

ГУМУСОВЫЕ ВЕЩЕСТВА БОЛОТНЫХ ЭКОСИСТЕМ ТАЕЖНОЙ ЗОНЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2021 Т. Т. Ефремова , С. П. Ефремов 

Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/28, г. Красноярск, 660036, Россия. E-mail: efr2@ksc.krasn.ru

Цель исследования: оценить суммарный запас гумусовых веществ в твердой и жидкой фазе торфяных болот различного генезиса и охарактеризовать на этом экологическом фоне специфику природы гидрофильных гуминовых кислот в составе болотных вод.

Место и время проведения. Бассейн Средней Оби. Многолетние исследования.

Методология. Руководствовались классическим пониманием гумусовых веществ как специфических органических соединений педогенной природы.

Основные результаты. По содержанию гидрофобных гумусовых веществ, аккумулированных в твердой фазе торфа, доминируют эуτροφные торфяники, преимущественно, с гуматным типом гумуса. Минимальными запасами характеризуются олиготрофные залежи с гумусом фульватного типа. Мезотрофные торфяники занимают переходное положение, как по запасам, так и по типу гумуса – гуматно-фульватному. Гидрофильные компоненты водной фазы характеризуются фульватным гумусом вне зависимости от типа болота, но различаются долей вклада в амфифильную систему гумусовых веществ болотных экосистем. Она самая высокая в толще олиготрофного торфяника (почти 31%), немного ниже в мезотрофном – 25% и значительно меньше в эуτροφном – 6%. Выявлены структурные особенности макромолекул гуминовых кислот (ГК) болотных вод различного генезиса. ГК вод мезотрофных болот примыкают к группе восстановленных соединений, они в большей мере, относительно вод олиготрофных болот, обогащены ароматическими структурами и карбоксильными группами. ГК вод олиготрофных болот относятся к группе окисленных соединений, отличаются низкой обогащенностью азотом, содержат больше метоксильного углерода и углеводов (полисахаридов). Эти структурные особенности обусловлены геохимией вод, питающих болота, и специфическими механизмами формирования гуминовых кислот на болотах различного генезиса. Объем выноса растворенного органического углерода с болотных экосистем через систему таежных рек левобережья Средней Оби составляет 805 Кт в год.

Заключение. На примере болотных экосистем различного генезиса развивается экологическая концепция формирования специфических гумусовых соединений. Комбинацией методов ИК-спектроскопии, ¹³C ЯМР и элементного состава получены новые сведения о способности гуминовых кислот водной фазы отражать в составе и структурных особенностях условия водно-минерального питания болот и выполнять функцию хранения информации о внешней среде.

Ключевые слова: олиготрофные, мезотрофные, эуτροφные болота; гидрофильные и гидрофобные фракции гумусовых веществ; структурные особенности гидрофильных гуминовых кислот болотных вод

Цитирование: Ефремова Т.Т., Ефремов С.П. Гумусовые вещества болотных экосистем таежной зоны Западной Сибири // Почвы и окружающая среда. 2021. Том 4. № 4. e159. doi: 10.31251/pos.v4i4.159

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных резервуаров органического углерода планетарного масштаба являются торфяные болота Западносибирской равнины. Торфяная залежь естественного ряда развития рассматривается в основном как двухфазная система: твердое органическое вещество плюс вода (Иванов, 1975). На этом основании систему гумусовых веществ торфяных залежей можно рассматривать как многокомпонентную амфифильную систему, четко дифференцированную на гидрофильные и гидрофобные фракции, что соотносится и не противоречит представлениям Е.Ю. Милановского (2009). Гидрофобные компоненты остаются на месте гумификации растительных остатков и накапливаются в торфяной залежи, выполняя аккумулятивную функцию. Гидрофильные компоненты гумусовых веществ концентрируются преимущественно в водной фазе болот и, в зависимости от геохимической обстановки, обладают различной миграционной активностью. Показано, что гумусовые вещества почв болотно-подзолистого и болотного ряда содержат весь набор гидрофильных и гидрофобных фракций (Милановский, Шеин, 2002).

Следовательно, они формируют в природной среде пространственную и структурно-функциональную дифференциацию компонентов.

Общие сведения о системе гидрофобных гумусовых веществ, аккумулированных в торфяных залежах, и гидрофильных – в составе болотных вод таежной зоны Западной Сибири, как и о других их свойствах представлены в целом ряде работ (Ефремова, 1992; Ефремова и др., 1997, 1998; Инишева, Инишев, 2001; Шварцев и др., 2002; Рассказов, 2005; Савичев, 2009, 2010; Иванова и др., 2012; Инишева и др., 2014; Харанжеская и др., 2017; и др.).

Установлено, что в торфяных почвах в зависимости от характера водно-минерального питания наблюдается широкий диапазон отношений Сгк/Сфк, тогда как в болотных водах растворенный органический углерод представлен преимущественно фульвокислотами. Согласно Д.С. Орлову (1990), фульвокислоты являются непрерывный ряд или группу соединений, одновременно существующих в любых почвенных условиях вследствие того, что не обладают резко обособленными специфическими признаками. Если о свойствах водных фульвокислот еще можно составить определенное представление, то природа гуминовых кислот болотных вод (в классическом понимании) остается практически неизученной. Показано, что именно гуминовые кислоты определяют длительность существования органических компонентов в природной среде, благодаря строению макромолекул, устойчивость которых возрастает с увеличением в них доли ароматических структур. Само же понятие устойчивости, согласно Д.С. Орлову (1990), должно базироваться не только на молекулярных формулах ГК, но и учитывать экологическую ситуацию. В границах бассейна Средней Оби более 37% территории занято болотами (Савичев, 2010), а общие запасы болотных вод составляют в Западносибирском регионе 863,1 км³. В их составе аккумулировано 54,7 млн т органического углерода (Ефремова и др., 1997). Более высокая его доля сосредоточена в водах олиготрофных болот – 58,1%, в мезотрофных она составляет 38,6%, в евтрофных – 3,3%.

Цель работы: оценить в болотах различного генезиса суммарный запас и соотношение гумусовых веществ гидрофобных (торфяные почвы) и гидрофильных (водная фаза) фракций, а также охарактеризовать на этом экологическом фоне специфику природы гидрофильных гуминовых кислот болотных вод.

Такого рода сведения важны в решении целого ряда научных проблем – геохимии органического вещества, общей теории гумификации, балансовых расчетов потоков углерода в осадочной оболочке Земли, корректной оценки путей трансформации углерода в условиях глобального изменения климата и т.д.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования послужили 88 базовых и 387 вспомогательных гидроморфных комплексов, расположенных в северной части междуречья Оби и Томи, а также в левобережном секторе Обского бассейна на водоразделах рек Васюгана – Чижалки – Парабели – Шудельки – Чаи – Шегарки – Иксы – Бакчара – Андармы – Парбига и их притоков, на плакорных и прибрежных местоположениях которых развиты различные типы открытых болот, заболоченных и болотных лесов, а также бессточных биогеотопов, включая грядово-мочажинные ямы дистрофного облика и внутриболотные озера (рис. 1). Общая площадь болот на рассматриваемой территории составляет 116153 км², в том числе олиготрофных – 53492 км², мезотрофных – 48934 км², евтрофных – 13727 км² (Савичев, 2010).

