

УДК 631.417

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ МЕРЗЛОТНЫХ БУГРИСТЫХ ТОРФЯНИКОВ ЛЕСОТУНДРЫ

© 2019 г. Р. С. Василевич¹, *, В. А. Безносиков¹, Е. Д. Лодыгин¹¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28*e-mail: vasilevich.r.s@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 06.02.2017 г.

После доработки 19.02.2018 г.

Принята к публикации 26.09.2018 г.

Впервые с использованием современных физико-химических методов анализа (¹³С ЯМР, ЭПР спектроскопия) дана характеристика молекулярной структуры гумусовых веществ из мерзлотных бугристых торфяников лесотундровой подзоны европейского Северо-Востока России. Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ исследованных почв определяются совокупным действием криогенных процессов в сезонно-талом слое, естественным отбором ароматических структур в процессе гумификации, видовым составом и степенью разложения торфа, что является отражением климатических условий торфообразования в голоцене. Гуминовые кислоты торфяников представлены слабоконденсированными молекулярными структурами с низкой долей атомов углерода ароматических компонентов, увеличивающейся вниз по профилю и высоким содержанием неокисленных алифатических фрагментов. Интенсивные изменения доли ароматических и неокисленных алифатических фрагментов на границе сезонно-талого слоя почв оголенных торфяных пятен могут послужить дальнейшей основой для поиска биомаркеров изменения современных климатических условий.

Ключевые слова: лесотундра, бугристые торфяники, гуминовые и фульвокислоты, структурно-функциональные параметры, свободные радикалы, ¹³С ЯМР, ЭПР спектроскопия

DOI: 10.1134/S0032180X19010167

ВВЕДЕНИЕ

Болотные экосистемы Арктики находятся в экстремальных условиях и играют ключевую роль в глобальных процессах связывания углерода и регенерации кислорода, поддержания водного баланса, сохранения биологического разнообразия на обширных территориях тундровых ландшафтов. Высокоширотные торфяные экосистемы, расположенные на севере России, особенно чувствительны к изменениям климата. Таяние многолетней мерзлоты и последующее высвобождение углерода может оказать воздействие на глобальное изменение климата вследствие потенциального выброса большого количества парниковых газов от торфяных месторождений [51, 59]. Общеизвестно, что функциональная роль гумусовых веществ (ГВ) заключается в регуляции устойчивости почв, способствуя сохранению торфяных отложений от деградации [26]. Состав ГВ торфяников является характерным показателем, отражающим климатические условия периода его формирования. Это связано с составом ботанического и палинологического материала в периоды голоцена [16]. Различный состав фитоценозов определяет структурно-функциональные параметры ГВ стратифицированных слоев торфа. Содержание функциональных групп и мо-

лекулярных фрагментов ГВ торфа зависит от его ботанического состава и степени разложения исходных растительных остатков. Соотношения алифатических и ароматических фрагментов, как правило, связаны с типами и видами торфов, а содержание кислородсодержащих карбоксильных и фенольных групп указывает на степень гумификации растительного опада [22–24, 43, 57]. В жестких условиях промерзания и слабой интенсивности микробиологической деятельности почв лесотундры протекают процессы, связанные с криогенной денатурацией и трансформацией дисперсных ГВ. В результате промораживания почв происходят изменения как в фракционно-групповом, так и в качественном состоянии гумуса, изменяются его коллоидно-химические свойства [2]. Ряд исследователей пришли к заключению, что чередование промораживания и оттаивания повышает подвижность ГВ за счет увеличения дисперсности их молекул [9]. Изменения условий окружающей среды, имеющие как сезонный характер, так длительную временную динамику, связанную, например, с изменением климата имеют последствия в изменении состава ГВ почв. Эти изменения должны наиболее отчетливо прослеживаться на верхней профильной границе многолетней мерзлоты.

Многочисленными экспериментами в области изучения органического вещества почв доказана огромная роль свободных радикалов (СР) семихиноидного типа в биохимических процессах [36, 38, 45]. На концентрацию свободных радикалов в гумусовых соединениях сильное влияние оказывают как различные зональные биоклиматические факторы, так и деятельность человека [32, 33, 41, 46]. По современным представлениям эти радикалы являются непосредственными промежуточными участниками ступенчатого окислительно-полимеризационного процесса гумусообразования, свободнорадикальная активность – фундаментальное свойство ГВ [12, 35, 49].

Изменение климата и риски, обусловленные крупными инфраструктурными проектами развития арктического сектора, связанные с нефтегазовым комплексом, ведут к изменению гидрологии арктических болот и необратимым нарушениям торфяных слоев. Как следствие, это приводит к таянию или исчезновению мерзлоты и увеличению выбросов парниковых газов. Комплексная оценка трансформации специфических органических соединений позволит сделать значительный шаг к оценке устойчивости экологических систем Арктики и Субарктики, а по их изменению выявить влияние изменения климата на их структурно-функциональные параметры.

