). Однако следует иметь в виду, что для всех природных сред в статистических расчетах наблюдается недостаток данных о ГВ холодной климатической зоны.

**Таблица 12** – Сравнение элементного состава гумусовых кислот, выделенных из различных источников. min – max – диапазон содержаний в выборке; СР – среднее значение;  $\sigma$  – стандартное отклонение

Источник ГВ	Стат. параметры	масс. %			
		С	Н	N	О
ГК донных отложений озер Арктики, n = 34 (данные автора)	min – max	26,2 – 49,2	3,4 – 6,1	1,0 – 5,4	36,8 – 62,1
	СР $\pm$ $\sigma$	39,5 $\pm$ 6,4	4,9 $\pm$ 0,7	3,0 $\pm$ 1,0	47,7 $\pm$ 7,4
ГК почв [Кононова, 1963]	min – max	52 – 62	3 – 5,5	3,5 – 5,0	30 – 33
ГК почв, n $\approx$ 300 [Орлов, 1990]	min – max	53 – 58	3 – 6	3 – 5	33 – 42
	СР	56	5	4	36
ГК почв, n = 215 [Rice and MacCarthy, 1991]	min – max	37,2 – 64,1	5,0 – 5,3	0,5 – 7,0	27,1 – 51,9
	СР $\pm$ $\sigma$	55,4 $\pm$ 3,8	4,8 $\pm$ 1,0	3,6 $\pm$ 1,3	36,0 $\pm$ 3,7
ГК почв островов Арктики, n = 24 [Polyakov et al., 2019a; Polyakov and Abakumov, 2021]*	min – max	26,5 – 53,4	2,9 – 6,1	1,4 – 5,0	32,5 – 64,2
	СР $\pm$ $\sigma$	45,7 $\pm$ 6,2	5,1 $\pm$ 0,7	3,2 $\pm$ 0,9	41,0 $\pm$ 7,0

ГК морских донных отложений, n = 95 [Rice and MacCarthy, 1991]	min – max	37,5 – 75,8	3,8 – 11,7	1,0 – 10,54	7,9 – 56,6
	CP ± σ	56,4 ± 6,6	4,8 ± 1,0	3,8 ± 1,5	31,7 ± 7,8
ГК пресных природных вод, n = 56 [Rice and MacCarthy, 1991]	min – max	43,7 – 56,0	3,5 – 6,5	0,6 – 7,9	30,8 – 48,2
	CP ± σ	51,2 ± 3,0	0,6 ± 2,0	2,6 ± 1,6	40,4 ± 3,8
ГК торфа, n = 23 [Rice and MacCarthy, 1991]	min – max	50,5 – 62,8	3,6 – 6,57	0,6 – 3,9	30,7 – 43,2
	CP ± σ	57,1 ± 2,5	5,0 ± 0,8	2,8 ± 1,0	35,2 ± 2,7
ФК почв [Кононова, 1963]	min – max	44 – 49	3,5 – 5,0	2 – 4	44 – 49
ФК почв, n ≈ 300 [Орлов, 1990]	min – max	36 – 44	3 – 5	3 – 4,5	45 – 50
ФК почв, n = 127 [Rice and MacCarthy, 1991]	min – max	35,1 – 75,4	4,8 – 5,0	0,5 – 5,9	16,9 – 55,9
	CP ± σ	45,3 ± 5,4	5,0 ± 1,0	2,6 ± 1,3	46,2 ± 5,2

Примечание: \*острова Сосновец, Вайгач, Колгуев, Андрей, о-ва дельты р. Лены, средние значения и стандартное отклонение рассчитаны автором диссертации



**Рисунок 21** – Сравнение содержаний С и О (масс. %) в ГК отложений озер Арктики (по результатам автора) и усредненных данных по гумусовым кислотам разных типов почв (ГК и ФК): 1 – [Кононова, 1963]; 2 – [Орлов, 1990]; 3 – [Rice and MacCarthy, 1991], 4 – [Polyakov et al., 2019a; Polyakov and Abakimov, 2021]. Показан диапазон выборки (численность см. в таблице 12), цветными прямоугольниками обозначены средние значения, пунктирными – стандартное отклонение.

Как упоминалось в разделе 3.7. для корректного представления о роли отдельных элементов в построении молекул ГК необходимо проводить сравнение их атм. % (мольная доля). Если О в почвенных ГК стабильно играет второстепенную роль в построении молекул по отношению к С, то в ГК донных отложениях озер Арктики количество их атомов сближается. При сопоставлении атм. % элементов в таблице 13 прослеживается обеднение ГК донных отложений озер Арктики по С и обогащенность по О по сравнению с почвами.

**Таблица 13** – Элементный состав ГК озерных отложений Арктики и усредненный состав ГК для разных типов почв в атомных процентах. min – max – диапазон содержаний в выборке; CP – среднее значение;  $\sigma$  – стандартное отклонение

Источник ГВ	Статистические параметры	Атм. %			
		С	Н	N	О
Донные отложения озер Арктики, n = 34 (данные автора)	min - max	21,2 – 34,0	34,5 – 48,0	0,7 – 3,2	18,3 – 38,3
	CP $\pm$ $\sigma$	28,9 $\pm$ 3,4	42,6 $\pm$ 3,4	1,9 $\pm$ 0,6	26,7 $\pm$ 5,9
ГК почв, n $\approx$ 300 [Орлов, 1990]	min - max	37,4 – 42,7	32,0 – 42,2	2,0 – 3,0	16,8 – 22,3
	CP	39,7	38,4	2,6	19,5

Сравнение молекулярного строения ГВ разных источников проводилось по данным ЯМР-спектromетрии, так как на настоящий момент она является наиболее мощным инструментом структурного анализа. Однако при сравнении полученных результатов с работами других авторов с достаточной точностью можно говорить лишь об относительной разнице между группами ГВ и некоторых интервалах, в которых меняются структурные параметры (см. раздел 3.6). Наиболее подходящими для сравнения являются области ЯМР-спектра, соответствующие обязательно присутствующим в ГК молекулярным фрагментам и показывающим наибольшую изменчивость в разных группах ГВ: ароматичность/алифатичность, содержание полисахаридных и пептидных составляющих, а также доля карбоксильных групп. Для исследованных ГК озерных отложений Арктики укрупненные области представлены в таблице 14. Как и в случае элементного анализа, наиболее обширные данные по  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектromетрии на настоящий момент накоплены для разных типов почв и торфов, поэтому сравнение проводилось с этими природными источниками. На рисунке 22 представлены диапазоны значений, а также при количестве образцов более 5 по опубликованным данным автором диссертации рассчитаны медианы.

**Таблица 14** – Среднее содержание углерода в основных структурных фрагментах ГК озерных отложений Арктики (по результатам  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии),

$\sigma$  – стандартное отклонение.

Статистический параметр	$C_{\text{Alk}}$	$C_{\text{Alk-O,N}}$	$C_{\text{Ar}}$	$C_{\text{COOH/C=O}}$
	%			
<i>W-Sh*</i>	0,9500	0,9457	0,9650	0,9614
Минимум	19	17	11	4
Максимум	50	46	35	16
Среднее	33	33	24	11
Медиана	31	33	25	11
$\sigma$	9	6	6	3
Коэффициент вариации, %	25	19	42	27

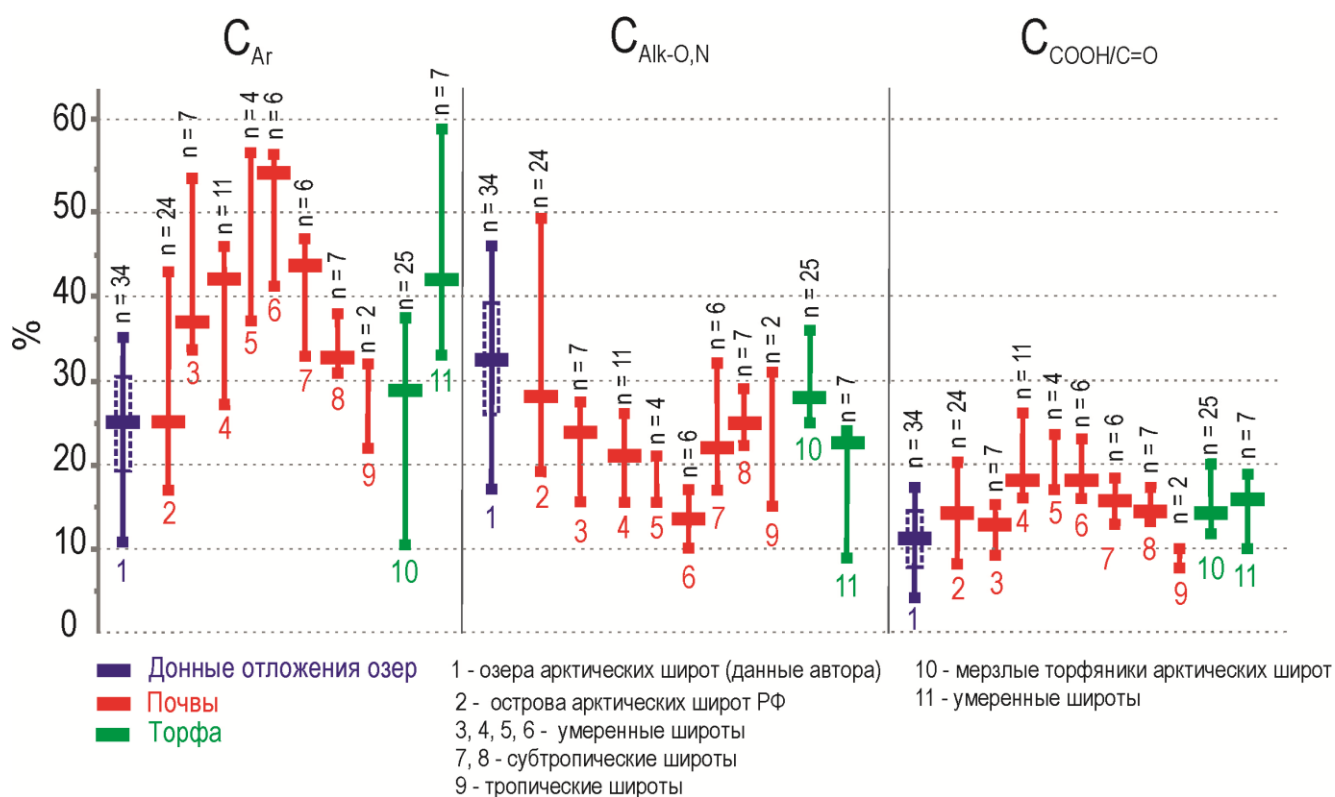
*Примечание:* \*критерий Уилка-Шапиро, значения выделены жирным шрифтом при  $W-Sh_{\text{расчет.}} < W-Sh_{\text{критич.}}$

( $\alpha = 0,05$ )

Как было сказано в разделе 4.4., ГК озерных отложений в целом имеют преимущественно алифатическую природу из-за замедления биохимической активности в аквальных условиях. В то же время, рисунок 22 демонстрирует, что по содержанию ароматических структур ( $C_{\text{Ar}}$ ) ГК отложений озер, почв и торфов арктических широт практически не отличаются, а доля ароматики в них ниже по сравнению с умеренными и субтропическими широтами. Следовательно, холодные климатические условия принципиально способствуют накоплению слабо конденсированных структур в гумифицирующемся материале, а ГК различных источников характеризуются схожей степенью ароматичности.