Пробы вод преимущественно в меженный период отбирались зачерпыванием с водной поверхности смотровых колодцев, внутриболотных озер, водотоков и осушительных каналов. Для осаждения гуминовых кислот водной фазы отбирались пробы в объеме 5–6 л на семи объектах, включающих олиготрофные и мезотрофные болота как наиболее богатые растворенным органическим веществом. Три из них представлены мезотрофными массивами: Большое Еловочное болото (пробная площадь (пр. пл.) 14) – сосняк с примесью березы осоково-сфагново-кустарничковый (географические координаты 56°23'186"N, 084°32'519"E), бессточный болотный массив «76-й квартал» (пр. пл. 16), сосняк с примесью березы с преобладанием осоко-гипновых, осоковых и осоково-кустарничковых ассоциаций (56°22'968"N, 084°34'880"E), бессточный болотный массив «Покосный» (пр. пл. 18) – комплекс безлесных осоково-сфагновых и осоково-вейниковых луговин, перемежающихся группировками сосны и березы (56°22'822"N, 084°33'838"E). На выпуклом олиготрофном Киргизном болоте, покрытом сосняком кустарничково-сфагновым, пробы вод отобраны на вершине (пр. пл. 4а – 56°21'741"N,

084°34'230"E), северном склоне (пр. пл. 3а – 56°21'911"N, 084°34'030"E) и восточном склоне (пр. пл. 5а – 56°21'760"N, 084°34'423"E). Суходол-мезотрофное болото, расположенного на стыке суходола и Большого Еловочного болота (географические координаты 56°23'141"N, 084°32'575"E) характеризуется по водам, собираемым обводным (ловчим) каналом (индекс 11).

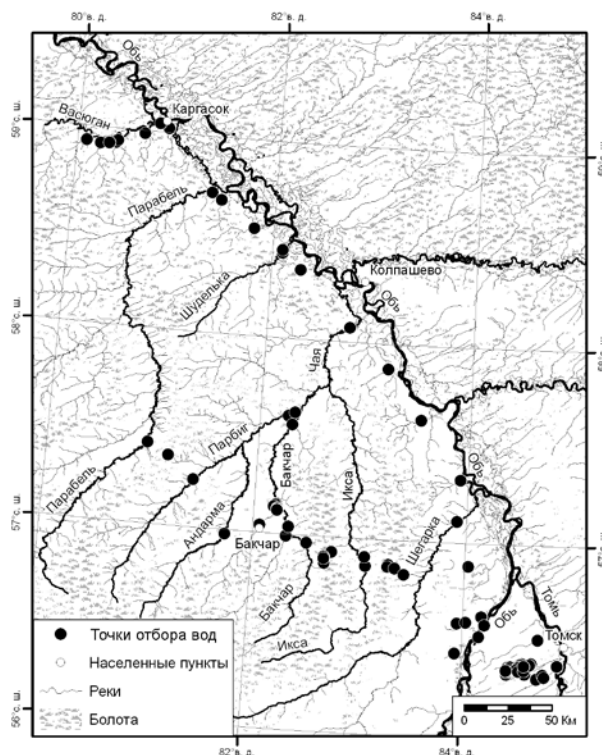


Рисунок 1. Карта-схема расположения объектов исследования.

Определение органического углерода и выделение препаратов гуминовых кислот выполняли, используя стандартные приемы (Унифицированные методы..., 1973). Элементный состав (С, Н, О, N) определялся на элементном анализаторе FLASHTM1112 (производитель Thermo Quest Italia). Регистрацию ИК спектров проводили на ИК Фурье спектрометре Tensor-27, фирмы Bruker (Германия) в области 4000-400 см⁻¹. Интерпретация спектров проводилась с использованием работ (Беллами, 1964; Орлов, Гришина, 1981; Орлов, 1990). Спектры ¹³C-ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III с рабочей частотой 150 МГц для ядер ¹³C. В качестве внутреннего стандарта химических сдвигов использовался сигнал дейтерия от D₂O (4,7 м.д.). Интегральные интенсивности отмечены в интервалах химических сдвигов предполагаемых функциональных фрагментов в изложении Д.С. Орлова (1990).

Запасы углерода гумусовых веществ (ГК, ФК) в деятельной метровой толще торфяной залежи рассчитывались по формуле:

$$C = h \times p \times c, \quad (1)$$

где: C – запасы углерода гумусовых веществ, т/га; h – мощность заданного слоя торфа, см; p – объемная масса торфа, г/см³; c – содержание углерода гумусовых соединений в торфе, масс.%.

Запасы водорастворимого углерода в торфяной толще рассчитывались по формуле:

$$C_w = W \times C_w / 1000, \quad (2)$$

где: C_w – запасы водорастворимого углерода в торфяной залежи, т/га; W – запасы воды в заданной толще торфяника, т/га; C_w – содержание водорастворимого углерода, мг/л.

Запасы воды в торфяной залежи рассчитывались по формуле:

$$W = M \times w / 100, \quad (3)$$

где: W – запасы воды, т/га; M – масса абсолютно сухого торфа в заданном слое, т/га; w – весовая влажность торфа, %.

Общие запасы торфа рассчитывались по формуле:

$$M = h \times p \times s, \quad (4)$$

где: M – запасы абсолютно сухого торфа, т/га; h – заданная мощность торфяной толщи, см; p – объемная масса торфа, г/см³; s – площадь, га.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Среднемноголетние данные некоторых водно-физических и биохимических показателей твердой и водной фаз различных типов болот, на основании которых выполнены расчеты запасов органического углерода различной степени мобильности, приведены в табл. 1. Несмотря на существенные различия в содержании органического вещества, все воды, в соответствии с геохимической систематикой (Перельман, Касимов, 1999), относятся к одному роду – вод, богатых растворенным органическим веществом гумусового ряда. На основании многолетних исследований предлагаем уточняющие градации для болотных и речных вод таежной зоны Западной Сибири. Содержание углерода >40 мг/л – очень богатые, 39–25 – богатые, 24–6 мг/л – обогащенные. Тогда воды олиготрофных и мезотрофных болот попадают в род очень богатых, эвтрофных болот – обогащенных растворенным органическим веществом гумусовой природы.

Таблица 1

Некоторые водно-физические и биохимические показатели
твердой и жидкой фазы болот различных типов

Показатели	Типы болот		
	олиготрофные	мезотрофные	евтрофные
Твердая фаза (торфяной субстрат)*			
Весовая влажность, %	92	91	90
Объемная масса, г/см ³	0,06	0,08	0,12
Сумма гумусовых кислот, % на навеску:	11,52	16,96	26,77
гуминовые кислоты	4,68	8,82	17,68
фульвокислоты	6,84	8,14	9,09
Отношение Сгк/Сфк	0,68	1,08	1,94
Жидкая фаза			
Сумма водорастворимых гумусовых кислот, мг/л:	55,42	63,49	20,72
гуминовые кислоты	7,74	9,41	3,22
фульвокислоты	47,68	54,08	17,5
Отношение Сгк/Сфк	0,16	0,17	0,18

Примечание. *Средневзвешенные данные.