Цель работы: исследование молекулярного строения гумусовых веществ бугристых торфяников лесотундры и выявление индикаторов, маркирующих климатические изменения в голоцене.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Методы исследований. Отбор и пробоподготовка торфа проведены согласно ГОСТ 17644–83, ГОСТ 11306–2013. Общее содержание липидной фракции торфа определены экстракцией смесью спирт–бензол по Е.В. Фридланду [27]. Препараты гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) выделены из образцов торфа по методике, широко используемой Международным обществом по изучению гумусовых веществ IHSS [53]. Для всех исследованных образцов ГВ доля гигроскопической влаги составляла около 7%, зольность – менее 2%. Спектры ¹³C ЯМР воздушно-сухих препаратов ГК и ФК регистрировали на ЯМР спектрометре JNM-ECA 400 (JEOL, Япония) с рабочей частотой 100.53 МГц с использованием твердофазной методики СР/MAS (кросс-поляризация с вращением под “магическим” углом). Частота вращения образца 6 кГц, время контакта 5 мс, время релаксации 5 с, количество накоплений 13000 сканов. Несмотря на ряд известных проблем, которые ограничивают использование СР/MAS методики в качестве количественного инструмента измерения [42], данная техника позволяет проводить полуколичественную оценку и сравнительный анализ со-

держания атомов углерода различных функциональных групп и молекулярных фрагментов в структуре однотипных соединений при условии контроля времени контакта и релаксации при исследовании серии однотипных образцов [37, 48].

Химические сдвиги представлены относительно тетраметилсилана со сдвигом 0 ppm, в качестве стандарта использовали пик адамантана (в слабом поле) при 38.48 ppm. Для обработки спектров использовали метод Фурье-преобразования с последующей корректировкой базовой линии. Для количественной обработки применялось численное интегрирование по областям, соответствующим расположению функциональных групп и молекулярных фрагментов, с использованием программы Delta v. 5.0.2. (JEOL, Япония) согласно [28, 46].

Регистрацию спектров ЭПР проводили при комнатной температуре на спектрометре JES FA 300 (JEOL, Япония) в X-диапазоне. Условия измерения: СВЧ мощность 1 мВт, амплитуда высокочастотной модуляции 0.06 мТл. В качестве внешнего стандарта использовали марганец с известным содержанием радикалов. Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) в образцах определяли методом сравнения относительных интенсивностей сигналов образца и стандарта с помощью программы JES-FA swESR v. 3.0.0.1 (JEOL, Япония). Абсолютная ошибка определения концентрации свободных радикалов методом ЭПР составляет до 20% [6].

Инструментальные измерения температур торфяных горизонтов проводили с помощью цифровых логгеров НОВО, установленных на глубине 0, 10, 20, 50 см и запрограммированных на 24 измерения в сутки. Ботанический состав и степень разложения торфа определены в лаборатории болотных экосистем Института биологии Кар НЦ РАН. Радиоуглеродное датирование торфяных слоев было проведено в ЦКП “Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии” Института географии РАН (лабораторный индекс ИГ РАН). Измерение активности радиоуглерода производили на ультранизкофоновом жидкостинтиллиационном альфа/бета спектрометре-радиометре Quantulus 1220 (PerkinElmer, Финляндия). Калибровка выполнена согласно Radiocarbon calibration program calib rev 7.1.0, погрешность метода датировки не превышает 70–80 лет для каждой даты [19, 30]. Статистическая обработка результатов проведена с использованием программного пакета Statistica 6.1.

Объекты исследований. Изучаемая территория расположена в северной лесотундре (бассейн р. Сейда, входящий в Печорский речной бассейн) Воркутинского района Республики Коми. На территории района распространена островная многолетняя мерзлота. Климат умеренно континентальный, среднегодовая температура воздуха по метеостанции г. Воркута (сезон 2014–2015) – –4.0°C,