Доля O,N-замещенной алифатики ( $C_{\text{Alk-O/N}}$ ) в ГК отложений озер Арктики в среднем выше, чем в озерах умеренных и субтропических широт (см. раздел 4.5). Однако на рисунке 22 показано, что исследованные ГК сохраняют в своей структуре больше углеводных и пептидных остатков, чем ГК почв и торфов разных климатических зон, в том числе, арктических широт. Для выявления отличительных особенностей процессов трансформации органики в почвах и озерных экосистемах в холодных климатических условиях производилось сопоставление данных по озерным отложениям и почвам одной территории (дельты р. Лены) [Polyakov et al., 2019a; Polyakov and Abakumov, 2021], что позволяет снизить влияние других факторов гумификации. Статистический анализ выборок по критерию Манна-Уитни ( $U$ ) подтверждает значимую разницу ( $\alpha = 0,05$ ) между содержанием O,N-замещенных алкилов (47 – 110 ppm) в ГК донных отложений озер ( $n = 11$ ) и почв ( $n = 13$ ):  $U_{\text{критич.}} (37) > U_{\text{расчет.}} (1,5)$ . На диаграмме в координатах  $\text{Al}_{\text{H,R}} + \text{Ar}_{\text{H,R}}$  и  $\text{C}_{\text{H-al/O,N-al}}$  (рисунок 23) продемонстрировано, что степень

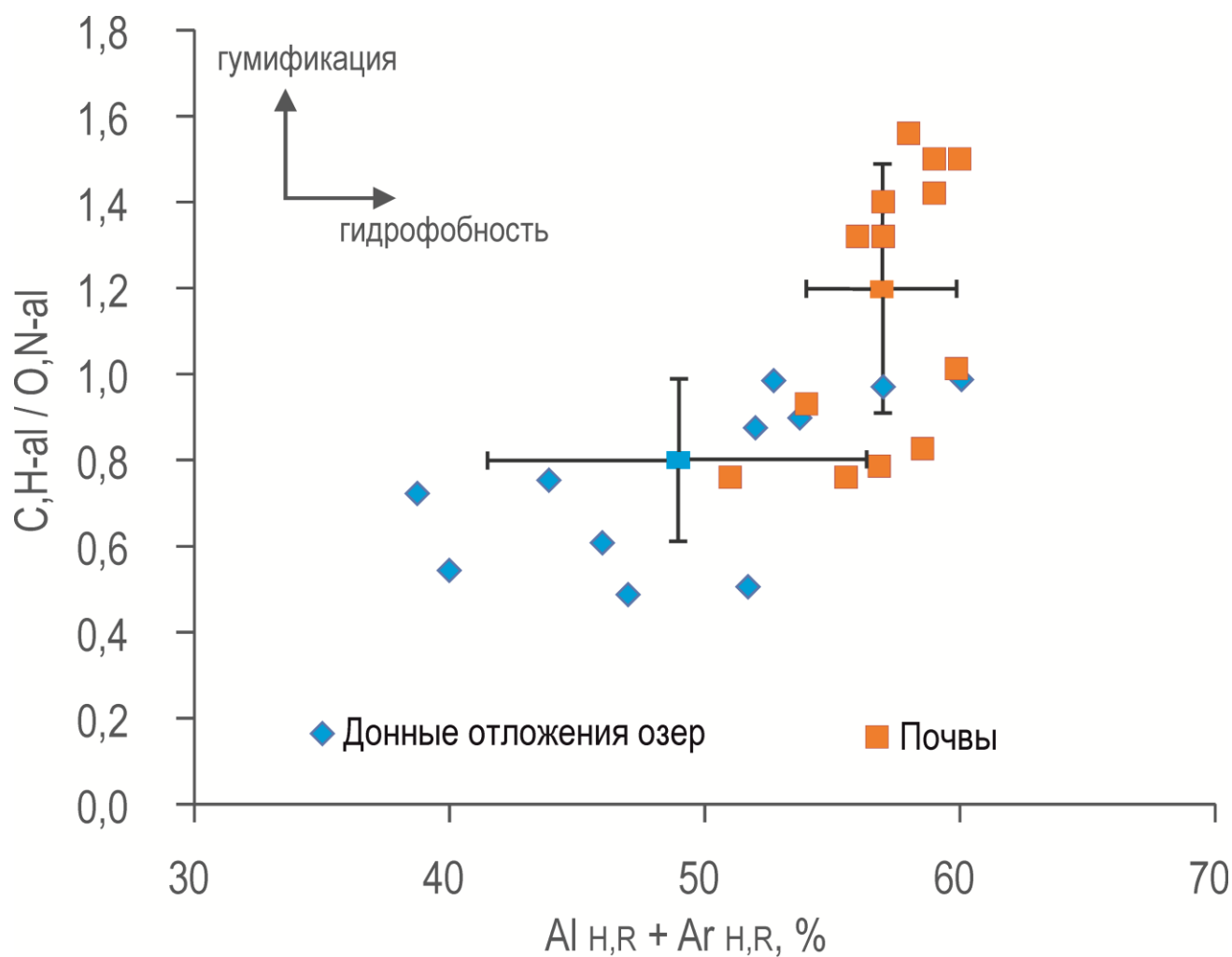
гумификации и гидрофобности у ГК озерных отложений меньше, чем у почвенных. Таким образом, органическое вещество озерных отложений оказывается менее устойчивым к окислению (минерализации) по сравнению с почвами.



**Рисунок 22** – Содержание (min – max, медиана, пунктирная линия – стандартное отклонение) основных структурных фрагментов в ГК разных источников: 1 – данные автора диссертации (таблица 11); 2 – о-ва Сосновец, Вайгач, Колгуев, Андрей, о-ва дельты р. Лены [Polyakov et al., 2019a] и [Polyakov and Abakumov, 2021]; 3, 4, 5, 6 – почвы США и Аргентины [Lobartini and Tan, 1988]; дерново-подзолистые, серые лесные и черноземные почвы РФ [Перминова, 2000; Kholodov et al., 2011]; 7, 8 – почвы Чили [Alekseev and Abakumov, 2020] и Кореи [Hur et al., 2009]; 9 – почвы Индонезии [Lobartini and Tan, 1988]; 10 – торфяники Большеземельской тундры [Василевич и др., 2022]; 11 - низинные и верховые болота Тверской обл. [Перминова, 2000]

Содержание карбоксилов и карбонилов ( $C_{COOH/C=O}$ ) относительно других структурных элементов в молекулах ГК низкая, поэтому разница по данному признаку между донными отложениями, почвами и торфами разных климатических зон наименее выражена. Доля этих групп в исследованных ГК отложений озер меньше, чем в почвах и торфах (рисунок 22). Сопоставив результаты сравнительного анализа состава и строения ГК, нужно отметить, что обогащенность кислородом ГК озерных отложений Арктики по сравнению с другими

природными источниками (таблица 12) объясняется его содержанием в углеводных составляющих и эфирных связях, нежели в группах  $\text{COOH}$  и  $\text{C=O}$ . Данная особенность строения также свидетельствует о невысокой степени зрелости ГК озера Арктики, так как по мере развития процесса гумификации в ГК увеличивается содержание карбоксильных групп [Попов, 2004].



**Рисунок 23** – Диаграмма гумификации ГК из отложений озер (по данным автора) и почв [Polyakov et al., 2019a; Polyakov and Abakimov, 2021] дельты р. Лены. Даны средние значения для каждой выборки и стандартные отклонения.

#### 4.7. Выводы к главе 4

Проведен комплексный анализ состава и строения гуминовых кислот донных отложений озер, расположенных в трех районах АЗРФ. Данная щелочно-растворимая фракция гумусового вещества была получена в удовлетворительных для инструментального анализа количествах из отложений всех 34 изученных озер. Исследованные гуминовые кислоты обеднены углеродом (26 – 49 масс.%) и обогащены кислородом (36 – 62 масс.%) по сравнению со значениями, которые характерны для гуминовых кислот различных типов почв. По атомному отношению Н/С ( $>1,2$ ) образцы из отложений озер Арктики соответствуют насыщенным (циклопарафиновым и парафиновым) углеводородам. Исследованные гуминовые кислоты имеют преимущественно алифатическую структуру ( $AL > 59\%$ ) со значительной долей (17 – 46%) углеводных и пептидных фрагментов в гидролизуемой части макромолекул. Таким образом, в строении проанализированной группы соединений выявлены параметры, которые в целом присущи гуминовым веществам отложений озёр. В то же время, отмечено и влияние ландшафтных особенностей территории на строение гуминовых кислот тундровых озер: для мохово-лишайниковой растительности, которая преобладает на водосборной площади, характерно низкое содержание ароматических структур.

Результаты исследования позволяют судить и о значении климатических условий для гумификации органического материала в изученных водных объектах. В донных отложениях озер Арктики трансформация органики замедлена, поэтому в них накапливаются растительные остатки слабой степени разложенности. Процессы минерализации органического вещества в отложениях исследованных озер преобладают над гумификацией, о чем свидетельствует низкая степень зрелости гуминовых кислот: слабоконденсированные макромолекулы, в структуре которых сохраняются малоизменённые пептидные и углеводные фрагменты. Однако для достоверного выявления климатической зональности состава и строения гуминовых веществ, выделенных из отложений озер, требуется дальнейшее накопление данных.

Сравнительный анализ состава и строения гуминовых кислот разных природных источников выявил меньшую устойчивость гумусового вещества отложений озер Арктики к переработке микроорганизмами (минерализации) по сравнению с почвами как более теплых климатических условий, так и арктических широт. Стабильность органического вещества особенно важна для озер криолитозоны с точки зрения оценки скорости его трансформации до более простых веществ, в том числе парниковых газов. Следовательно, данные характеристики строения гуминовых кислот донных отложений необходимо учитывать при оценке роли термокарстовых озер и подозерных таликов в глобальном цикле углерода.



## Глава 5. Комплексообразование ионов металлов с гумусовыми веществами в донных отложениях озер промышленных районов Арктики

### 5.1. Литологические и физико-химические характеристики донных отложений изученных озер промышленных районов Арктики

Для понимания условий, в которых протекает комплексообразование ионов металлов с гумусовым веществом, был проведен подробный анализ имеющейся информации о литологических и физико-химических параметрах донных озер г. Мурманска: Северного, Семеновского, Среднего, Окуневого, и Ледового (см. раздел 2.1.6.). Результаты представлены в таблице 15.

**Таблица 15** – Характеристики донных отложений (0 – 10 см) исследованных озер г. Мурманска

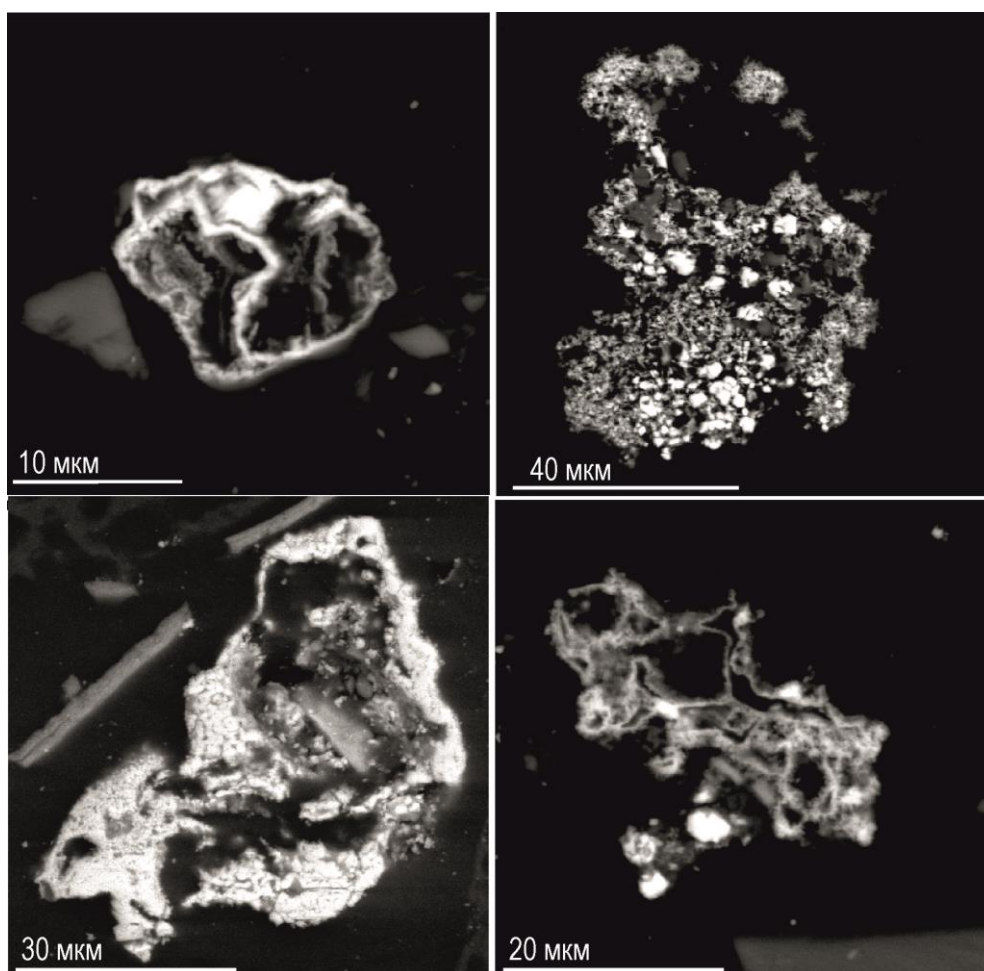
Озеро	Тип и наименование осадка <sup>1</sup>	Породообразующие оксиды <sup>1</sup>			Данные автора диссертации			Уровень загрязнения (PLI) <sup>3</sup>
		SiO <sub>2</sub>	FeO+ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тип осадков по содержанию органического вещества <sup>2</sup>	pH	Eh, mV	
		%						
Северное	Алевритовый песок	36,2	7,4	5,7	Сапропелевые илы	6,7	-132	Экстремальный
Семеновское	Алевритовый алеврит	30,7	8,2	7,5		6,7	-235	Экстремальный
Среднее		42,3	6,0	8,5		7,2	-300	Высокий
Окуневое		Нет данных				6,8	-100	Высокий
Ледовое		44,5	10,5	13,4		Слабо сапропелевые илы	7,0	-171