Как следует из табл. 2, которая составлена по многолетним данным изучения состава органического вещества торфяных болот (Ефремова, 1975, 1988, 1992; Ефремова и др., 1997, 2006), наибольшие запасы гидрофобных гумусовых веществ аккумулируются в метровой толще эвтрофных (низинных) торфяных залежей и составляют 321 т/га. Это в 2,4 раза больше, чем в мезотрофных (переходных) и в 4,7 раза больше, чем в олиготрофных (верховых) торфяниках. В составе гидрофобных компонентов эвтрофных болот доминируют гуминовые кислоты: отношение Сгк/Сфк приближается к 2,0. В мезотрофных болотах этот показатель свидетельствует о практически равном соотношении закрепленных в торфяной толще гуминовых и фульвокислот: Сгк/Сфк – 1,08. В составе гумусовых веществ олиготрофных торфяников в качестве доминирующих гидрофобных компонентов выступают фульвокислоты: отношение Сгк/Сфк – 0,68.

Концентрация гидрофильных компонентов в различных типах торфяных залежей, по сравнению с гидрофобными, протекает иначе. Максимальное количество органического углерода (46,3 т/га) сосредоточено в водах мезотрофных болот. В эвтрофных оно ниже в 2,13 раза, в олиготрофных болотах в 1,5 раза. Гидрофильные компоненты всех типов торфяных болот однотипны по составу гумусовых компонентов и характеризуются преобладанием фульвокислот, на долю которых приходится 85–87% водорастворимого углерода.

Таблица 2

Запасы углерода гидрофобных и гидрофильных гумусовых веществ в экосистемах болот

Гумусовые кислоты	Запасы углерода гумусовых веществ в метровой толще торфяных залежей				сумма, т/га	Гидрофильные компоненты, % к сумме
	гидрофобные компоненты (торфяной субстрат)		гидрофильные компоненты (болотные воды)			
	т/га	%	т/га	%		
Олиготрофные болота						
Сумма гумусовых кислот:	69,2	100	30,6	100	99,8	30,7
гуминовые кислоты	28,1	40,6	4,3	14,0	32,4	4,3
фульвокислоты	41,1	59,4	26,3	86,0	67,4	26,4
Мезотрофные болота						
Сумма гумусовых кислот:	135,7	100	46,3	100	182,0	25,4
гуминовые кислоты	70,6	52,0	6,9	14,8	77,5	3,8
фульвокислоты	65,1	48,0	39,4	85,2	104,5	21,6
Эутрофные болота						
Сумма гумусовых кислот:	321,3	100	21,7	100,0	343,0	6,3
гуминовые кислоты	212,2	66,0	3,5	16,0	215,7	1,0
фульвокислоты	109,1	34,0	18,9	87,2	128,0	5,5

Итак, в системе гумусовых веществ торфяных залежей преобладают гидрофобные компоненты, которые в зависимости от характера водно-минерального питания характеризуются различными запасами и типом гумуса. По содержанию доминируют эутрофные торфяники с гуматным типом гумуса. Минимальными запасами отличаются олиготрофные залежи с гумусом фульватного типа. Мезотрофные торфяники занимают переходное положение, как по запасам гидрофобных компонентов, так и по типу гумуса – гуматно-фульватному. Гидрофильные компоненты характеризуются фульватным гумусом вне зависимости от типа болота, но подобно гидрофобным компонентам различаются содержанием и долей вклада в систему гумусовых веществ. Она самая высокая в толще олиготрофного торфяника (почти 31%), немного ниже в мезотрофном – 25% и значительно меньше в эутрофном – 6%.

Таким образом, различный характер водно-минерального питания болот определяет соотношение гидрофильных и гидрофобных компонентов в амфифильной системе гумусовых веществ, обуславливает разнотипность гумуса гидрофобных компонентов и не влияет на групповой состав гидрофильных.

Водообмен болотных экосистем с прилегающей территорией левобережной части Обского бассейна осуществляется через систему внутриболотных водотоков и связанных с ними таежных рек малого и среднего порядков. Площади водосбора таежных рек 2000–50000 км² и объем стока по данным многолетних наблюдений – 2,02–7,91 л/(с·км²) взяты из монографии О.Г. Савичева (2010). Исходя из среднееголетнего содержания водорастворимого углерода – 21,2 мг/л, подсчитали, что реки левобережья бассейна Средней Оби совокупно выносят 805 Кт гидрофильного органического вещества в год преимущественно фульватной природы (рис. 2). В суммарном стоке углерода наибольшая доля (62,3%) принадлежит четырем рекам: Кети, Тыму, Васюгану и Большому Югану. Как видим, объем выноса органического углерода составляет значительную величину, но, как правило, не находит отражения при расчетах баланса углерода в болотных экосистемах.

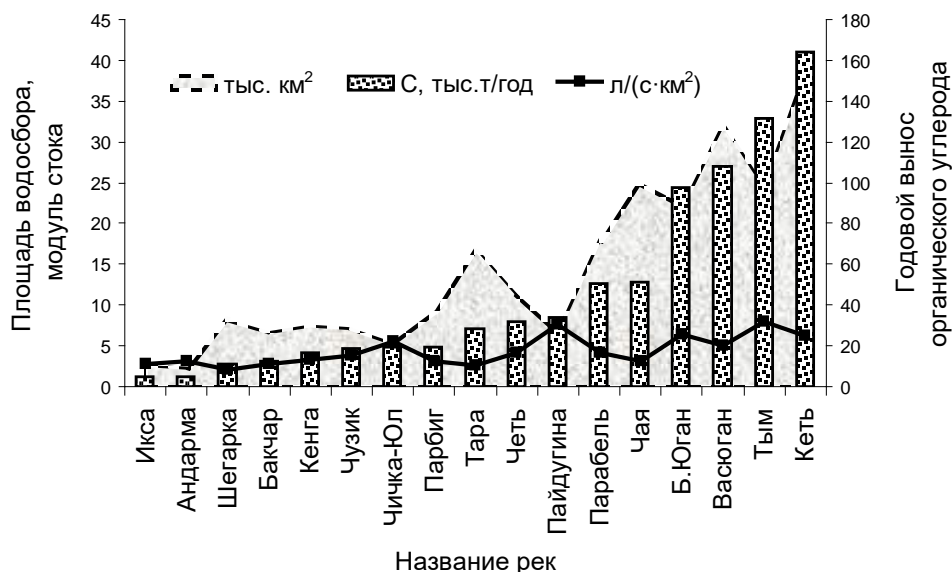


Рисунок 2. Годовой вынос органического углерода водами таежных рек бассейна Средней Оби.

Элементный состав препаратов водных гуминовых кислот. Для объективной оценки элементного состава гуминовых кислот болотных вод (табл. 3) выполнено формализованное разбиение ГК методом древовидной кластеризации в модуле «Кластерный анализ» программы STATISTICA 6.