Таблица 1. Физико-химические характеристики и ботанический состав торфа

Глубина, см	Тип, вид торфа	Степень разложения, %	Зольность, %	рН водный	C/N	Массовая доля, %	
						ГК	липиды
Разрез 2014-1							
0–10	Верховой (В) политриховый	20–25	5.4	3.75	30.1	16.6	10.9
10–20	Кустарничковый В	35–40	5.9	3.70	24.5	24.8	13.9
20–40	Низинный (Н) осоково-пушицевый	30–40	4.2	3.74	21.4	21.8	13.9
40–60	Березовый Н мерзлый	30–35	6.4	4.34	32.0	26.9	14.7
60–80	Вахтово-осоковый Н мерзлый	30–35	33.1	4.86	22.4	11.2	6.8
80–100	Древесно-осоковый Н мерзлый	35–40	16.6	4.94	26.8	3.9	—*
100–150	Древесно-осоковый Н мерзлый	30–40	47.5	4.95	22.2	2.4	—
150–175	Древесно-осоковый Н мерзлый	35–40	54.7	5.37	22.0	4.1	—
175–200	Древесно-травяной Н мерзлый	50	86.3	5.33	17.2	3.4	—
Разрез 2014-2							
0–5	Верховой (В) политриховый	20–25	8.0	3.61	28.7	27.6	15.7
5–20	Переходный (П) кустарничково-пушицевый	40–45	4.9	3.42	25.5	24.1	7.8
20–40	Осоковый Н	30–35	4.6	3.66	26.6	14.2	3.4
40–60	Гипново-осоковый Н	30–50	14.1	4.24	23.6	8.5	3.0
60–80	Кустарничково-осоковый Н мерзлый	35–40	54.3	5.05	25.0	3.8	3.5
80–100	Осоковый Н мерзлый	35	44.9	5.00	24.1	3.4	2.8
100–150	Древесно-осоковый Н мерзлый	35–40	65.1	5.47	23.4	5.0	2.6
150–175	Древесно-осоковый Н мерзлый	40–45	76.9	5.32	21.0	1.9	1.8
175–200	Хвощово-древесный Н мерзлый	Более 50	88.2	5.51	18.6	4.3	—

* Измерения не проводились.

(сезон 2015–2016) — -2.0°C , среднесуточная сумма положительных температур — $1150\text{--}1380^{\circ}\text{C}$, среднегодовое количество осадков — $550\text{--}600$ мм.

В качестве объектов исследования выбраны почвы бугристо-мочажинного комплекса: сухоторфяная мерзлотная почва бугров (*Cryic Histosol*) (разр. 2014-1) и почва оголенных торфяных пятен (*Cryic Histosol (Turbic)*) (разр. 2014-2). Послойный отбор проб проведен до глубины 2.0 м. Верхняя граница многолетней мерзлоты в летнее время находится на глубине 40–60 см. Торф по всей толще темно-коричневый, средней и высокой степени разложения, перегнойного типа. Растительный покров на буграх представлен комплексом морошково-багульниково-мохово-лишайниковых растительных сообществ. Покров на вершинах бугров часто бывает нарушен — обнажается черный торф под влиянием ветровой эрозии и морозной корразии, криогенных процессов. Общая площадь оголенных торфяных пятен составляет около 8% от площади исследуемого бугристо-мочажинного комплекса. Генетические особенности формирования исследованных торфяных почв подробно описаны Кавериним, Пастуховым [11].

Физико-химическая характеристика разрезов и ботанический состав торфа приведены в табл. 1, морфологическое описание и температурные режимы и подробный видовой состав торфообразователей исследованных почв представлены ранее [4].

Разр. 2014-1 — сухоторфяная мерзлотная почва бугров. Координаты: $67^{\circ}03'$ с. ш. $62^{\circ}56'$ в. д. Почва описана в 7 км к юго-западу от ст. Сейда. Моренная пониженная равнина. Разрез заложен на бугре, диаметр 12 м. В растительном покрове водяника, брусника, голубика, морошка, политрихум, карликовая береза по краям бугра.

Разр. 2014-2 — почва оголенных торфяных пятен. Координаты: $67^{\circ}03'$ с. ш., $62^{\circ}56'$ в. д. Пятно без растительности диаметром 5 м на восточной части плоского торфяного бугра. На поверхности криогенное растрескивание и пучение верхнего горизонта, фрагменты коры карликовой березы. Край пятна покрыт лишайниками и зелеными мхами.

Начало торфонакопления приходится на ранний атлантический период (табл. 2). Заболочиванию подвергся облесенный елью и березой участок с господством эвтрофных сообществ: *Equisetum*, *Carex cespitosa*, *Menyanthes* и др. при отсутствии вечной мерзлоты. Резкое похолодание и уменьшение увлажнения среднего суббореала и раннего субатлантика 3754–1357 кал. л. н. (ИГРАН 4641, 4640) привело к образованию многолетней мерзлоты [50] и к доминированию в составе растительного покрова представителей мезотрофного (*Betula nana*, *Eriophorum*), а затем и олиготрофного сообществ: бриевых мхов, лишайников и кустарничков.