*Примечание.* <sup>1</sup> – по данным [Слуковский и др., 2023], классификация осадков по [Субетто, 2009]; <sup>2</sup> – см. раздел 4.1.; <sup>3</sup> – Pollution load index по V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb и Pb [Guzeva et al., 2021]

Отложения озер преимущественно относятся к алевритовому типу с высокими (более 30%) содержаниями органического вещества и кремнезема. Исключение составляет оз. Ледовое, так как его отложения содержат меньше органики (18%), а доля породообразующих оксидов ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в них выше, чем в остальных озерах. Окислительно-восстановительная обстановка в донных отложениях всех объектов близка к нейтральным бескислородным (сильно восстановительным) условиям. Во всех озерах показан уровень загрязнения отложений тяжелыми металлами от высокого до экстремального по интегральному показателю PLI [Suresh et al., 2011].

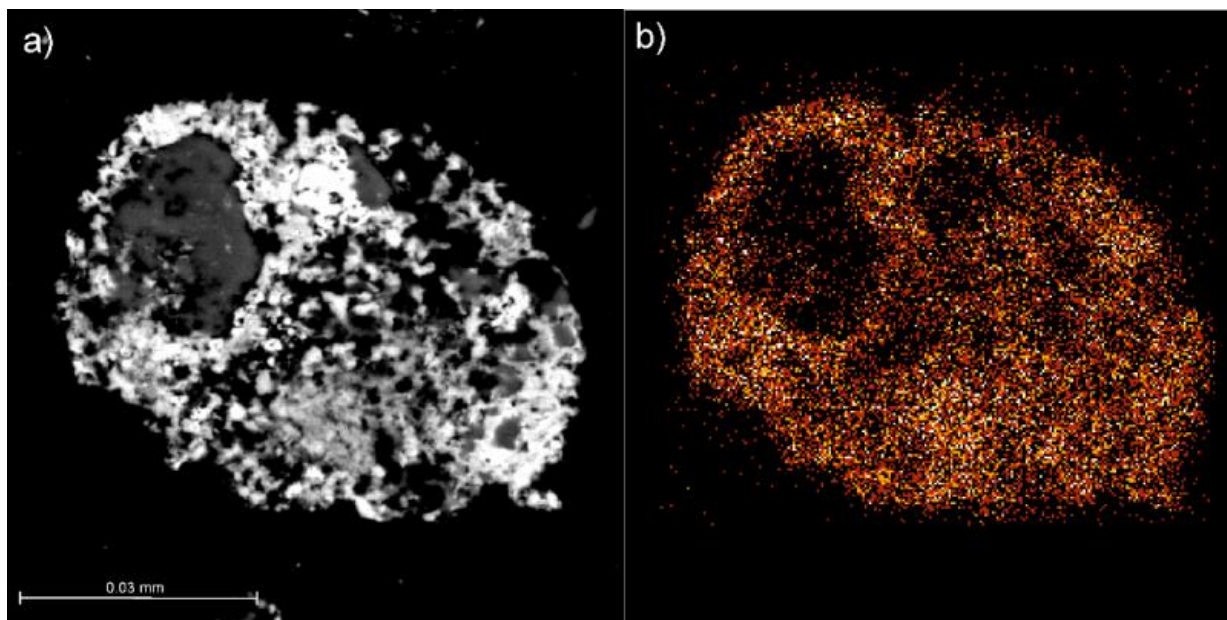
## 5.2. Результаты анализа частиц техногенной пыли в снежном покрове озер г. Мурманска

С помощью СЭМ было проанализировано 20 частиц, примеры представлены на рисунке 24. Размеры частиц варьировали от 3 до 70 мкм, крупные агрегаты часто являлись результатом слипания более мелких образований.



**Рисунок 24** – Частицы техногенной пыли из снежного покрова оз. Среднего (г. Мурманск)

В химическом составе 12 изученных частиц содержалось от 4 до 60% Fe преимущественно в форме оксидов. В двух частицах идентифицированы сульфидные соединения Fe. В семи железистых частицах обнаружены Ni (от 3 до 23%) и V (от 2 до 96%). Одна из частиц почти полностью состояла из оксида V с примесью Fe и Ni (рисунок 25).



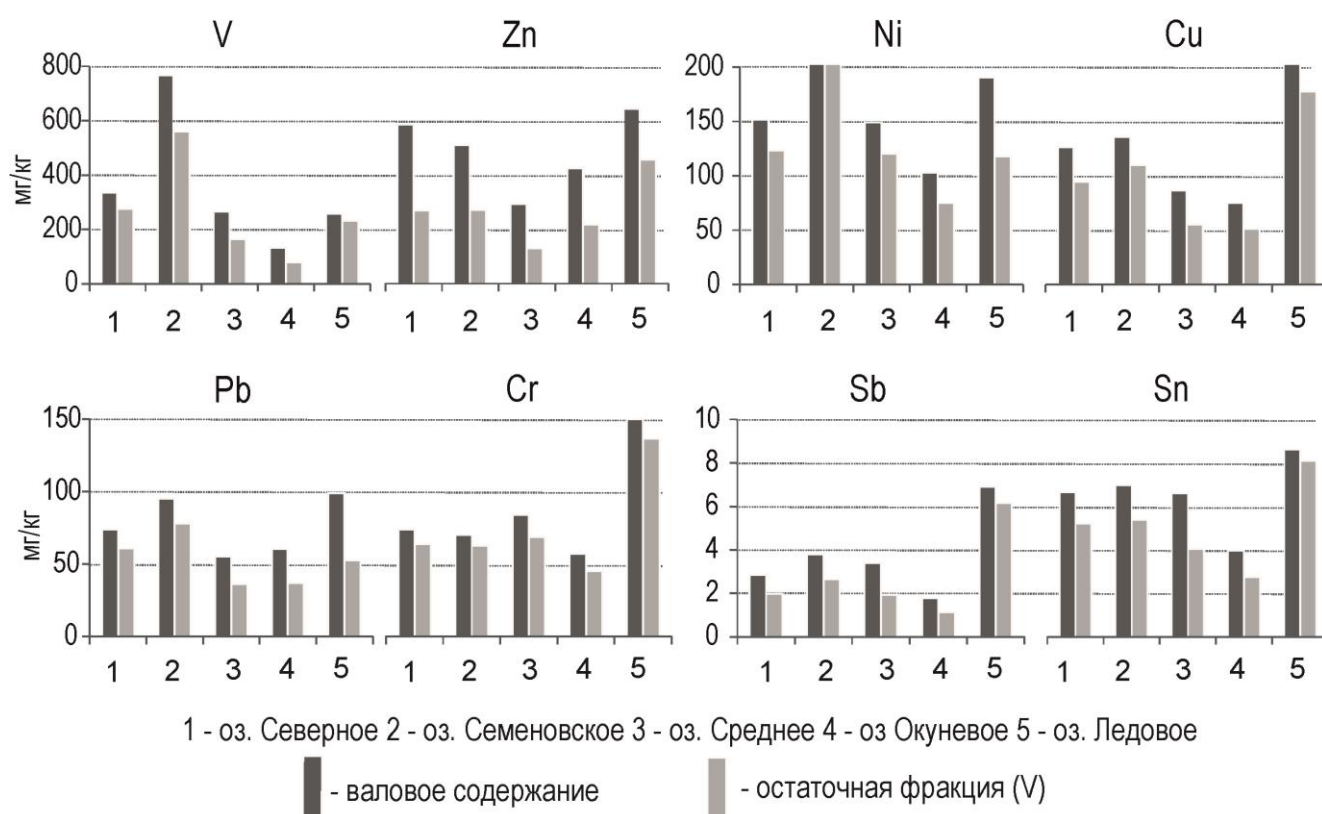
**Рисунок 25** – Фото частицы техногенной пыли (a) с картированием областей наибольших концентраций V (b)

Результаты анализа частиц в снежном покрове позволяют судить о формах техногенных соединений, в составе которых основные загрязнители поступают в водные экосистемы. Например, оксиды Fe-Ni-Cu и сульфиды Ni-Cu-Fe-Co были также обнаружены другими исследователями в пробах снега в городах Мурманской области – Мончегорске, Заполярном и Никеле [Gregurek et al., 1999]. Состав и строение этих агрегатов указывают на то, что их источником являются медно-никелевые предприятия региона.

Таким образом, исследованные в диссертационной работе частицы, содержащие V и Ni, являются летучей золой, которая образуется в результате неполного термического разложения мазутного топлива городской ТЭЦ. Микропримеси этих металлов в составе типичны для данного вида топлива [Геллер, 1965]. Следовательно, в донные отложения озер г. Мурманска Fe, V и Ni от промышленных источников энергетического комплекса поступают в оксидной форме.