Таблица 3

Элементный состав препаратов гуминовых кислот водной фазы болот

Индексы	Массовая доля, %				Атомные проценты				Атомные отношения			ω
	C	H	O	N	C	H	O	N	H/C	O/C	C/N	
Вершина олиготрофного Киргизного болота												
4а	47,06	4,32	47,11	1,51	34,84	38,02	26,18	0,96	1,09	0,75	36,37	0,41
Склоны олиготрофного Киргизного болота												
3а	51,47	3,71	43,05	1,81	39,74	34,11	24,95	1,20	0,86	0,63	33,26	0,40
5а	50,95	3,87	43,04	2,15	38,85	35,12	24,63	1,40	0,90	0,63	27,68	0,36
\bar{x}	51,21	3,79	43,05	1,98	39,29	34,61	24,79	1,30	0,88	0,63	30,47	0,38
Ловчий канал (суходол-мезотрофное болото)												
11	51,78	4,18	39,72	4,32	38,36	36,81	22,09	2,74	0,96	0,58	13,98	0,19
Мезотрофные болота												
14	53,05	5,36	38,07	3,52	35,76	42,95	19,26	2,03	1,20	0,54	17,58	-0,12
16	53,47	5,55	38,84	2,13	35,53	43,89	19,37	1,21	1,24	0,55	29,31	-0,14
18	52,11	5,34	39,63	2,92	35,23	42,96	20,12	1,69	1,22	0,57	20,84	-0,08
\bar{x}	52,88	5,42	38,85	2,86	35,51	43,26	19,58	1,65	1,22	0,55	22,58	-0,11

Примечание. ω – степень окисленности, \bar{x} – среднее в кластерах.

Как следует из рис. 3, выделено четыре осмысленных (поддающихся объяснению) класса. В самостоятельный кластер объединены гуминовые кислоты восточного и северного склонов олиготрофного Киргизного болота (препараты 5а и 3а), а также ГК всех мезотрофных болот (14, 16, 18). Гуминовые кислоты вершины болота (4а) и ловчего канала (11) выделены в отдельные кластеры. О высоком качестве разделения свидетельствуют: лямбда-критерий Уилкса = 0,0267, F-критерий = 72,8, p-уровень < 0,0007.

Гуминовые кислоты вод вершины олиготрофного болота, образуя самостоятельный кластер, отличаются повышенной степенью окисленности ($\omega = 0,41$), наименьшим содержанием углерода (округленно – 35%), наибольшим кислорода (26%) и самой низкой обогащенностью азотом C/N – 36.

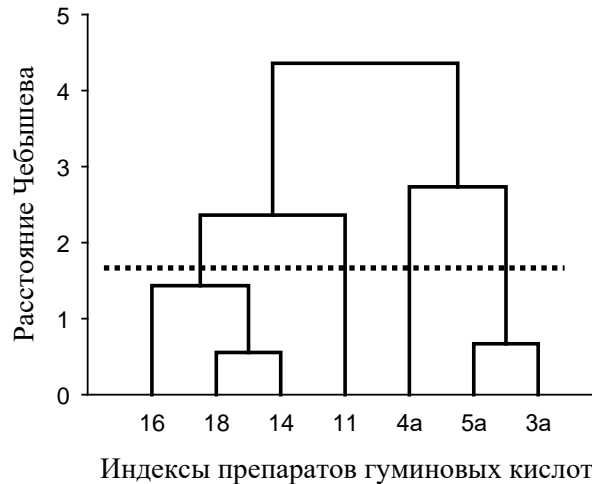


Рисунок 3. Дендрограмма объединения водных гуминовых кислот в кластеры по данным элементного анализа. Условные обозначения препаратов ГК: олиготрофное болото: 4а – вершина, 3а – северный склон, 5а – восточный склон; 11 – суходол-мезотрофное болото, 14, 16, 18 – мезотрофные болота. Пунктирная линия – уровень объединения.

В таком качестве они сближаются с фульвокислотами: средний для ФК уровень окисленности составляет в большинстве случаев около + 0,33 (Орлов, 1990). Объединенные в один кластер гуминовые кислоты склоновых вод, будучи также окисленными, характеризуются самым высоким содержанием углерода 39% и самым низким водорода – 35%. Сгруппированные гуминовые кислоты вод мезотрофных болот относятся к восстановленным соединениям, что отличает их от ГК других условий формирования. Гуминовые кислоты ловчего канала – окисленные, своеобразной чертой которых, как самостоятельного кластера, является высокая обогащенность азотом C/N – 14.

Такая группировка, вероятнее всего, объясняется геоморфологическими особенностями современной фазы развития болотных массивов: формами фитогенного рельефа поверхности и направлением стока вод. Мезотрофные болота характеризуются ровным рельефом, который представляет собой плоскую поверхность (Иванов, 1975). Вследствие этого на всей площади массивов устанавливаются сходные параметры проточности вод, которые очень малы. Благодаря этому водная среда на большей территории практически выравнивается. Олиготрофные болота характеризуются куполообразной формой поверхности. В результате воды получают обратные уклоны от центра к периферии массивов в виде ограниченных концентрических окружностей, в которых соблюдаются условия постоянства (в пространстве) степени проточности и увлажненности деятельного слоя. Центральная же, выпуклая часть болот (вершина) находится в условиях только атмосферного питания.

Инфракрасные спектры препаратов гуминовых кислот. Водные ГК различного генезиса содержат полосы поглощения (п.п.), характерные для гуминовых кислот почв (Орлов, Гришина, 1981; Орлов, 1990). Однотипность ИК-спектров кластера гуминовых кислот водной фазы мезотрофных болот и вершины олиготрофного болота говорит об общем мотиве их построения (рис. 4 А, Б, В).

В ИК-спектрах всех препаратов присутствует интенсивная широкая полоса поглощения в области 3300–3500 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп ОН, преимущественно связанных межмолекулярными водородными связями. Триплет полос при 2960, 2925 и 2854 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям алифатических СН₃– и СН₂–групп, свидетельствует о наличии алифатических структур в составе исследуемых препаратов. Присутствие сильной полосы при 1725 см⁻¹, характерной для валентных колебаний группы С=О, в совокупности с п.п. в области 1100–1030 см⁻¹ может служить доказательством наличия альдегидов, кетонов и карбоновых кислот в составе гуминовых кислот болотных вод.