Таблица 2. Хронология тундрового бугристого торфяника с соответствующими калиброванными возрастaми

Профиль, № ИГ РАН	Глубина, см	Радиоуглеродный возраст, лет назад, ВР	Калиброванный возраст, cal ВР, лет назад	
			медиана	1 σ диапазон
2014-1, 4640	0–10	1450 \pm 70*	1357	1295–1403
2014-1, 4641	20–30	3480 \pm 70	3754	3644–3665
2014-1, 4642	40–60	5230 \pm 80	6011	5913–6026
2014-1, 4643	60–80	5680 \pm 80	6473	6352–6366
2014-1, 4644	80–100	5710 \pm 80	6508	6409–6567
2014-1, 4645	125–150	6130 \pm 80	7022	6937–7158
2014-1, 4646	175–200	7160 \pm 80	7984	7868–7898
2014-2, 4647	0–10	1310 \pm 70	1231	1179–1298
2014-2, 4648	20–30	4720 \pm 70	5457	5326–5389
2014-2, 4649	40–50	5270 \pm 80	6062	5942–5973

* $\pm \Delta$ – границы интервала абсолютной погрешности при $P = 0.95$.

Степень гумификации органического вещества в большей степени связана с температурными режимами почв в теплый период года. Анализ температурных режимов исследованных почв показал, что в летний период почвы оголенных торфяных пятен прогреваются интенсивнее, сумма положительных температур для слоев торфа с глубины 10 см выше в 2–5 раз. В вегетационный период по профилю этих почв биологически активные температуры ($> 10^\circ\text{C}$) достигают глубин 20 см. Почвы оголенных торфяных пятен имеют более низкую сумму отрицательных температур в осенне-зимний периоды, вследствие отсутствия термоизолирующего мохового слоя, по сравнению сухоторфяными мерзлотными почвами бугров под растениями [4].

До верхней границы многолетней мерзлоты (40–60 см) образцы торфа кислые с рН 3.5–3.9 с зольностью 3.8–6.0%. Химический состав нижележащих слоев торфа характеризуется высокой долей обменных кальция и магния, определяющих большие значения рН, увеличивающиеся в нижней части массива до 5.5, высокое содержание валового Fe и Al (до 3%) и Ca (до 1%) определяет высокую зольность торфа. Фракционно-групповой состав гумуса определяется значительным превалированием гуминовых кислот над фульвокислотами. Массовая доля первых достигает максимума в верхних торфяных горизонтах (до 27.6% от сухого веса образца торфа) и постепенно уменьшается к почвообразующей породе. Расчет критериев Вилкоксона показал отсутствие значимых различий в степени разложения торфа ($p = 0.051$), рН ($p = 0.86$), соотношения C/N ($p = 0.95$) для двух исследованных разрезов. Таким образом, по исследованным характеристикам почвы оголенных торфяных пятен однотипны сухоторфяным мерзлотным почвам бугров и отличаются только по температурным режимам сезонно-талого слоя (СТС), что может служить модельной основой прогноза изменения структурно-функциональных параметров гумусовых веществ при изменении современных климатических параметров [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурно-функциональный состав торфа и гумусовых веществ бугристых торфяников лесотундры по данным ^{13}C ЯМР спектроскопии. Исследуемые ГВ тундровых торфяников, а также образцов торфа имеют характерные спектры поглощения: углеводных, незамещенных алифатических фрагментов, углерода карбоксильных групп и атомов ароматического углерода (рис. 1). Сопоставление ^{13}C ЯМР спектров гуминовых и фульвокислот показывает большую интенсивность линий ГК, соответствующую парафиновым, метокси- и аминогруппам, ароматическим фрагментам и меньшую – углеводным фрагментам. Результаты измерения методом ^{13}C ЯМР спектроскопии содержания функциональных групп и молекулярных фрагментов и интегральные показатели образцов торфа и ГВ приведены в табл. 3, 4.

Анализ ^{13}C ЯМР спектров большинства препаратов ГК и образцов торфа обнаруживает наибольшую интенсивность сигнала в диапазоне 0–47 ppm, относимую резонансным колебаниям углерода незамещенных алифатических фрагментов. Высокая доля атомов алифатического углерода ГК связана с накоплением продуктов растительного происхождения – воскоsmол, гликолипидов, фосфолипидов, кутина, жирных кислот [56, 58]. Метильные группы, относимые к области (15–18 ppm) по мнению [40] приурочены к высоковетвленным алифатическим фрагментам. Наиболее интенсивные линии области 29–33 ppm могут быть отнесены к метиленовым атомам углерода длинных линейных цепочек углеводородов [13, 52]. Область 35–47 ppm связана с наличием атомов углерода коротких алифатических цепей [55].