### **5.3. Результаты исследования форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях озер г. Мурманска**

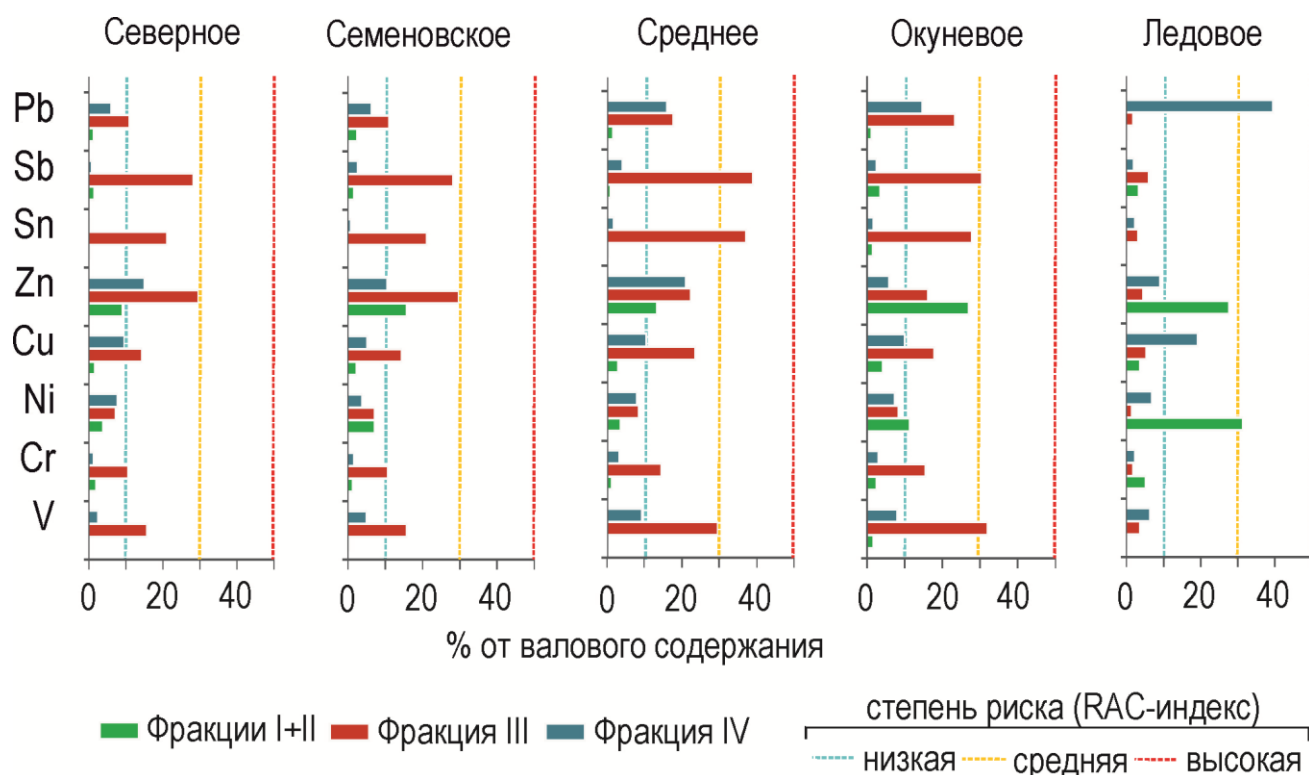
Результаты фракционного анализа V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb и Pb представлены на рисунках 25 и 26. Наибольшие валовые содержания всех элементов наблюдаются в озерах Семеновском и Ледовом. Большинство элементов в отложениях всех озер оказалось связано с устойчивой (остаточной) фракцией, ее доля превышает 50% для всех элементов, за исключением Zn (рисунок 26, фракция V). С одной стороны, металлы в этих соединениях ассоциированы с кристаллической структурой минералов, унаследованных от горных пород территории. Эти формы очень прочно связаны с фазой-носителем и потенциально недоступны для живых организмов. Их геохимическая мобильность обусловлена лишь механическим переносом минеральных частиц. С другой стороны, результаты проведенного анализа частиц техногенной пыли (см. раздел 5.2.) свидетельствуют о том, что V и Ni поступают от промышленных источников в экосистемы озер в виде устойчивых к растворению твердофазных форм – оксидов. То есть, несмотря на высокий уровень накопления V и Ni в городских водоемах, эти элементы оказываются прочно закрепленными в донных отложениях озер. Показано, что первой стадией превращения оксидов в окружающей среде (до их вовлечения в биогеохимические циклы) является медленное растворение, процесс которого может длиться от полугода до нескольких десятилетий [Voegelin et al., 2005; Ladonin and Karpukhin, 2011]. Следует также отметить, что V является анионогенным элементом и в восстановительных условиях (см. таблицу 15) характеризуется низкой геохимической подвижностью [Опекунов, 2012].



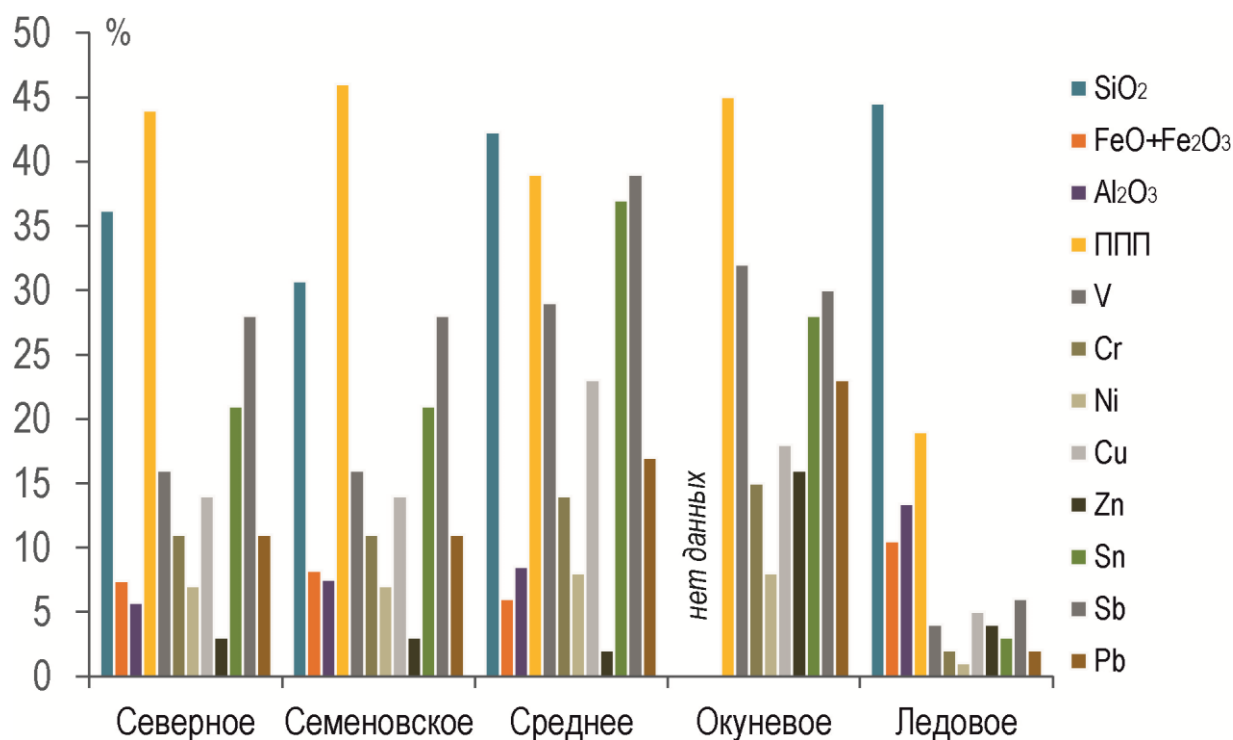
**Рисунок 26** – Содержание тяжелых металлов в донных отложениях (0 – 10 см) озер г. Мурманска

Следующей по значимости формой нахождения для большинства металлов в отложениях всех озер, за исключением оз. Ледового, являются устойчивые комплексы с гумусовым веществом (рисунок 27, фракция III). Извлекаемые на данной стадии соединения металлов с гумусовым веществом (преимущественно с высокомолекулярной фракцией) очень прочны и могут высвободиться только при полной деструкции органического вещества и/или при сильных изменениях физико-химических параметров среды (рН и Eh). Значения коэффициента парной корреляции Пирсона между содержанием органического вещества (ППП, масс. %) и фракцией III металлов составили: V ( $r = 0,67$ ), Cr ( $r = 0,96$ ), Ni ( $r = 0,98$ ), Cu ( $r = 0,90$ ), Zn ( $r = 0,51$ ), Sn ( $r = 0,54$ ), Sb ( $r = 0,98$ ), Pb ( $r = 0,81$ ). Следовательно, образование устойчивых органо-металльных соединений в донных отложениях изученных городских озер определяется, в первую очередь, общим содержанием органического вещества: чем больше органики содержат отложения, тем больше сайтов связывания для металлов оказывается. Устойчивому комплексообразованию способствуют и особенности структуры изученных ГК (см. раздел 4.4.): гибкие алифатические лиганды способны захватывать (хелатировать) металлы и формировать функциональные мостики с соседними молекулами (см. раздел 1.5.). Однако важно учитывать, что взаимодействие металлов с органическим веществом – это конкурентный

процесс [Дину и Шкинев, 2020], в который вступают и породообразующие компоненты осадков ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), а также органические вещества-загрязнители (например, нефтяные углеводороды) [Дину, 2011]. Так, среди изученных озер отложения оз. Ледового характеризуются самыми высокими содержаниями породообразующих оксидов (таблица 15, рисунок 28) и сильным уровнем загрязнения нефтепродуктами [Guzeva et al., 2020]. Данный факт объясняет более низкое содержание органо-метальной фракции в отложениях оз. Ледового по сравнению с остальными изученными водоемами.



**Рисунок 27** – Формы нахождения металлов в донных отложениях озер г. Мурманска: I+II – обменные и специфически сорбированные катионы; III – устойчивые комплексы металлов с гумусовым веществом; IV – катионы, ассоциированные с гидратированными оксидами Fe и Mn



**Рисунок 28** – Геохимические параметры донных отложений озер г. Мурманска (см. таблицу 15) и доля органо-метальной фракции III (% от валового содержания) по данным автора

По средству к высокомолекулярной фракции гумусового вещества металлы составляют следующие ряды активности:

оз. Северное:  $Sb > Sn > V > Cu > Cr > Pb > Zn > Ni$

оз. Семеновское:  $Sb \geq Sn > V > Zn > Cu > Pb > Cr > Ni$

оз. Среднее:  $Sb > Sn > V > Cu > Pb > Cr > Ni > Zn$

оз. Окуновое  $V > Sb > Sn > Pb > Cu > Cr > Zn > Ni$

оз. Ледовое  $Sb > Cu > Zn \geq V \geq Sn \geq Pb \approx Cr > Ni$

В отложения озер Северного, Семеновского, Среднего и Окунового наиболее характерными комплексообразователями являются Sb, Sn и V, а наименее активно устойчивые органо-метальные соединения формируют Zn, Ni и Cr. В работе М.И. Дину и В.М. Шкинева [2020] подчеркивается, что в литературных данных практически не удастся найти одинаковых рядов активностей металлов по отношению к гумусовому веществу природных вод. Аналогичная картина наблюдается и для донных отложений, так как на средство металлов к гумусовому веществу оказывает влияние изменчивость внешних и внутренних факторов миграции химических элементов, а также различия используемых авторами методик

фракционирования. Однако органотфильные свойства Sb, Cu в озерных отложениях отмечаются и в других работах [Слуковский и Даувальтер, 2020]. В оз. Ледовом отложения содержат меньше органики и сильно загрязнены тяжелыми металлами (таблица 15), поэтому степень конкуренции за сайты связывания возрастает, а положение элементов в ряду активности отличается от других озер. Кроме того, в оз. Ледовом наблюдается увеличение роли гидроксидов Fe/Mn в сорбции металлов, в частности, Zn, Pb и Cu (рисунок 27).

Доля потенциально подвижных форм (сумма I и II фракций) для большинства элементов составляет менее 5 – 10%. Эти соединения представлены ионами металлов, находящимися в обменно-поглощенном или специфически сорбированном состоянии компонентами донных отложений, в том числе лабильным (низкомолекулярным) органическим веществом. Такие формы металлов чувствительны к изменениям ионного состава вод и pH. В изученных отложениях озер наиболее мобильны Zn и Ni, максимальная доля подвижных форм для этих элементов обнаружены в оз. Ледовом (рисунок 27). Следовательно, Zn и Ni в условиях конкурентного комплексообразования в донных отложениях изученных озер в большей степени связываются в лабильные комплексы с фульвовыми и гуминовыми кислотами. Однако индекс риска вторичного загрязнения водной толщи из донных отложений не превосходит средней степени риска ни по одному элементу (RAC на рисунке 27).

Таким образом, гумусовое вещество в отложениях городских озер Мурманска связывает большинство металлов-загрязнителей в устойчивые соединения. Как отмечалось в главе 1, если комплексы ГК с металлами содержат несколько донорно-акцепторных связей, то они характеризуются очень высокой устойчивостью. В образовании хелатов участвуют электронодонорные функциональные группы ГК ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ), находящиеся рядом с карбоксильной группировкой (см. раздел 1.5). Результаты диссертационного исследования показывают, что  $>\text{C}=\text{O}$  альдегидов и кетонов в составе молекул ГК практически не фиксируются на ЯМР-спектрах образцов. Наличие  $-\text{OH}$  групп идентифицируется на ИК-спектрах, но их положение относительно  $-\text{COOH}$  не ясно. Кроме того, общее содержание  $\text{C}_{\text{COOH}/\text{C}=\text{O}}$  в ГК донных отложений меньше, по сравнению с почвами, что косвенно говорит об их меньшей потенциальной комплексообразующей способности. Принимая во внимание выше сказанное, важно отметить, что при возрастании количества поступающих в водоемы металлов в реакции могут начинать вовлекаться все менее и менее сильные донорные центры ГК, что уменьшает прочность образующихся органо-металлических комплексов. Ввиду высокого уровня загрязнения озер г. Мурманска тяжелыми металлами [Слуковский и др., 2023], данный факт необходимо учитывать при оценке самоочищающей способности водоемов.