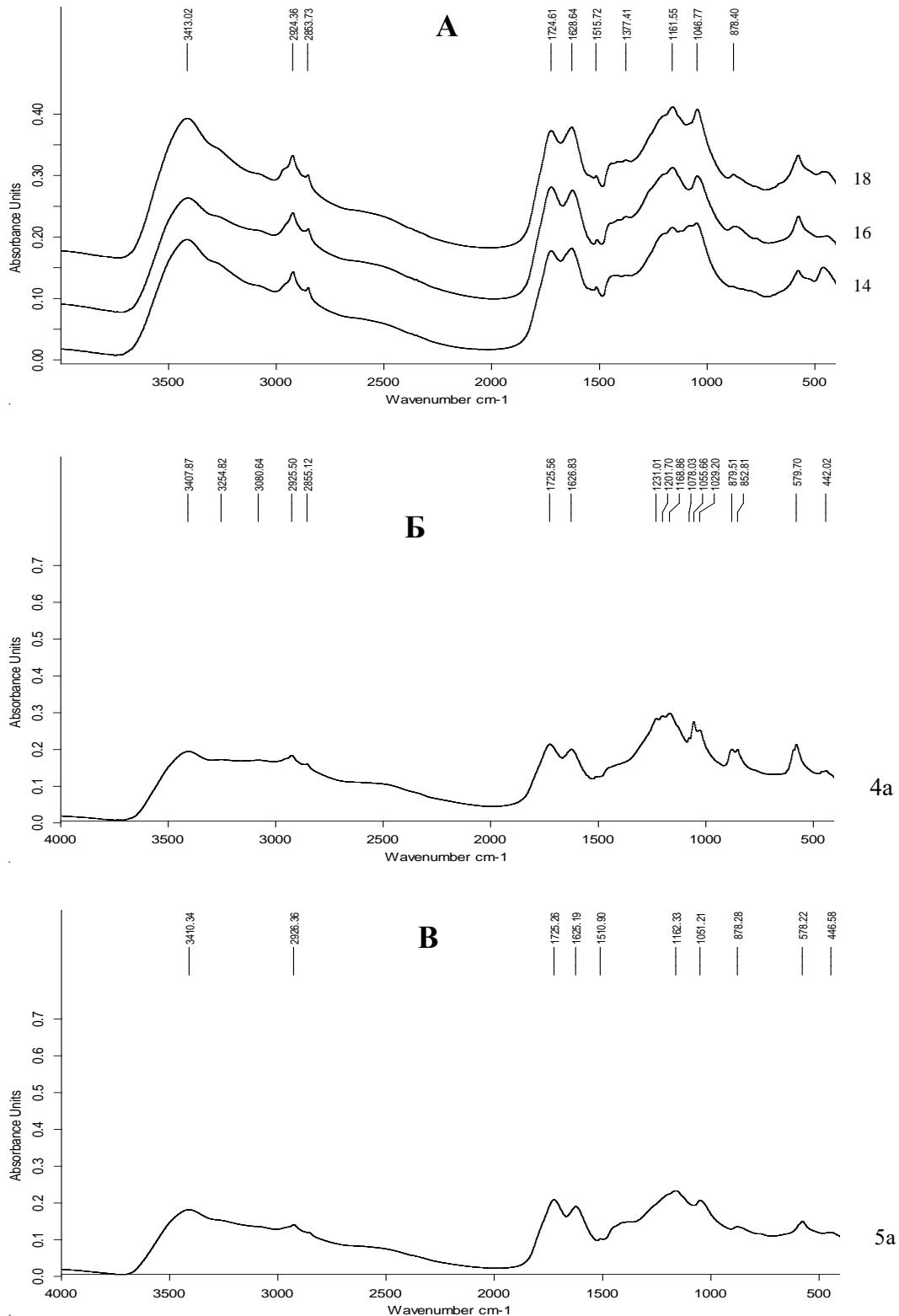


Рисунок 4. Инфракрасные спектры препаратов водных гуминовых кислот, сгруппированных в кластеры по данным элементного состава: А – мезотрофные болота, Б – вершина олиготрофного болота, В – восточный склон олиготрофного болота.

В гумусовых кислотах эта полоса обусловлена в основном карбоксильными группами. Совокупность полос поглощения в области $\sim 3300\text{ см}^{-1}$, 1620 , 1510 и 770 см^{-1} свидетельствует о присутствии ароматических структур в составе ГК. Низкая интенсивность полос при 3300 см^{-1} , 1510 и 770 см^{-1} свидетельствует о невысоком количестве этих структур.

Высокая интенсивность п.п. около 1620 см^{-1} обусловлена наложением двух полос поглощения: деформационного колебания адсорбированной воды и валентного колебания $\text{C}=\text{C}$ связей. Однако в трактовке области $1625\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ существует некоторая неопределенность, которая обусловлена сложным и противоречивым поведением при различных воздействиях на гумусовые кислоты (Орлов, 1990). Непосредственно ароматические $\text{C}=\text{C}$ ответственны за полосу, максимум которой лежит при 1610 см^{-1} , а поглощение воды действительно проявляется около 1625 см^{-1} , содержание которой, как отмечает Д.С. Орлов, трудно контролировать. В случае гуминовых кислот, осажденных из болотных вод преимущественно фульватного состава, интенсивность полосы 1625 см^{-1} может соответствовать представлениям о свойствах ГК, образованных с помощью свободнорадикального механизма из продуктов деструкции биополимеров и фульвокислот, способных взаимодействовать с химически подобными соединениями, образуя супраструктуры диффузно проницаемых для малых молекул воды (Князев и др., 2009). В области $1150\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ имеется две хорошо выраженные полосы 1158 и 1050 см^{-1} , происхождение которых обязано спиртовым гидроксилам. Аналогичная полоса характерна для углеводов. Спектр гуминовых кислот вершины олиготрофного болота (препарат 4а) в области $4000\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ идентичен спектрам ГК склонов этого болота (рис. 3 Б). Величина интеграла в интервале $3000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ составляет 2,9.

На фоне общности ИК-спектров водных гуминовых кислот выявлены и некоторые особенности строения ГК, объединенных по элементному составу в кластеры.

Различия просматриваются, главным образом, в области $1400\text{--}816\text{ см}^{-1}$. Наиболее показательна п.п. около 1100 см^{-1} , где наблюдаются достаточно интенсивные полосы поглощения при 1050 и 1080 см^{-1} , свойственные полисахаридам. Колебания в этой области относятся к наиболее характерным признакам ИК-спектров фульвокислот. Возможность образования в природных водах ГК из фульвокислот с помощью свободнорадикальной конденсации при действии ультрафиолета солнечного света показана в работе Ю. Скурлатова и Г. Дука (цит. по: Князев и др., 2009). Близость гуминовых кислот вод вершины олиготрофного болота к фульвокислотам на основании высокой степени их окисленности отмечалась при обсуждении элементного состава ГК. В спектре водной гуминовой кислоты с вершины болотного массива имеется две достаточно интенсивные полосы около 900 см^{-1} , которые объясняются деформационными колебаниями $\text{C}-\text{H}$ в ароматических кольцах. Это свидетельствует о сравнительно невысоком содержании ароматических компонентов в составе макромолекулы.

Различия в структуре ГК выделенных кластеров касаются, преимущественно, содержания углеводных фрагментов (полисахаридов) и ароматических структур, что подтверждается данными ^{13}C -ЯМР (рис. 5). В водных ГК мезотрофных болот и ловчего канала (по периметру мезотрофного болота) доминируют ароматические фрагменты, в гуминовых кислотах вершины олиготрофного болота – полисахариды. В структуре ГК склоновых участков (препарат 5а) сохраняется определенное своеобразие, обусловленное локальными факторами. Прежде всего – формой рельефа поверхности болота, направлением стока вод и, возможно, влиянием пирогенных более гумифицированных прослоек (Ефремова и др., 2006) на глубине $30\text{--}40\text{ см}$, то есть в деятельном горизонте торфяной залежи, который характеризуется интенсивным влагообменом с атмосферой и окружающими болото территориями (Иванов, 1975).