Основной вклад в резонанс атомов углерода диапазона 47–60 ppm с максимумом при 56 ppm связан с метокси-группами, в первую очередь присутствующими в составе лигниновых фрагментов – сирингил- и гваяцилпропановых единиц [13, 54]. В этой области спектра также резо-

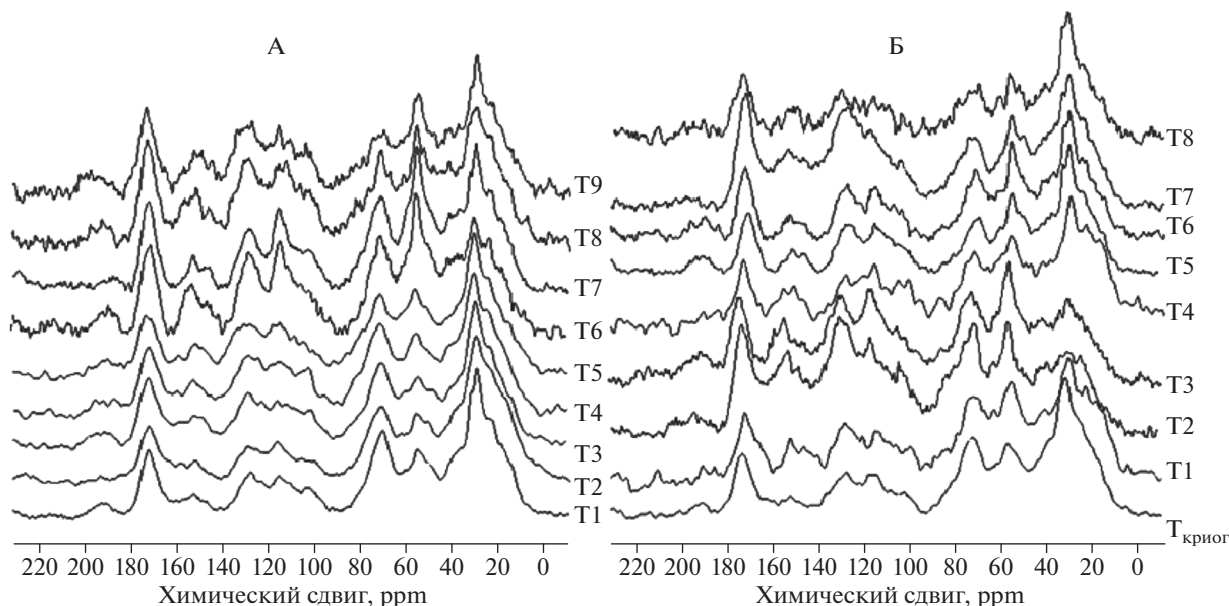


Рис. 1. CP/MAS ¹³C ЯМР спектры препаратов ГК сухоторфяной мерзлотной почвы бугров (А) и почвы оголенных торфяных пятен (Б).

нируют α- и β-углеродные атомы аминокислотных фрагментов [42, 44, 55].

Наиболее интенсивный пик области 60–108 с максимумом при 70–71 ppm в ¹³C ЯМР спектрах относится к СН(О)-группам кольцевых атомов и принадлежит к целлюлозным или другим углеводным фрагментам [42, 52]. Также в спектрах ¹³C ЯМР большинства ГК были идентифицированы сигналы при 62 ppm, относимые к СН₂O-группам гексоз из полисахаридных фрагментов

[39]. Этот пик имеет большую интенсивность в составе препаратов ФК. В структуре ФК по данным ¹³C ЯМР проявляется интенсивный сигнал 101 ppm аномерных (ацетальных) атомов углерода, также принадлежащий структурным фрагментам полисахаридов [58]. В области 108–144 ppm резонируют незамещенные и/или алкилзамещенные ароматические атомы углерода, а в области 144–164 ppm – их аналоги, замещенные группами –ОН, –NH₂, –ОСН₃. Пики 128 и 137 ppm

Таблица 3. Относительная доля углерода функциональных групп (%) и молекулярных фрагментов торфа по данным ¹³C ЯМР спектроскопии