#### 5.4. Выводы к главе 5

В озерах г. Мурманска поверхностные слои донных отложений характеризуются высоким уровнем загрязнения тяжелыми металлами и металлоидами (V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb, Pb) по сравнению с фоновыми (доиндустриальными) значениями, однако элементы закреплены компонентами отложений преимущественно в составе прочных соединений.

Низкая степень геохимической подвижности большинства элементов (не более 5 – 10% обменных и специфически сорбированных форм) обусловлена, во-первых, преобладанием устойчивых форм металлов, ассоциированных либо с кристаллической структурой природных минералов, либо со слаборастворимыми техногенными соединениями, поступающими от промышленных объектов города в озера. Во-вторых, в обогащенных органическим веществом донных отложениях (сапропелях) происходит связывание большинства металлов в устойчивые комплексы с гуминовыми кислотами, в результате чего снижается потенциальная биодоступность загрязнителей в экосистемах озер. Показано, что комплексообразование определяется общим содержанием органического вещества в отложениях. Кроме того, хелатированию металлов могут способствовать и показанные в работе особенности структуры изученных гуминовых кислот: гибкие алифатические молекулы.

Наиболее характерными комплексообразователями с высокомолекулярной фракцией гумусового вещества являются Sb, Sn и V, а Zn и Ni в условиях конкурентного связывания в донных отложениях изученных озер в большей степени ассоциируются с лабильными органо-металльными соединениями. Риск вторичного загрязнения водной толщи не превышает средней степени риска даже для наиболее подвижных элементов. Однако при возрастании количества поступающих в водоемы загрязнителей прочность образующихся комплексов может уменьшаться, что повысит вероятность миграции металлов в водную толщу и вторичного загрязнения водоема. Кроме того, следует принимать во внимание конкуренцию металлов с природными минеральными компонентами за сайты связывания в органическом веществе.

В данной работе показано сходство состава и строения гуминовых кислот озерных отложений во всех изученных районах Арктики, поэтому полученные результаты по Кольскому полуострову будет правомерно учитывать при разработке системы геоэкологического мониторинга и других озер АЗРФ.

## Заключение

В диссертационной работе впервые проведен комплексный анализ состава и строения гуминовых кислот, выделенных из донных отложений озер Арктической зоны РФ. Показаны сходства и различия в строении гумусового вещества, а также процессов гумификации в озерах территорий с разными физико-географическими условиями. Выполнен сравнительный анализ изученной группы гуминовых кислот донных отложений озер с гуминовыми веществами других природных источников. Полученные результаты расширяют представления о глобальных процессах гумификации, протекающих в разных природных средах и климатических условиях. В ходе работы показано, что вопрос климатической зональности гуминовых веществ в аквальных экосистемах требует дальнейшего более детального изучения и постановки отдельных методологических задач.

С практической точки зрения результаты исследования позволили оценить роль гумусового вещества в детоксикации загрязняющих веществ в озерах промышленных регионов Арктики и в будущем могут быть использованы для разработки подходов к геоэкологическому мониторингу водных объектов.

Автор диссертации планирует продолжить исследование процессов трансформации органического вещества в полярных регионах Земли, в частности, в озерах высокоширотной Арктики и оазисов Антарктики, где с этой целью уже проведены экспедиционные работы.

## Список сокращений и обозначений

АЗРФ – Арктическая зона Российской Федерации

ГВ – гуминовые вещества

ГК – гуминовые кислоты

ФК – фульвовые кислоты

ППП – потери веса при прокаливании

СЭМ – сканирующая электронная микроскопии

$^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса по ядрам изотопа  $^{13}\text{C}$

ИК-спектроскопия – спектроскопия в области инфракрасного излучения

IHNS (International Humic Substances Society) - Международное общество по изучению гуминовых веществ

## Список использованной литературы

1. Абакумов Е.В., Поляков В.И., Чуков С.Н. Подходы и методы изучения органического вещества почв карбоновых полигонов России (обзор) / Е.В. Абакумов, В.И. Поляков, С.Н. Чуков // Почвоведение. – 2022. – № 7. – С. 773-786.
2. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л.Н. Александрова. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
3. Алексеева Н.К., Евграфова С.Ю., Децура А.Е., Гузева А.В, Метелева М.К., Федорова И.В. Микробная доступность органического вещества в донных отложениях арктических озер: лабораторный инкубационный эксперимент / Н.К. Алексеева, С.Ю. Евграфова, А.Е. Децура и др. // Проблемы Арктики и Антарктики. – 2021. – Т. 67. – № 1. – С. 100-121.
4. Аристовская Е.В. Микробиология процессов почвообразования / Е.В. Аристовская. – Ленинград, 1980. – 187 с.
5. Атлас Мурманской обл. М.: Главное управление геодезии и картографии при Совете Министров СССР, 1971. – 33 с.
6. Балданова А.Н., Чимитдоржиева Г.Д., Вишнякова О.В. Гумус в морозобойных трещинах лугово-черноземных мерзлотных почв / А.Н. Балданова, Г.Д. Чимитдоржиева // Вестник БГСХА. – 2008. – № 2. – С. 36-39.
7. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Фракционно-групповой состав гумуса криогенных поверхностно-глеевых и гидроморфных почв Большеземельской тундры / В.А. Безносиков, Е.Д. Лодыгин // Biological Communications. – 2012. – № 1. – С. 107-120.
8. Богданов В.Д., Богданова Е.Н., Гаврилов А.Л., Мельниченко И.П., Степанов Л.Н., Ярушина М.И. Биоресурсы водных экосистем полярного Урала / В.Д. Богданов, Е.Н. Богданова, А.Л. Гаврилов. – Екатеринбург, 2004. – 167 с.
9. Большаков В.Н., Бердюгин К.И. О природных условиях Полярного Урала / В.Н. Большаков, К.И. Бердюгин // Коллективная монография по материалам Международной научно-практической конференции “Горные территории: приоритетные направления развития”. – М.: ИИЕТ РАН, 2019 – 689 с.
10. Большая Российская энциклопедия. – 2023. – Режим доступа: <https://old.bigenc.ru/geography/text/3157182>. [дата 12.01.2023]
11. Большиянов Д.Ю., Макаров А.С., Шнайдер В., Штоф Г. Происхождение и развитие дельты реки Лены / Д.Ю. Большиянов, А.С. Макаров, В. Шнайдер и др. – СПб: ААНИИ, 2013. 268 с.
12. Бордовский О.К. Органическое вещество морских и океанических осадков в стадию раннего диагенеза / О.К. Бордовский. – М.: Наука, 1974. – 104 с.

13. Булыгина О.Н., Разуваев В.Н., Александрова Т.М. Описание массива данных суточной температуры воздуха и количества осадков на метеорологических станциях России и бывшего СССР (ТТТР), свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2014620942. – 2008. Режим доступа: <http://meteo.ru/data/162-temperatureprecipitation#описание-массива-данных> [20.02.2023]
14. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. В сборнике Гуминовые вещества в биосфере / Д.С. Орлов. – М.: Наука, 1993. – С. 97-117.
15. Василевич Р.С., Кузнецов О.Л., Лодыгин Е.Д., Зазовская Э.П., Панюков А.Н. Эволюция органического вещества бугристых болот побережья Баренцева моря в условиях меняющегося климата. / Р.С. Василевич, О.Л. Кузнецов, Е.Д. Лодыгин и др. // Почвоведение. –2022. – № 7. – С. 876-893.
16. Гавриленко Б.В., Жабин С.В., Жиров Д.В., Пожиленко В.И. Геология рудных районов Мурманской области / Б.В. Гавриленко, С.В. Жабин, Д.В. Жиров и др.— Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН. – 2002. – 359 с.
17. Геллер З.И. Мазут как топливо / З.И. Геллер.– М.: Недра, 1965. – 496 с.
18. Геокриология СССР. Западная Сибирь / Под ред. Э.Д. Ершова. – М.: Недра, 1989. – 454 с.
19. Геологическая карта Урала. Большая Советская Энциклопедия. Режим доступа: [http://www.etomesto.ru/map-ekaterinburg\\_ural-geologiya-bse/](http://www.etomesto.ru/map-ekaterinburg_ural-geologiya-bse/) [25.03.2023]
20. Геологическая карта: Геологическая карта Кольского полуострова, масштаб: 1:2000000, составлена: Геологический институт КНЦ РАН, 2001. Режим доступа: <https://www.geokniga.org/maps/2982> [20.10.2022]
21. Гречищева Н.Ю. Разработка научных основ применения гуминовых веществ для ликвидации последствий нефтезагрязнения почвенных и водных сред: дис. ... докт. хим. наук / Н.Ю. Гречищева. – М., 2016. – 326 с.
22. Григорьев М.Н. Криоморфогенез устьевой области р. Лены / М.Н. Григорьев. – Якутск: Институт мерзлотоведения СО РАН, 1993. – 175 с.
23. Гришина Л.А. Гумусообразование и гумусное состояние почв / Л.А. Гришина. – М., 1986. – 242 с.
24. Гузева А.В., Федорова И.В. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях озер острова Самойловский, дельта реки Лены / А.В. Гузева, И.В. Федорова // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2020. – № 9, – С. 18-29.
25. Даувальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер / В.А. Даувальтер. –Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. – 242 с.

26. Даувальтер В.А. Минералогический и химический составы донных отложений озер, подверженных влиянию выбросов и стоков ГМК "Норильский никель" / В.А. Даувальтер // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2004. – №. 1. – С. 78-80.
27. Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. Биогеохимические особенности распределения халькофильных элементов (Hg, Cd, Pb, As) в водоемах севера Европейской части России / В.А. Даувальтер, Н.А. Кашулин. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2015. – 136 с.
28. Демидов Н.Э., Гузева А.В., Лапенков А.Е. На снегоходе от Воркуты через полярный Урал в ямальскую тундру / Н.Э. Демидов, А.В. Гузева, А.Е. Лапенков // Российские полярные исследования. – 2022. – Т. 3 – № 49. – С. 18-23.
29. Демин В.И. Основные климатические тенденции на Кольском полуострове за период инструментальных метеорологических измерений / В.И. Демин // Труды КНЦ РАН. – 2012. – Т. 9. – С. 97-108.
30. Дину М.И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на процессы комплексообразования с ионами металлов (модельные эксперименты и расчеты): автореф. ... канд. хим. наук / М.И. Дину. – 2011. – 23
31. Дину М.И. Геохимические особенности распределения элементов по формам существования в озерах Европейской территории России и Западной Сибири / М.И. Дину // Геохимия. – 2018. – № 10. – С. 988-997.
32. Дину М.И. Сравнение комплексообразующих способностей фульвокислот и гуминовых кислот с ионами железа и цинка / М.И. Дину // Водные ресурсы. – 2010. – № 1. С. 65-69.
33. Дину М.И., Шкинев В.М. Комплексообразование ионов металлов с органическими веществами гумусовой природы: методы исследования и структурные особенности лигандов, распределение элементов по формам / М.И. Дину, В.М. Шкинев // Геохимия. – 2020. – № 2. – С. 165-167.
34. Добровольский В.В. Основы биогеохимии / В.В. Добровольский. – М, 1998. – 400 с.
35. Драгунов С.С. Химическая природа гуминовых кислот / С.С. Драгунов // Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения. – Т. 2. Киев, 1962. – С. 11-22.
36. Другова Т.П. Сравнительный анализ бриофлоры городов Мурманской области / Т.П. Другова // Труды КарНЦ РАН. – 2017. – № 1. – С. 32-49.
37. Дударчик И.М. Связывание гуминовых кислот глинистыми минералами / И.М. Дударчик // В книге «Гуминовые вещества в биосфере». – М.: Наука, 1993. – С. 139-143.
38. Ежегодные доклады о состоянии окружающей среды Мурманской области. – Режим доступа: <https://gov-murman.ru/region/environmentstate> [04/22/2020]

39. Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М., Кыдралиева К.А. Особенности комплексообразования гуминовых кислот с ионами металлов / Ш.Ж. Жоробекова // Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. – 1991. – № 10. – С. 71.
40. Заварзина А.Г., Кравченко Е.Г., Константинов А.И., Перминова И.В., Чуков С.Н., Демин В.В. Сравнение свойств препаратов гуминовых кислот, выделенных из почв щелочной экстракцией в присутствии и отсутствии кислорода / А.Г. Заварзина, Е.Г. Кравченко, А.И. Константинов и др. // Почвоведение. – 2019. – № 8. – С. 910-922.
41. Зубова Е.М., Кашулин Н.А., Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Валькова С.А., Вандыш О.И., Терентьев П.М., Черепанов А.А. Долговременная динамика основных компонентов экосистемы озера куэтсъярви (система реки Пасвик, Мурманская область) / Е.М. Зубова, Н.А. Кашулин, В.А. Даувальтер и др. // Биосфера. – 2019. – 11. – № 4. – С. 178-200.
42. Игнатенко И.В. О зависимости между глубиной залегания многолетней мерзлоты и характером профиля в почвах Крайнего Севера / И.В. Игнатенко // В книге «Почвенный криогенез и мелиорация мерзлотных и холодных почв». – М.: Наука, 1975. – С. 59-61.
43. Караваяева Н.А. Тундровые почвы Северной Якутии / Н.А. Караваяева. – М.: Наука, 1969. – 208 с.
44. Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев, П.М., Денисов, Д.Б., Валькова С.А. Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Баренцева моря) / Н.А. Кашулин, С.С. Сандимиров, В.А. Даувальтер. – Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН, 2010. – 235 с.
45. Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Терентьев П.М., Денисов Д.Б. Экологический каталог озер Мурманской области. Северо-западная часть Мурманской области и приграничной территории сопредельных стран / Н.А. Кашулин, С.С. Сандимиров, В.А. Даувальтер и др. – Апатиты: КНЦ РАН, 2009. – 27 с.
46. Кащенко А.С. К вопросу о генетическом единстве гуминовых и фульвокислот в дерново-подзолистой почве / А.С. Кащенко // Записки Ленингр. с.-х. ин-та. – 1962. – Т. 84. – С. 7-10.
47. Кеммерих А.О. Общая характеристика территории Полярного Урала / А.О. Кеммерих // Полярный Урал. – М.: Физкультура и спорт. – 1966. – 112 с.
48. Колесников Р.А., Печкин А.С., Моргун Е.Н. Почвы Ямало-ненецкого автономного округа (морфология и разнообразие) / Р.А. Колесников, А.С. Печкин, Е.Н. Моргун. – Салехард, СПб: ГеоГраф, 2022. – 100 с.
49. Кольский полуостров // Кольская энциклопедия. / Гл. ред. А. Н. Виноградов. – СПб, Апатиты: КНЦ РАН, 2009. – с. 357. – Режим доступа: [https://ke-culture.gov-murman.ru/murmanskaya\\_oblast/5237/#100370](https://ke-culture.gov-murman.ru/murmanskaya_oblast/5237/#100370) [21.10.2022]

50. Кононова М.М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения / М.М. Кононова. – М., 1951. – 391с.
51. Кононова М.М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения / М.М. Кононова. – М., 1963. – 315 с.
52. Королева Н.Е. Зональная тундра на Кольском полуострове - реальность или ошибка? / Н.Е. Королева / Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2006. – Т. 9. – №. 5. – С. 747-756.
53. Кошелев А.В., Каабак Л.В., Головков В.Ф., Беликов В.А., Деревягина И.Д., Елеев Ю.А., Глухан Е.Н. Превращения соединений ртути в окружающей среде и ее связывание органическими веществами гуминового происхождения / А.В, Кошелев, Л.В. Каабак, В.Ф. Головков и др. // Химия и технология органических веществ. – 2020. – Т. 4. – № 16. С. 77-88.
54. Курилов П.И., Федотов П.С., Круглякова Р.П., Шевцова Н.Т. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря / П.М, Курилов, П.С. Федотов, Р.П. Круглякова и др. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. – 9. – С. 58-62.
55. Ладонин Д.В. Формы соединений тяжёлых металлов в техногенно-загрязнённых почвах: дис. ... док. биол. наук. / Д.В. Ладонин. – МГУ, 2016. – 383 с.
56. Ladonin D.V., Karpukhin M.M. Fractional composition of nickel, copper, zinc, and lead compounds in soils polluted by oxides and soluble metal salts / D.V. Ladonin, M.M. Karpukhin // Eurasian Soil Science. – V. 44. – 874.
57. Лактионов Н.И. Формы связей гумуса с минеральной частью почв / Н.И. Лактионов // Генезис и плодородие почв.– Харьков, 1982. – 284 с.
58. Левашкевич Г.А. Взаимодействие гумусовых кислот с гидроокисями железа и алюминия / Г.А. Левашкевич // Почвоведение. – 1966. – № 4 – С. 58-66.
59. Макунина А.А. Ландшафты Урала / А.А. Макунина. – М.: Изд-во МГУ. – 1974. – 158 с.
60. Мергелов Н.С., Таргульян В.О. Процессы накопления органического вещества в минеральной толще мерзлотных почв приморских низменностей восточной Сибири / Н.С. Мершелов, В.О. Таргульян // Почвоведение. – 2011. – № 3. – С. 275-287.
61. Мишустин Е.Н., Мирзоева В.А. Микрофлора северных почв / Е.Н, Мишустин, В.А, Мирзоева // Проблемы Севера. –1964. – № 8. – С. 170-199.
62. Моисеенко Т.И. Формирование качества поверхностных вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водосборы арктического бассейна / Т.И. Моисеенко и др. – Апатиты, 1996. 264 с.



63. Новикова С.П., Гаськова О.Л. Влияние природных фульвокислот на растворимость сульфидных руд (экспериментальное изучение) / С.П. Новикова, О.Л. Гаськова // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – №5. – С. 665-675.
64. Опекунов А.Ю., Мануйлов С.Ф., Шахвердов В.А., Чураков А.В., Куринный Н.А. Состав и свойства донных отложений Р. Мойки и Обводного канала (Санкт-Петербург) / А.Ю. Опекунов, С.Ф. Мануйлов, В.А. Шахвердов и др. // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. – 2012. – № 2. – 65-80.
65. Опекунов А.Ю. Экологическая седиментология / А.Ю. Опекунов. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2012. – 224 с.
66. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 333 с.
67. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 332 с.
68. Орлов Д.С. Теоретические и прикладные проблемы химии гумусовых веществ / Д.С. Орлов // Итоги науки и техники: Почвоведение и агрохимия. – 1979. – № 2. – С. 58-132
69. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 376 с.
70. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации / Д.С. Орлов, О.Н. Бирюкова, Н.И. Суханова. – М.: Наука, 1996. – 256 с.
71. Официальный сайт “Международного общества по изучению гуминовых веществ” (International Humic Substances Society – IHSS). – Режим доступа: <https://humic-substances.org/what-are-humic-substances-2/> [14.10.2022].
72. Переверзев В.Н. Биохимия гумуса и азота почв Кольского полуострова / В.Н. Переверзев. – Л.: Наука, 1987. – 303 с.
73. Переверзев В.Н. Почвы и почвенный покров Кольского полуострова: история и современное состояние исследований / В.Н. Переверзев // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2011. – № 1. – С. 39-43.
74. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... доктора хим. наук. / И.В. Перминова. – МГУ: Москва, 2000. – 359 с.
75. Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В., Жабин С.В. Геология рудных районов Мурманской области / В.И. Пожиленко, Б.В. Гавриленко, Д.В. Жиров и др. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2002. – 359 с.
76. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения) / В.В. Пономарева, Т.А. Плотникова. – Л., 1980. – 221 с.
77. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование: монография / А.И. Попов под ред. Е. И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. – 248 с.

78. Попов А.И., Чертов О.Г. Гуминовые вещества важное звено в функционировании системы «почва-растение»/ Гумус и почвообразование / А.И. Попов, О.Г. Чертов // Сб. науч. трудов С.-Петерб. гос. аграрн. ун-та. СПб. – 1997. – С. 24-31.
79. Романенко Ф.А., Гаранкина Е.В. Формирование и строение многолетнемерзлых пород у южной границы криолитозоны на Кольском полуострове / Ф.А. Романенко, Е.В. Гранкина // Криосфера Земли. – 2012. – Т. 16. – № 3. – С. 72-80.
80. Саэт Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П., Смирнова Р. С., Башаркевич И. Л., Онищенко Т. Л., Павлова Л. Н., Трефилова Н. Я., Ачкасов А. И., Саркисяни С. Ш. / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. // Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
81. Сандимиров С.С. Современное гидрохимическое состояние озерно-речной системы реки Пасвик (Кольский полуостров) / С.С. Сандимиров // Труды Кольского научного центра РАН. – 2012. – Т. 1. – № 2. – С. 88-98.
82. Сартаков М.П., Шпынова Н.В., Дерябина Ю.М., Комиссаров И.Д. Элементный состав гуминовых кислот сапротелей Среднего Приобья и юга Обь-Иртышского бассейна Западной Сибири / М.П. Сартаков, Н.В. Шпынова, Ю.М. Дерябина и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 5. – С. 523-526.
83. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого / В.И. Слесарев. – СПб, 2001. – 784 с.
84. Слуковский З.И., Даувальтер В.А. Особенности накопления свинца, сурьмы и кадмия в отложениях малых озер юга Карелии / З.И. Слуковский, В.А. Даувальтер // Труды Карельского научного центра. – 2020. – № 4. – С. 75-94.
85. Слуковский З.И., Денисов Д.Б., Даувальтер В.А., Зубова Е.С, Мязин В.А., Гузева А.В., Черепанов А.А., Постевая М.А., Валькова С.А., Терентьев П.М., Фокина Н.В., Косова А.Л., Постнова С.В., Сошина А.С. Озера города Мурманска: гидрологические, гидрохимические и гидробиологические особенности / З.И. Слуковский, Д.Б. Денисов, В.А. Даувальтер и др. – Апатиты: Издательство ФИУ КНЦ РАН, 2023. – 174 с.
86. Страхов Н.М., Бродская Н.Г., Князева Л.М., Разживина А.Н., Ратеев М.А., Сапожников Д.Г., Шишова Е.С. Образование осадков в современных водоемах / Н.М. Страхов, Н.Г. Бродская, Л.М. Князева и др. – М.: АН СССР, 1954. – 791 с.
87. Страховенко В.Д., Таран О.П., Ермолаева Н.И. Геохимическая характеристика сапротелевых отложений малых озер Обь-Иртышского междуречья / В.Д. Страховенко, О.П. Таран, Н.И. Ермолаева // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – №10. – С. 146-147.
88. Субетто Д.А. Донные отложения озер: палеолимнологические реконструкции: монография / Д. А. Субетто. – Санкт-Петербург: Изд-во РГПУ имени Герцена, 2009. – 339 с.

89. Тахтаджян А. Л. Принципы организации и трансформации сложных систем: эволюционный подход. СПб, 1998. – 117 с.
90. Тельнова Н.А., Лукашов А.А. Мурманская область / председ. Ю.С. Осипов и др., отв. ред. С.Л. Кравец // Большая Российская Энциклопедия (в 30 т.). – Москва: Научное издательство «Большая российская энциклопедия», 2013. – С. 476-488.
91. Терешенкова И.А. Влияние биохимического состава опада на превращения органических веществ при формировании серых лесных почв / И.А. Терешенкова // Вестн. Ленингр. ун-та. – 1980. – № 9. – С. 81-91.
92. Томирдиаро С.В. Вечная мерзлота и освоение горных стран и низменностей (на примере Магаданской области и Якутской АССР) / С.В. Томирдиаро. – Магадан: Магаданское книжное издание, 1972. – 172 с.
93. ФГБУ ВСЕГЕИ: Государственная геологическая карта Российской Федерации. Карта Четвертичных отложений.S-51, S-52: 1:1000000, Министерство Природных ресурсов и Экологии Российской Федерации. – 2014. – Режим доступа: <http://webmapget.vsegei.ru/index.html> [18.01.2022].
94. Федотов Г.Н., Шалаев В.С., Рудометкина Т.Ф., Росете И.С. Уровни организации гумусовых веществ в почвах / Г.Н. Федотов, В.С. Шалаев, Т.Ф. Рудометкина и др. / Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2010. – № 7. – С. 70-77.
95. Фоминых Л.А., Золотарева Б.Н., Пинский Д.Л. Сравнительный анализ палеопочв в древних ландшафтах севера России / Л.А. Фоминых, Б.Н. Золотарева, Д.Л. Пинский // Криосфера Земли. – 2010. – Т. 14. – № 2. – С. 56-68.
96. Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Константинов А.И., Перминова И.В. Препаративный выход и свойства гуминовых кислот при последовательных щелочных экстракциях / В.А. Холодов, Н.В. Ярославцева, А.И. Константинов и др. // Почвоведение. – 2015. – № 10. – С. 1222-1231.
97. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе / А.К. Чарыков, Н.Н. Осипов. – Л., 1991. – 234 с.
98. Чертов О.Г. Имитационная модель минерализации и гумификации лесного опада и подстилки / О.Г. Чертов // Журн. общей биол. – 1985. – Т. 46. – № 6. – С. 794-804.
99. Четверова А.А., Федорова И.В., Потапова Т.М., Бойке Ю. Гидрологические и геохимические особенности современного состояния озер о. Самойловский в дельте р. Лены / А.А. Четверова, И.В. Федорова, Т.М. Потапова и др. // Проблемы Арктики и Антарктики. – 2013. – Т. 1. – № 95. – С. 97-110.

100. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия / С.Н. Чуков. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. – 216 с.
101. Шпынова Н.В., Сартаков М.П. Комиссаров И.Д. Ефанов М.В. Элементный состав гуминовых кислот исходных и термообработанных сапропелей озер Сургутского района ХМАО-Югры / Н.В. Шпынова, М.П. Сартаков, И.Д. Комиссаров и др. // Современные технологии. – 2018. – № 9. – С. 161-165.
102. Штин С.М. Озерные сапропели и их комплексное освоение / С.М. Штин. – М.: Изд-во МГТУ, 2005. – 373 с.
103. Achard Chemische Untersuchung des Torfs., Crell's / F.K. Achard // Chem. Ann. – 1786. – № 2. – P. 391-403.
104. Alekseev I., Abakumov E. <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy of humic substances isolated from the agricultural soils of Puchuncavi (El Melón and Puchuncavi areas), central Chile / I. Alekseev, E. Abakumov // Soil & Water Research. – 2020. – P. 1-8.
105. Angst G., Mueller K.E., Kögel-Knabner I., Freeman K.H., Mueller C.W. Aggregation controls the stability of lignin and lipids in clay-sized particulate and mineral associated organic matter / G. Angst, K.E. Mueller, I. Kögel-Knabner et al. // Biogeochem. – 2017. – V. 132. – P. 307-324.
106. Antcibor I., Eschenbach A., Zubrzycki S., Kutzbach L. Trace metal distribution in pristine permafrost-affected soils of the Lena River delta and its hinterland, Northern Siberia, Russia / I. Antcibor, A. Eschenbach, S. Zubrzycki et al. // Biogeosciences. – 2014. – V. 11. – P. 1-15.
107. Are F., Reimnitz E. An overview of the Lena River Delta settings: geology, tectonics, geomorphology, and hydrology / F. Are, E. Reimnitz // Journal of Coastal Research. – 2000. – V. 16. – P. 1083-1093.
108. Baia H., Weia S., Jianga Zh., Hea M., Yea B., Liu G. Pb (II) bioavailability to algae (*Chlorella pyrenoidosa*) in relation to its complexation with humic acids of different molecular weight / H. Baia, S. Weia, Zh. Jianga et al. // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2019. – V. 167. – P. 1-9.
109. Belzile N., Joly H., Li H. Characterization of humic substances extracted from Canadian lake sediments / N. Belzile, H. Joly, H. Li // Canadian Journal of Chemistry. – 1997. – № 75. – P. 14-27.
110. Bondareva L, Fedorova N. The effect of humic substances on metal migration at the border of sediment and water flow / L. Bondareva, N. Fedorova // Environmental Research – 2020. – № 190. – 109985.
111. Chen J.C., Leboeuf E.J., Choia S., Gua B. Spectroscopic characterization of structural and functional properties of natural organic matter fractions / J.C. Chen, E.J. Leboeuf, S. Choia et al. // Chemosphere. – 2002. – № 48. – P. 59-68.

112. Chetverova A., Skorospekhova T., Morgenstern A., Alekseeva N., Spiridonov I., Fedorova I. Hydrological and hydrochemical characteristics of lakes in the Lena River delta (Northeast-Siberia, Russia) / A. Chetverova, T. Skorospekhova, A. Morgenstern et al. // *Polarforschung*. – 2017. – V. 87. – № 2. – P. 111-123.
113. Cook R.L., Langford C.H. A Biogeopolymeric View of Humic Substances with Application to Paramagnetic Metal Effects on <sup>13</sup>C NMR in Understanding Humic Substances. *Advanced Methods, Properties and Applications* / R.L Cook., C.H. Langford. – Cambridge, 1999. P. 31-48.
114. Dai X., Ping C., Michaelson G. Characterizing soil organic matter in Arctic tundra soils by different analytical approaches / X. Dai, C. Ping, G. Michaelson // *Org Geochem*. – 2002. – V. 33. – № 4. – P. 407-419.
115. Dauvalter V., Kashulin N. Assessment of the ecological state of the Arctic freshwater system based on concentrations of heavy metals in the bottom sediment / V. Dauvalter, N. Kashulin // *Geochemistry International*. – 2018. – V. 56. – № 8. – P. 842-856.
116. Demidov N.E., Gunar A.Yu., Balihin E.I., Gagarin V.E., Guzeva A.V., Dezhgnikova A.A., V. S. Kazantsevd, A. V. Koshurnikov, A. I. Narizhnaya. Structure, Gas Content, and Thermal State of Perennial Frost Mounds (Pingos) in the Vas-Yugan River Valley (Vicinity of the City of Salekhard, Western Siberia) / N.E. Demidov, A.Yu. Gunar, E.I. Balihin et al. // *Izvestiya Atmospheric and Oceanic Physics*. – 2022. – V. 58. – № 10. – P. 1226-1235.
117. Dong Y., Lin H., Zhao Y., Menzembere E. Remediation of vanadium-contaminated soils by the combination of natural clay mineral and humic acid / Y. Dong, H. Lin, Y. Zhao et al. // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – № 279. – 123874.
118. Dziadowiec H., Gonet S. Plichta W. Properties of humic acids of Arctic tundra soils in Spitsbergen / H. Dziadowiec, S. Gonet, W. Plichta // *Polish Polar Research*. – 1994. – № 15. – P. 71-81.
119. Förstner U., Chemical forms of metal enrichment in recent sediments. *Ore genesis* / G. Amstutz et al. (Eds.). – New York: Springer-Verlag., 1982. – P. 191-199.
120. Garcia I., Polo A. Influence of vegetation on the characteristics of the organic matter of the soils of Alfagnara (Sierra de Alfacar-Granada, Spain) / I. Garcia, A. Polo // *Anales de Edafologia y Agrobiologia*. – 1985. – 44b. – P. 81-82.
121. Golebiowska D., Mielnik L., Gonet S. Characteristics of humic acids in bottom sediments of Lobelia lakes / D. Golebiowska, L. Mielnik, S. Gonet // *Environment International*. – 1996. – № 22. – P. 571-578.
122. Gregurek D., Melcher E., Pavlov V. A., Reimann C., Stumpf, E. F. Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola

- Peninsula, NW Russia / D. Gregurek, E. Melcher, V.A. Pavlov et al. // *Mineralogy and Petrology*. – 1999. – V. 65. – № 87. – P. 111.
123. Gruebel K., Davis J. Leckie J. The feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soils and sediments / K. Gruebel, J. Davis, J. Leckie // *Soil Science Society of America Journal*. – 1988. – № 52. – P. 390-397.
124. Guzeva A., Slukovskii Z., Dauvalter V., Denisov D. Trace element fractions in sediments of urbanized lakes of the arctic zone of Russia / A. Guzeva, Z. Slukovskii, V. Dauvalter et al. // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2021. – № 193. – 378.
125. Guzeva A., Slukovskii Z., Myazin V. Geochemical features of lakes located in an urbanised area of the Russian Arctic (Murmansk region) / A. Guzeva, Z. Slukovskii, V. Myazin // *Limnology and Freshwater Biology*. – 2020. – № 4. – P. 511-512.
126. Guzeva A.V., Elizarova I.R., Lapenkov A.E., Slukovskii Z.I. Fractions of trace metals in the sediments of permafrost-affected lakes in Northern Siberia, Lena delta / A.V. Guzeva, I.R. Elizarova, A.E. Lapenkov et al. // *Проблемы Арктики и Антарктики*. – 2022. – Т. 68. – № 2. – С. 160-172.
127. He M., Shi Y., Lin Ch. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China / M. He, Y. Shi, Ch. Lin // *Journal of Environmental Sciences*. – 2008. – № 20. – P. 1294-1299.
128. Hodgson J. F. Chemistry of the micronutrients elements in soils / J. F. Hodgson // *Adv. Agron.* – 1963. – V. 15. – P. 119-159.
129. Hur J., Lee D-H., Shin S. H. Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments / J. Hur, D-H. Lee, S. Shin // *Organic Geochemistry*. – 2009. – V. 40. – № 10. – P. 1091-1099.
130. Jenkinson D.S., Tinsley J.A. A comprasion of the lingo-protein from a mineral soil and from a straw compost / D.S. Jenkinson , J. A. Tinsley / *Sci. Proc. Roy. Dubl. Soc.*, 1960. – 141 p.
131. Kholodov V., Konstantinov A., Kudryavtcev A., Perminova I. Composition of humic acids of zonal series based on <sup>13</sup>C NMR spectroscopy / V. Kholodov, A. Konstantinov, A. Kudryavtcev et al. // *Pochvovedenie*. – 2011. – № 9. – P. 1064-1173.
132. Klavins M., Apsite E. Sedimentary humic substances from lakes in Latvia / M. Klavins, E. Apsite // *Environment International*. – 1997. – № 23. – P. 783-790.
133. Kleinhempel D. Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoffezustondes / D. Kleinhempel // *Albrecht-Thaer-Archiv*. – 1970. – № 14. – P. 3-14.
134. Kyziol J., Twardowska I., Schmitt-Kopplin P. The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat) / J. Kyziol, I. Twardowska, P. Schmitt-Kopplin // *Chemosphere*. – 2006. – V. 63. – № 11. – P.1974-1982.

135. Ladonin D.V., Karpukhin M.M. Fractional composition of nickel, copper, zinc, and lead compounds in soils polluted by oxides and soluble metal salts /D. Ladonin, M. Karpukhin // *Eurasian Soil Sc.* – 2011. – № 44. – P. 874.
136. Lehmann J., Kleber M. The contentious nature of soil organic matter / J. Lehmann, M. Kleber // *Nature.* – 2015. – V. 528. – P. 60-68.
137. Lobartini J., Tan K. Differences in humic acids characteristics as determined by carbon-13 nuclear magnetic resonance? Scanning electron microscopy and infrared analysis / J. Lobartini, K. Tan // *Soil Science Society Amer. J.* – 1988. – V. 52. – P. 125-130.
138. Lodygin E., Beznosikov V., Vasilevich R. Molecular composition of humic substances in tundra soils (13C-NMR spectroscopic study) / E. Lodygin, V. Beznosikov, R. Vasilevich // *Eurasian Soil Science.* – 2014. – № 47. – P. 400-406.
139. Lodygin E., Vasilevich R. Environmental aspects of molecular composition of humic substances from soils of northeastern European Russia / E. Lodygin, R. Vasilevich // *Polish Polar Research.* – 2020. – № 41. – P. 115-135.
140. Malo B. Partial extraction of metals from aquatic environments / B. Malo // *Environ. Sci. Technol.* – 1977. – № 11. – P. 277-282.
141. Moore F., Nematollahi MJ., Keshavarzi B. Heavy metals fractionation in surface sediments of Gowatr bay -- Iran / F. Moore, MJ. Nematollahi, B. Keshavarziv // *Environ. Monit. Assess.* – 2015. – V. 187. – № 1. – P. 4117.
142. Morgenstern A., Grosse G., Schirrmeister L. Genetic, morphological, and statistical characterization of lakes in the permafrost-dominated Lena Delta, Fairbanks, Alaska / A. Morgenstern, G. Grosse, L. Schirrmeister // D.L. Kane eds. *Permafrost. Proceedings of the 9th International Conference on Permafrost*, Institute of Northern Engineering, University of Alaska, Fairbanks. – 2008. – P. 1239-1244.
143. Müller-Wegener U. Interaction of Humic Substances with Biota / U. Müller-Wegener // F. H. Frimmel, R. F. *Humic Substances and Their Role in the Environment.* Dahlem Konferenzen. – 1988.
144. Nebbioso A., Piccolo A. Basis of a humeomics science: chemical fractionation and molecular characterization of humic biosuprastructures / A. Nebbioso, A. Piccolo // *Biomacromol.* – 2011. – V. 12. – P. 1187-1199.
145. Osterberg R., Shirshova L. Oscillating, nonequilibrium redox properties of humic acids /R. Osterberg, L. Shirshova // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1997. – № 61. – P. 4599-4604.
146. Pacyna J.M., Pacyna E.G. An assessment of global and regional emissions of trace elements to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide / J.M. Pacyna, E.G. Pacyna // *Environmental Reviews.* – 2001. – V. 9. – № 4. – P. 269-298.