Выявленные структурные особенности макромолекул водорастворимых ГК различного генезиса, вероятнее всего, определяются несколькими причинами. Во-первых, геохимическими особенностями вод, питающими болота, которые, наряду со степенью минерализации и реакцией среды, определяют их окислительно-восстановительный потенциал в зависимости от содержания органических веществ и растворенных газов. Основным источником водного питания олиготрофных болот служат, как известно, атмосферные осадки, обогащенные кислородом воздуха. Мезотрофные болота, помимо атмосферной влаги, питаются и мягкой грунтовой из глеевых водоносных пластов, характерным признаком которых является присутствие метана, водорода, разнообразных углеводородов и восстановленного железа (Перельман, Касимов, 1999). Во-вторых, структурные особенности и своеобразие элементного состава ГК может быть обусловлено специфическими механизмами синтеза гуминовых кислот. В почвах мезотрофных болот, которые по численности, биомассе, групповому и видовому составу биоты богаче олиготрофных, преимущественное значение имеет, по всей видимости, биохимический механизм гумусообразования.

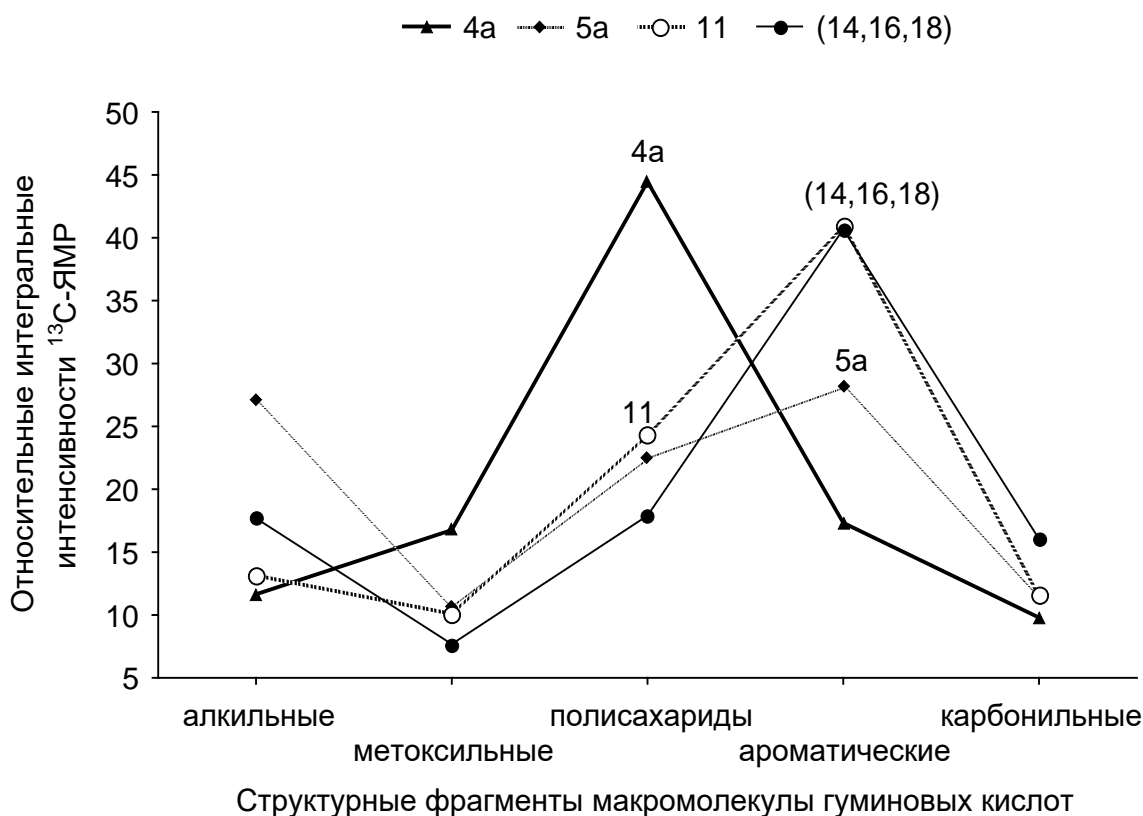


Рисунок 5. Структурные фрагменты кластеров водных гуминовых кислот. Условные обозначения препаратов ГК см. рис. 3.

Гуминовые кислоты вод мезотрофных болот, идентифицированные по элементному составу как бурые ГК, формируются в процессе гумификации растений-торфообразователей преимущественно в верхнем, деятельном слое – зоне современного почвообразования (Ефремова, 1992). При разложении подстилки или торфа в поверхностных горизонтах почв образуются гумусовые вещества, обладающие, прежде всего, гидрофильными свойствами (Милановский, Шеин, 2002). Вследствие низкого содержания минеральных компонентов в торфе, то есть при дефиците катионов, продукты гумификации остаются ненасыщенными и активно поступают в водную среду.

В олиготрофных болотах, где роль животных в разложении торфов невелика, а жизнедеятельность микроорганизмов в условиях сильноокислой среды подавлена (Козловская, 1976), вероятнее всего, доминирует химический путь формирования гуминовых кислот (Ефремова, 1988). Согласно концепции (Князев и др., 2009), в качестве таких процессов выступают свободно-радикальные реакции поликонденсации продуктов деструкции биополимеров, низкомолекулярных органических соединений и фульвокислот. Реакции поликонденсации вызываются в основном доминантным в наземных водах и верхнем слое почвы гидроксильным радикалом ОН, а также другими продуктами воздействия ультрафиолетового излучения, выпадающими с атмосферными осадками.

Таким образом, гуминовые кислоты болотных вод, формирующиеся в различных условиях водно-минерального питания, специфичны по элементному составу, атомным отношениям Н/С, О/С, С/Н, окисленности и структурным особенностям, согласно данным ИК-спектров и ¹³С-ЯМР. Следовательно, наряду с транспортной функцией, гуминовые кислоты болотных вод, выполняют, подобно гумусовым веществам почв, согласно М.И. Дергачевой (2018), функцию хранения информации об условиях формирования в виде каких-либо признаков: количественных соотношений элементов, в структурных перестройках, появлении новых свойств и т.д. Это новый аспект изучения природы гуминовых кислот болотных вод. Другой, не менее важный итог: формирование кластеров гуминовых кислот на основании воспроизводимости их свойств в водах территориально обособленных болот, но сходных режимом водно-минерального питания, то есть состоянием формирующей среды, подтверждает, в очередной раз, несомненную специфичность и самостоятельность гумусовых веществ как особого класса природных органических соединений.