Горизонт, глубина, см	Химический сдвиг, ppm								Интегральные показатели	
	0–47	47–60	60–108	108–144	144–164	164–183	183–190	190–204	AR/AL*	fa**, %
	алкильные	O,N-алкильные	ароматические	карбоксильные	хинонные	карбонильные				
Разрез 2014-1										
T1, 0–10	36.8	0.9	55.5	1.7	0.7	4.2	0.0	0.1	0.02	2.4
T2, 10–20	47.6	1.1	44.4	1.2	0.7	5.0	0.1	0.0	0.02	2.0
T3, 20–40	54.1	1.5	37.4	0.9	0.2	5.4	0.2	0.2	0.01	1.3
T4, 40–60	57.4	1.8	34.8	1.6	0.2	3.7	0.1	0.3	0.02	1.9
T5, 60–80	61.3	1.3	30.5	1.5	0.8	4.6	0.0	0.2	0.02	2.3
Разрез 2014-2										
Tкриог, 0–5	50.6	4.1	33.2	5.8	1.2	4.9	0.0	0.2	0.08	7.1
T1, 5–20	33.1	2.1	49.5	6.6	2.6	5.3	0.2	0.5	0.10	9.4
T2, 20–40	40.1	4.7	40.1	5.6	4.0	5.2	0.0	0.2	0.11	9.6
T3, 40–60	32.9	2.5	45.2	7.0	7.1	4.7	0.30	0.3	0.17	14.4
T4, 60–80	30.7	5.4	48.2	5.7	4.5	5.2	0.24	0.1	0.12	10.4

* Сигналы от ¹³C ароматических структур (AR) суммированы по областям 108–164, 183–190 ppm, алифатических структур (AL) – 0–108, 164–183 и 190–204 ppm;

** Степень ароматичности.

Таблица 4. Относительная доля углерода функциональных групп (%) и молекулярных фрагментов ГК и ФК по данным ^{13}C ЯМР спектроскопии

Горизонт, глубина, см	Химический сдвиг, ppm								Интегральные показатели	
	0–47	47–60	60–108	108–144	144–164	164–183	183–190	190–204	AR/AL*	fa**, %
	алкиль- ные	O,N-алкильные	ароматические	карбо- кисильные	хинон- ные	карбо- нильные				
Разрез 2014-1										
Гуминовые кислоты										
T1, 0–10	40.4	10.4	22.0	13.6	3.9	8.4	0.3	1.0	0.22	17.8
T2, 10–20	46.6	10.5	20.3	11.2	3.8	7.4	0.2	0.1	0.18	15.2
T3, 20–40	37.6	10.2	22.2	15.4	5.3	8.3	0.3	0.7	0.27	21.0
T4, 40–60	35.5	10.4	23.2	16.9	4.9	7.7	0.7	0.7	0.29	22.5
T5, 60–80	35.6	11.4	22.1	16.9	4.8	7.5	0.9	0.9	0.29	22.6
T6, 80–100	30.4	14.5	20.4	19.4	5.3	7.9	1.1	1.0	0.35	25.8
T7, 100–150	34.8	15.8	21.5	16.0	3.1	8.0	0.5	0.2	0.24	19.6
T8, 150–175	32.1	11.9	19.9	20.7	5.9	8.8	0.2	0.6	0.36	26.7
T9, 175–200	33.2	12.2	18.5	20.6	5.1	9.1	0.1	1.4	0.35	25.8
Фульвокислоты										
T1, 0–10	12.1	6.6	74.0	1.6	0.0	5.7	0.0	0.0	0.02	1.6
T2, 10–20	7.1	4.5	80.1	2.3	0.1	5.7	0.0	0.1	0.02	2.3
T3, 20–40	11.7	7.2	72.4	3.0	0.1	5.5	0.0	0.1	0.03	3.1
T4, 40–60	9.8	5.0	64.7	10.2	2.2	6.7	0.5	1.0	0.15	12.8
T5, 60–80	16.2	9.0	61.2	4.5	1.0	7.3	0.1	0.6	0.06	5.6
T6, 80–100	10.7	5.0	70.8	3.4	0.2	9.6	0.0	0.2	0.04	3.6
T7, 100–150	15.3	10.0	61.9	3.1	0.5	9.1	0.0	0.1	0.04	3.6
T8, 150–175	14.5	7.7	55.0	9.2	2.2	11.1	0.0	0.2	0.13	11.4
T9, 175–200	16.9	10.1	56.4	3.7	0.8	11.5	0.0	0.5	0.05	4.5
Разрез 2014-2										
Гуминовые кислоты										
T _{криог.} 0–5	40.8	10.9	22.2	14.0	2.9	8.5	0.1	0.5	0.20	17.0
T1, 5–20	36.1	12.6	24.0	14.9	4.7	7.5	0.1	0.2	0.25	19.7
T2, 20–40	19.0	8.9	24.6	25.1	10.8	9.7	0.4	1.5	0.57	36.3
T3, 40–60	20.7	12.6	23.5	25.1	7.5	8.7	0.9	1.1	0.50	33.4
T4, 60–80	39.3	12.2	22.8	14.2	5.0	6.1	0.2	0.1	0.24	19.5
T5, 80–100	38.4	12.6	18.0	17.0	3.5	8.0	0.9	1.6	0.27	21.4
T6, 100–150	38.0	13.4	18.8	16.1	2.7	8.3	1.3	1.5	0.25	20.1
T7, 150–175	27.6	9.4	17.2	25.3	9.3	10.3	0.0	1.0	0.53	34.5
T8, 175–200	39.8	10.2	16.7	17.3	4.8	10.0	0.3	0.9	0.29	22.4
Фульвокислоты										
T _{криог.} 0–5	11.2	6.8	69.8	4.6	0.4	6.8	0.2	0.2	0.06	5.2
T1, 5–20	17.2	8.6	59.0	4.6	1.1	8.7	0.1	0.7	0.06	5.8
T2, 20–40	24.2	8.9	54.0	5.8	0.7	6.1	0.0	0.2	0.07	6.5
T3, 40–60	18.2	7.9	61.1	2.5	1.3	8.1	0.0	0.9	0.04	3.8
T4, 60–80	18.3	8.1	55.8	6.8	1.6	9.4	0.0	0.1	0.09	8.3
T5, 80–100	15.0	7.9	57.9	3.4	1.2	12.4	0.5	1.8	0.05	5.1
T6, 100–150	15.4	8.8	59.2	3.0	1.3	10.6	0.5	1.3	0.05	4.8
T7, 150–175	17.9	9.8	47.4	8.4	1.4	14.3	0.0	0.8	0.11	9.8
T8, 175–200	14.9	9.4	59.3	3.6	0.4	12.1	0.0	0.3	0.04	4.0