147. Passos E. A., Alves J. P., Garcia C. A., Costa A. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, northeast, Brazil / E. A. Passos, J.P. Alves, C. A. Garcia // *J. Brazil. Chem. Soc.* – 2011. – V. 22. – № 5. – P. 811-1004.
148. Pedersena J.A., Simpsonc M.A., Bockheima J.G., Kumar K. Characterization of soil organic carbon in drained thaw-lake basins of Arctic Alaska using NMR and FTIR photoacoustic spectroscopy / J. A. Pedersena, M.A. Simpsonc, J.G. Bockheima // *Organic Geochemistry.* – 2011. – V. 42. – № 8. – P. 947-954.
149. Perelomov L.V., Sarkar B., Sizova O.I., Shvikin A.Y., Perelomova I.V. Zinc and lead detoxifying abilities of humic substances relevant to environmental bacterial species / L.V. Perelomov, B. Sarkar, O.I. Sizova et al. // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* – 2018. – V. 151. – P. 178-183.
150. Polak J., Bartoszek M., Ządło M., Kos A., Sułkowski W. The spectroscopic studies of humic acid extracted from sediment collected at different seasons / J. Polak, M. Bartoszek, M. Ządło et al. // *Chemosphere.* – 2011. – V. 84. – № 11. – P. 1548-1555.
151. Polyakov V., Abakumov E. Assessments of Organic Carbon Stabilization Using the Spectroscopic Characteristics of Humic Acids Separated from Soils of the Lena River Delta / V. Polyakov, E. Abakumov // *Separations.* – 2021. – № 8. – 87.
152. Polyakov V., Abakumov E. Stabilization of organic material from soils and soil-like bodies in the Lena River Delta ( $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy analysis) // *Spanish Journal of Soil Science.* – 2020. – № 10. – P. 170-190.
153. Polyakov V., Chegodaeva N., Abakumov E. Molecular and elemental composition of humic acids isolated from selected soils of the Russian Arctic / V. Polyakov, N. Chegodaeva, E. Abakumov // *Tomsk State University Journal of Biology.* – 2019a. – № 47. – P. 6-21.
154. Polyakov V., Zazovskaya E., Abakumov E. Molecular composition of humic substances isolated from selected soils and cryconite of the Grøn fjorden area, Spitsbergen / V. Polyakov, E. Zazovskaya, E. Abakumov // *Polish Polar Research.* – 2019b. – № 40. – P. 105-120.
155. Ricca G., Severini F. Structural investigations of humic substances by IR-FT,  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy and comparison with a maleic oligomer of known structure / G. Ricca, F. Severini // *Geoderma.* – 1993. – V. 58. – P. 233-244.
156. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical Evaluation of the Elemental Composition of Humic Substances / J. A. Rice, P. MacCarthy // *Organic Geochemistry.* – 1991. – № 17. – P. 635-648.
157. Romanovskii N.N., Hubberten H.-W. Results of permafrost modeling of the lowlands and self of the Laptev Sea region / N. Romanovskii, H.-W. Hubberten // *Russia-Permafrost Periglacial Processes.* – 2001. – V. 12. – P. 191-202.



158. Samanidou V., Fytianos K. Partitioning of heavy metals into selective chemical fractions in sediments from rivers in northern Greece / V. Samanidou, K. Fytianos // *Sci. Tot. Environ.* – 1987. – № 67. – 279-285.
159. Schepetkin I., Khlebnikov A., Shin Young A., Woo S.B., Jeong CH-S, Klubachuk O. Kwon B. Characterization and biological activities of humic substances from mumie / I. Schepetkin, A. Khlebnikov, A. Shin Young et al. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* – 2003. – № 5. – P. 5245-5254.
160. Schwamborn G., Rachold V., Grigoriev M. N. Late Quaternary sedimentation history of the Lena Delta / G. Schwamborn, V. Rachold, M.N. Grigoriev // *INQUA, Quaternary Int.* 2002. – V. 89. – P. 119-134.
161. Semenova Z.V., Kushnarev D.F., Litvintseva M.A., Rokhin A. V. Humic acids from the sapropel of Lake Ochaul / Z.V. Semenova, D.F. Kushnarev, M.A. Litvintseva et al. // *Soil Fuel Chem.* – 2007. – № 41. – P. 129-133.
162. Senesi N. Free radicals in electron donor-acceptor reactions between a soil humic acid and photosynthesis inhibitor herbicides / N. Senesi // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde.* – 1981. – № 144. – P. 580-586.
163. Senesi N., Schnitzer M. Free radicals in humic substances / N. Senesi, M. Schnitzer // *Environ. Biogeochem. and Geomicrobiol. Proc. 3rd Int. Symp.* – 1978. – V. 2. – P. 467-481.
164. Shaji A., Gopinath A. Spectroscopic Characterizations of Humic Acids Isolated from Diverse Arctic Environments / A. Shaji, A. Gopinath // *In Book: Climate Change in the Arctic.* – 2022. – P. 26.
165. Singhal R.M., Sharma S.D. Comparative studies of infra-red spectra of soil humic acids of Doon Valley Forests / R. M. Singhal, S.D. Sharma // *Journal of the Indian Society Soil Science.* – 1983. – V. 31. – P. 182-186.
166. Sjoblad R.D., Bollag J.-M. Oxidative coupling of aromatic compounds by enzymes from soil microorganisms / R.D. Sjoblad, J.-M. Bollag // *Soil Biochem.* – 1981. – V. 5. – 114-142.
167. Slukovskii Z., Dauvalter V., Guzeva A., Denisov D., Cherepanov, A., Siroezhko E. The Hydrochemistry and Recent Sediment Geochemistry of Small Lakes of Murmansk, Arctic Zone of Russia / Z. Slukovskii, V. Dauvalter, A. Guzeva et al. // *Water.* – 2020. – 12. – 1130.
168. Sobek S., Anderson N., Bernasconi S., Del Sontro T. Low organic carbon burial efficiency in Arctic lake sediments / S. Sobek, N. Anderson, S. Bernasconi et al. // *Biogeosciences.* – 2010. – № 119. – P. 1231-1243.
169. Stevenson F.J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions / F.J. Stevenson. – John Wiley & Sons, New York, 1994. – 512 p.
170. Stevenson F.J. Stability constants of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> complexes with humic acids / F.J. Stevenson // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* – 1976. – V. 40. – № 5. – P. 665-672.

171. Strauss J., Schirrmeister L., Wetterich S., Borchers A., Davydov S. Grain-size properties and organic carbon stock of northeast Siberian Ice Complex (Yedoma) permafrost / J. Strauss, L. Schirrmeister, S. Wetterich // *Glob. Biogeochem. Cy.* – 2012. – № 26. – GB3003.
172. Stuermer D.H., Payne J.R. Source indicators of humic substances and proto-kerogen. Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance spectra / D.H. Stuermer, J.R. Payne // *Geochem. Cosmochim. Acta.* – 1976. – V. 40. – P. 1109-1114.
173. Suresh G., Ramasamy V., Meenakshisundaram V., Venkata chalapathy R., Ponnusamy V. Influence of mineralogical and heavy metal composition on natural radionuclide concentrations in the river sediments / G. Suresh, V. Ramasamy, V. Meenakshisundaram et al. // *Applied Radiation and Isotopes.* – 2011. – V. 69. – № 10. – P. 1466–1474.
174. Swift R. Organic matter characterization / D.L. Sparks et al. // *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods.* Soil Science Society of America. – 1996. – 5. – P. 1018-1020.
175. Tessier A. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals / A. Tessier // *Analytical Chemistry.* – 1979. – 51. – № 7. – P. 844-851.
176. Vasilevich R., Lodygin E., Abakumov E. The Molecular Composition of Humic Acids in Permafrost Peats in the European Arctic as Paleorecord of the Environmental Conditions of the Holocene / R. Vasilevich, E. Lodygin, E. Abakumov // *Agronomy.* – 2022. – № 12. – 2053.
177. Vermerris W., Nicholson R. Phenolic Compound Biochemistry / W. Vermerris, R. Nicholson // In: *Phenolic Compound Biochemistry.* Springer, Dordrecht. Springer, 2006. – P. 235-255.
178. Vinogradova A., Kotova E., Topchaya V. Atmospheric transport of heavy metals to regions of the North of the European territory of Russia / A. Vinogradova, E. Kotova, V. Topchaya // *Geography and Natural Resources.* – 2017. – V. 38. – № 1. – P. 78-85.
179. Voegelin A., Pfster S., Scheinost A.C., Marcus M. A., Kretzschmar R. Changes in zinc speciation in feld soil after contamination with zinc oxide / A. Voegelin, S. Pfster, A.C. Scheinost // *Environmental Science and Technology.* – 2005. – V. 39. – №17. – P. 6616-6623.
180. Wagner D., Gattinger A., Embacher A., Pfeiffer E.-M., Schloter M., Lipski A. Methanogenic activity and biomass in Holocene permafrost deposits of the Lena Delta, Siberian Arctic and its implication for the global methane budget. / D. Wagner, A. Gattinger, A. Embacher et al. // *Glob. Change Biol.* – 2007. – №. 13. – P. 1089-1099.
181. Waksman S.A. Humus – Origin, Chemical, Composition, and Importance in Nature, second ed. / S.A. Waksman – Baltimore, Williams and Wilkins, 1938. – 494 p.
182. Wang Z., Roulet N. Comparison of plant litter and peat decomposition changes with permafrost thaw in a subarctic peatland / Z. Wang, N. Roulet // *Plant Soil.* – 2017. – V. 417. – P. 197-216.
183. Wetterich S., Schirmeister L., Meyer H., Andreas Viehberg F., Mackensen A. Arctic freshwater ostracods from modern periglacial environments in the Lena River Delta (Siberian Arctic, Russia)

- geochemical applications or paleoenvironmental reconstructions / S. Wetterich, L. Schirmeister, H. Meyer et al. // *Journal of Paleolimnology*. – 2007. – V. 39. – P. 427-449.
184. Yao S-H., Zhang Y-L., Han Y., Han X-Z., Mao J-D., Zhang B. Labile and recalcitrant components of organic matter of a Mollisol changed with land use and plant litter management: An advanced <sup>13</sup>C-NMR study / S-H Yao, Y-L Zhang, Y. Han // *Science of the Total Environment*. – 2019. – № 660. – P. 1-10.
185. Zaccone C., Miano T., Shotyk W. Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile / C. Zaccone, T. Miano, W. Shotyk // *Organic Geochemistry*. – 2007. – № 38. – P. 151-160.
186. Zhang J., He M., Shi Y. Comparative sorption of benzo[alpha]phrene to different humic acids and humin in sediments / J. Zhang, M. He, Y. Shi // *Journal of hazardous materials*. – 2009. – V. 166. – № 2-3. – P. 802-809.
187. Zhrebker A., Podgorski D., Kholodov V., Orlov A.A., Yaroslavtseva N.V., Kharybin O., Spector V., Spencer R., Nikolaev E., Perminova I.V. The molecular composition of humic substances isolated from yedoma permafrost and alas cores in the eastern Siberian Arctic as measured by ultrahigh resolution mass spectrometry / A. Zhrebker, D. Podgorski, V. Kholodov et al. // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2019. – № 124. – P. 2432-2445.