ВЫВОДЫ

1. Гумусовые вещества торфяных болот несут ярко выраженные черты многокомпонентной амфифильной системы. По содержанию гидрофобных компонентов доминируют эвтрофные торфяники с гуматным типом гумуса. Минимальными запасами характеризуются олиготрофные залежи с гумусом фульватного типа. Мезотрофные торфяники занимают переходное положение, как по запасам гидрофобных компонентов, так и по типу гумуса – гуматно-фульватному. Гидрофильные компоненты характеризуются фульватным гумусом вне зависимости от типа болота, но различаются содержанием и долей вклада в систему гумусовых веществ. Она самая высокая в толще олиготрофного торфяника (почти 31%), немного ниже в мезотрофном – 25% и значительно меньше в эвтрофном – 6%.

2. Выявлены структурные особенности макромолекул водорастворимых гуминовых кислот различного генезиса. Показано, что водные гуминовые кислоты мезотрофных болот примыкают к группе восстановленных соединений, в большей мере обогащены карбоксильными группами, алифатическим углеродом и ароматическими структурами относительно ГК олиготрофных болот, то есть характеризуются сравнительно глубокой биохимической трансформацией и более высокой устойчивостью. Гуминовые кислоты в составе вод олиготрофных болот относятся к группе окисленных соединений, отличаются самой низкой обогащенностью азотом, содержат больше метоксильного углерода и углеводов (полисахаридов), что сближает их со свойствами фульвокислот, наиболее лабильных гумусовых компонентов.

3. Структурные особенности и своеобразие элементного состава водных гуминовых кислот могут быть обусловлены геохимическими особенностями вод, питающих болота, и специфическими механизмами синтеза гуминовых кислот. Гуминовые кислоты вод в условиях мезотрофных болот формируются в процессе гумификации растений-торфообразователей преимущественно биохимическим путем. В олиготрофных болотах, где жизнедеятельность микроорганизмов вследствие сильноокислой среды подавлена, вероятно, доминирует химический путь формирования гуминовых кислот.

4. Объем стока гидрофильного (водорастворимого) органического углерода с болотных экосистем левобережной части Обского бассейна через систему таежных рек составляет 805 Кт в год. Наибольшая доля (62,3%) принадлежит шести рекам – Кети, Тыму, Васюгану и Большому Югану.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: Изд-во Иностран. лит-ра, 1964. 590 с.
2. Дергачева М.И. *Система гумусовых веществ как основа диагностики палеопочв и реконструкции палеоприродной среды*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 292 с.
3. Ефремова Т.Т. *Формирование почв при естественном облесении осушенных болот*. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1975. 124 с.
4. Ефремова Т.Т. Гумусное состояние лесных почв верховых болот в связи с микрорельефом // *Известия СО АН СССР (серия биологическая)*. 1988. Вып. 1. С. 38–44.
5. Ефремова Т.Т. Почвообразование и диагностика торфяных почв болотных экосистем // *Почвоведение*. 1992. № 12. С. 25–35.
6. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Мелентьева Н.В. Запасы и содержание соединений углерода в болотных экосистемах России // *Почвоведение*. 1997. № 12. С. 1470–1477.
7. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Мелентьева Н.В. Водные ресурсы болот России и оценка их химического состава // *География и природные ресурсы*. 1998. № 2. С. 79–84.
8. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П. Пирогенная трансформация органического вещества почв лесных болот // *Почвоведение*. 2006. № 12. С. 1441–1445.
9. Иванов К.Е. *Водообмен в болотных ландшафтах*. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
10. Иванова Е.С., Харанжевская Ю.А., Воистинова Е.С. Многолетняя динамика содержания гуминовых веществ в водах низинного болота в южно-таежной подзоне Западной Сибири // *Вестник ТГУ. Биология*. 2012. № 2 (18). С. 7–16.
11. Инишева Л.И., Юдина Н.В., Соколова И.В., Ларина Г.В. Характеристика гуминовых кислот представительных видов торфов // *Химия растительного сырья*. 2014. № 4. С. 179–185.
12. Инишева Л.И., Инишев Н.Г. Элементы водного баланса и гидрохимическая характеристика олиготрофных болот южно-таежной подзоны Западной Сибири // *Водные ресурсы*. 2001. № 4. С. 410–417.
13. Князев Д.А., Фокин А.Д., Очкин А.В. Свободно-радикальная конденсация как естественный механизм образования гуминовых кислот // *Почвоведение*. 2009. № 9. С. 1061–1065.

14. Козловская Л.С. *Роль беспозвоночных в трансформации органического вещества болотных почв*. Л.: Наука, 1976. 211 с.
15. Милановский Е.Ю. *Гумусовые вещества как природные гидрофобно-гидрофильные соединения*. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.
16. Милановский Е.Ю., Шейн Е.В. Функциональная роль амфифильных компонентов гумусовых веществ в процессах гумусо-структурообразования и в генезисе почв // *Почвоведение*. 2002. № 10. С. 1201–1213.
17. Орлов Д.С. *Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
18. Орлов Д.С., Гришина Л.А. *Практикум по химии гумуса*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 272 с.
19. Перельман А.И., Касимов Н.С. *Геохимия ландшафта*. М.: Астрель, 1999. 768 с.
20. Рассказов Н.М. Основные особенности химического состава болотных вод (на примере юго-восточной части Западной Сибири) // *Известия Томского политехнического университета*. 2005. Т. 308. № 4. С. 55–58.
21. Савичев О.Г. Химический состав болотных вод на территории Томской области (Западная Сибирь) и их взаимодействие с минеральными и органоминеральными соединениями // *Известия Томского политехнического университета*. 2009. Т. 314. № 1. С. 72–77.
22. Савичев О.Г. *Водные ресурсы Томской области*. Томск: Изд-во ТГУ, 2010. 248 с.
23. *Унифицированы методы анализа вод*. Под ред. д-ра хим. наук Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1973. 376 с.
24. Шварцев С.Л., Рассказов Н.М., Сидоренко Т.Н., Здвижков М.А. *Геохимия природных вод района Большого Васюганского болота* // Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2002. С. 139–149.
25. Харанжевская Ю.А., Иванова В.С., Воистинова Е.С. Многолетняя динамика содержания гуминовых веществ в водах осушенного верхового болота Западной Сибири // *Водное хозяйство России*. 2017. № 1. С. 20–36.