* Сигналы от ^{13}C ароматических структур (AR) суммированы по областям 108–164, 183–190 ppm, алифатических структур (AL) – 0–108, 164–183 и 190–204 ppm;

** Степень ароматичности.

одиноким ароматическим колец связаны с остальной частью макромолекулы через алифатические цепочки или мостики [31]. Сигнал при 147–149 ppm типичен в спектрах структурных блоков лигнина и его относят к кислородзамещенным атомам углерода ароматических колец –

сирингил- и гваяцилпропановых единиц [13, 42]. ^{13}C ЯМР спектры ГК имеют более интенсивные сигналы в этой области по сравнению с ФК. В области (164–183 ppm) наблюдается максимум при 172–174 ppm, в значительной степени относимый к углероду карбоксильных групп, но также он мо-

жет принадлежать и карбонил-группе амидов и полипептидов [17, 42]. Атомы углерода хинонных фрагментов и карбонильных групп альдегидов и кетонов вносят свой вклад в очень слабые сигналы в области 183–190 и 190–204 ppm соответственно.

^{13}C ЯМР анализ состава образцов торфа двух исследованных разрезов демонстрирует значительный вклад веществ и фрагментов алифатической природы. Доля парафиновых структур достигает 61%, углеводных фрагментов 56%. Эти компоненты преобладают в составе торфообразующих бриофитов и кустарничков [43]. Несмотря на однотипность ботанического состава, распределение молекулярных групп и фрагментов для двух почв имеет значительные отличия (табл. 3). Степень ароматичности образцов торфа почв оголенных торфяных пятен обусловлена преимущественно составом ГК, доля которых на границе сезонно-талого слоя в 1.5–5.0 раз выше по сравнению с почвами под растительным покровом. В составе почв оголенных торфяных пятен более значительна доля окисленных “лигниновых” ароматических структур и метокси-групп.

^{13}C ЯМР анализ структурных фрагментов выявил высокую долю неокисленных алифатических фрагментов в молекулах ГВ. Минимальная интенсивность сигнала диапазона 0–47 ppm наблюдается для препаратов ГК слоя 40–60 см разреза 2014-2 на границе многолетней мерзлоты, максимальная — для ГК верхних слоев торфа (рис. 2Б, рис. 3Б). Анализ данной области спектра показывает, что наибольшую интенсивность сигналов имеют линии, обусловленные атомами углерода неразветвленных алифатических фрагментов. Вниз по стратифицированному профилю вклад разветвленных структур в общую структуру молекул возрастает, особенно для ГК на границе СТС почв оголенных торфяных пятен (рис. 1).

Собственные данные ^{13}C ЯМР спектроскопии липидной фракции гумуса данных почв показывают наличие лишь одного интенсивного пика 29–33 ppm длинных линейных алифатических цепей. Накопление алифатических фрагментов в структуре ГВ обусловлено фракцией свободных насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (смола) и сложных эфиров (восков) растений в северных условиях [14, 20, 25]. Основная масса липидов (достигающая 15.7%) в исследованных торфяных почвах приходится на верхние слои торфа (табл. 1), что обуславливает наибольший вклад парафиновых структур в составе молекул ГВ политрихового и кустарничковых видов торфа. Это хорошо согласуется с данными литературы [15, 43]. В процессе торфообразования содержание липидной фракции способно к уменьшению до 10 раз [21]. В результате гумификации происходит частичная трансформация линейной структуры с появлением более стерически разветвленных молекулярных ансамблей парафиновых фрагмен-

тов, что напрямую связано с биологической активностью торфяных почв [7].