Поступила в редакцию 23.12.2021

Принята 27.12.2021

Опубликована 30.12.2021

Сведения об авторах:

Ефремова Тамара Тимофеевна – доктор биологических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник, Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, Россия); efr2@ksc.krasn.ru

Ефремов Станислав Петрович – доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, Россия); efr2@ksc.krasn.ru

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Статья доступна по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

HUMUS SUBSTANCES IN THE SWAMP ECOSYSTEMS OF TAIGA ZONE OF WESTERN SIBERIA

© 2021 T. T. Efremova , S. P. Efremov 

*Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”,
Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: efr2@ksc.krasn.ru*

Eutrophic peatlands with a predominantly humate type of humus is dominated according to content of hydrophobic humus substances accumulated in the solid phase of peat. Oligotrophic peatlands with fulvate type of humus are characterized by minimal storages. Mesotrophic peatlands occupy a transitional position, both in terms of storage and in terms of the humus type – humate-fulvate. Hydrophilic components of the water phase are characterized by fulvate humus, regardless of the type of peatland, but differ in the proportion of the contribution of humus substances in the amphiphilic system of swamp ecosystems. It is the highest in the thickness of the oligotrophic peatland almost 31%, slightly lower in the mesotrophic – 25% and much less in the eutrophic – 6%. Structural features of macromolecules of humic acids of swamp waters of various genesis are determined. The humic acids of mesotrophic waters are adjacent to the group of reduced compounds, they are more enriched with aromatic structures and carboxyl groups in relation to oligotrophic waters. The humic acids of oligotrophic waters belong to a group of oxygenated compounds, have low enrichment of nitrogen, contain more methoxyl carbon and carbohydrates (polysaccharides). These structural features are caused by geochemistry of waters feeding the peatlands and specific mechanisms of

humic acids synthesis on the swamps of different genesis. The volume of dissolved organic carbon stock from wetland ecosystems through system of taiga rivers of left bank of Middle Ob is 805 kt per year.

Key words: oligotrophic, mesotrophic, eutrophic swamps; humic substances; humic acids of swamp waters

How to cite: Efremova T.T., Efremov S.P. Humus substances in the swamp ecosystems of taiga zone of Western Siberia // *The Journal of Soils and Environment*. 2021. 4(4). e159. doi: [10.31251/pos.v4i4.159](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.159) (in Russian with English abstract).

REFERENCES

1. Bellamy L. *Infra-red spectra of complex molecules*. Moscow: Foreign Literature Publ. House, 1964, 590 p. (in Russian)
2. Dergacheva M.I. *The system of humic substances as a basis for the diagnosis of paleosols and the reconstruction of the paleo-natural environment*. Novosibirsk: Publ. House SB RAS, 2018, 292 p. (in Russian)
3. Efremova T.T. *Soils formation under natural afforestation of drained swamps*. Novosibirsk: Nauka Publ., Siberian Branch, 1975, 124 p. (in Russian)
4. Efremova T.T. Humus state of forest soils of bogs in connection with microrelief, *Izvestiya SO AN SSSR (biological series)*, 1988, Iss. 1, p. 38–44. (in Russian)
5. Efremova T.T. Pedogenesis and diagnosis of peaty soils of marsh ecosystema, *Eurasian Soil Sci.*, 1992, V. 25, No. 5, p. 28–37.
6. Efremova T.T., Efremov S.P., Melent'eva N.V. The reserves and forms of carbon compounds in bog ecosystems of Russia, *Eurasian Soil Sci.*, 1997, Vol. 30, No. 12, p. 1318–1327.
7. Efremova T.T., Efremov S.P., Melent'eva N.V. Water resources of Russian peatlands and assessment of their chemical composition, *Geografiya i prirodnye resursy*, 1998, No. 2, p. 79–84. (in Russian)
8. Efremova T.T., Efremov S.P. Pyrogenic transformation of organic matter in soils of forest bogs, *Eurasian Soil Sci.*, 2006, Vol. 39, No. 12, p. 1297–1305.
9. Ivanov K.E. *Water exchange in bog landscapes*. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ., 1975, 280 p. (in Russian)
10. Ivanova E.S., Kharanzhevskaya Yu.A., Voistinova E.S. Long-term dynamics of the content of humic substances in the waters of a low-lying bog in the southern taiga subzone of Western Siberia, *Tomsk State University Journal of Biology*, 2012, No. 2 (18), p. 7–16.
11. Inisheva L.I., Yudina N.V., Sokolova I.V., Larina G.V. Characteristics of humic acids of representative peat species, *Chemistry of vegetable raw materials*, 2014, No. 4, p. 179–185.
12. Inisheva L.I. and Inishev N.G. Elements of Water Balance and Hydrochemical Characteristic of Oligotrophic Bogs in the Southern Taiga Subzone of Western Siberia, *Water resources*, 2001, Vol. 28, No. 4, p. 371–377.
13. Knyazev D.A., Fokin A.D., Ochkin A.V. Free-Radical Condensation as a Natural Mechanism of the Formation of Humic Acids, *Eurasian Soil Sci.*, 2009, Vol. 42, No. 9, p. 984–988.
14. Kozlovskaya L.S. *The role of invertebrates in the transformation of organic matter in bog soils*. Leningrad: Nauka Publ., 1976, 211 p. (in Russian)
15. Milanovskij E.Yu. *Humic substances as natural hydrophobic-hydrophilic compounds*. Moscow: GEOS Publ., 2009, 186 p. (in Russian)
16. Milanovskii E.Yu., Shein E.V. Functional role of amphiphilic humus components in humus structure formation and soil genesis, *Eurasian Soil Sci.*, 2002, Vol. 35, No. 10, p. 1064–1075.
17. Orlov D.S. *Humic substances of soils and general theory of humification*. Moscow: Publ. House of MSU, 1990, 325 p. (in Russian)
18. Orlov D.S., Grishina L.A. *Workshop on humus chemistry*. Moscow: Publ. House of MSU, 1981, 272 p. (in Russian)
19. Perel'man A.I., Kasimov N.S. *Landscape geochemistry*. Moscow: Astreya Publ., 1999, 768 p. (in Russian)
20. Rasskazov N.M. Basic features of chemical composition of swamp waters (on the example of the southeastern part of Western Siberia), *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2005, V. 308, No. 4, p. 55–58. (in Russian)
21. Savichev O.G. Chemical composition of bog waters of Tomsk region (Western Siberia) and interaction with mineral and organic-mineral compounds, *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, Vol. 314, No. 1, p. 72–77. (in Russian)
22. Savichev O.G. *Water resources of the Tomsk region*. Tomsk: Publ. House of TSU, 2010, 248 p. (in Russian)
23. *Unified methods of water analysis*. Edited by Dr. Yu. Yu. Lurie, Doctor of Chemical Sciences. Moscow: Himiya Publ., 1973, 376 p. (in Russian)
24. Shvartsev S.L., Rasskazov N.M., Sidorenko T.N., Zdvizhkov M.A. Geochemistry of natural waters of the Bolshoy Vasyugansky Bog area, Bolshoy Vasyugansky Bog. Current state and development processes. Tomsk: Publ. House of the Institute of Atmospheric Optics SB RAS, 2002, p. 139–149. (in Russian)
25. Kharanzhevskaya Yu.A., Ivanova V.S., Voistinova E.S. Long-term dynamics of the content of humic substances in the waters of a dried raised bog in Western Siberia, *Water Industry of Russia*, 2017, No. 1, p. 20–36.

Received 23 December 2021

Accepted 27 December 2021

About the author(s):

Tamara Timofeevna Efremova – Doctor of Biological Sciences, Senior Researcher, Leading Researcher, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russia); efr2@ksc.krasn.ru

Stanislav Petrovich Efremov – Doctor of Biological Sciences, Professor, Chief Researcher, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russia); efr2@ksc.krasn.ru

The authors read and approved the final manuscript



The article is available under [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)