Анализ относительного содержания структурных фрагментов в препаратах ГВ выявил низкую долю атомов углерода ароматических компонентов, составляющую от 15.2 до 36.3% для ГК, от 1.6 до 12.8% для ФК, при этом характеры распределения данного показателя для двух разрезов имеют существенные отличия. Оценка содержания функциональных групп и молекулярных фрагментов в ГК сухоторфяных мерзлотных почв свидетельствует о различии их молекулярного состава при переходе от верхних к нижним слоям торфа и характеризуется увеличением доли ароматических фрагментов и метокси-групп и уменьшением относительной доли парафиновых групп (рис. 3). Это является прямым отражением взаимосвязи структурно-функциональных параметров ГК с климатическими параметрами в голоцене, указывая на более теплые периоды их формирования [4]. Наблюдается тренд, проявляющийся в снижении доли окисленных фрагментов, в составе ароматических структур ГК (рис. 4).

В пределах СТС почвы оголенных торфяных пятен относительная доля ароматических фрагментов ГК значительно увеличивается с глубиной. Динамические процессы оттаивания и замерзания на границе многолетней мерзлоты почв оголенных торфяных пятен, вероятно, определяют более высокую ароматичность и меньшую долю неокисленных алифатических фрагментов ГК на границе СТС (рис. 2). Эти показатели коррелируют с данными элементного состава и ИК-спектроскопии, показывающими большую конденсированность молекул этих препаратов [4]. Как показали исследования Арчеговой [2] при вымораживании растворов ГВ происходит их перераспределение по степени сложности, связанное с мерзлотной деструкцией исходных молекул за счет расклинивающего действия пленок замерзающей воды. В результате трансформации макромолекул ГК и отщепления от них наиболее лабильных фрагментов происходит увеличение доли ФК и степени ароматичности исходных ГК.

Поскольку почвы оголенных торфяных пятен лучше прогреваются в период метеорологического лета, это определяет более высокую степень разложения торфа, возрастающую от верхних горизонтов до границы СТС с 20–25 до 45–50%, соответственно при этом увеличивается доля осок в составе торфообразователей — до 55%. Для почв, сформированных под растительным покровом, степень разложения несколько меньше: от 20–25 до 30–35% соответственно. Именно с этими показателями связана более глубокая гумификация органического материала в акротельме почв оголенных торфяных пятен, продолжающаяся, вероятно, со времени формирования многолетней мерзлоты территории 2000–2500 лет назад [50]. Важно отметить, значительные отличия струк-

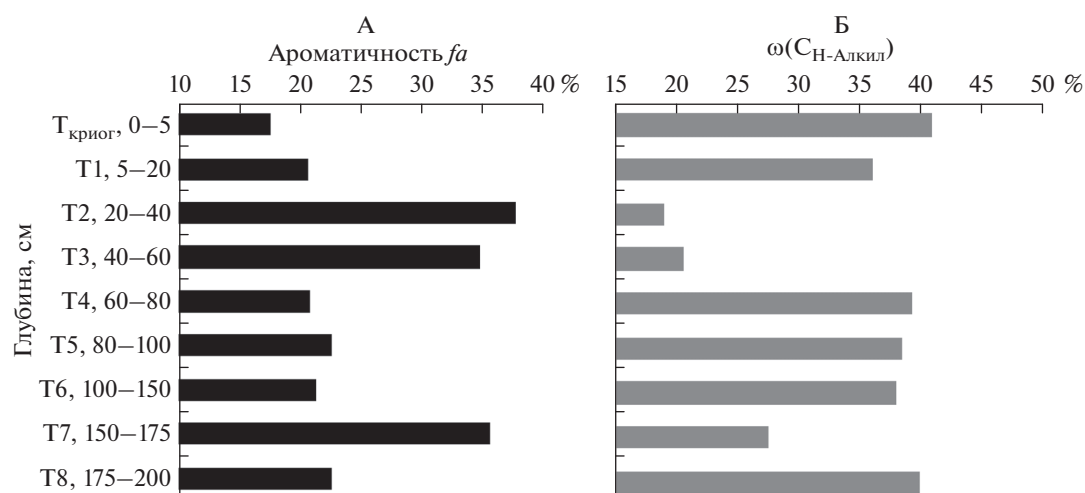


Рис. 2. Показатели состава ГК почв оголенных торфяных пятен: степень ароматичности (А) и доля неокисленных алифатических фрагментов (Б).

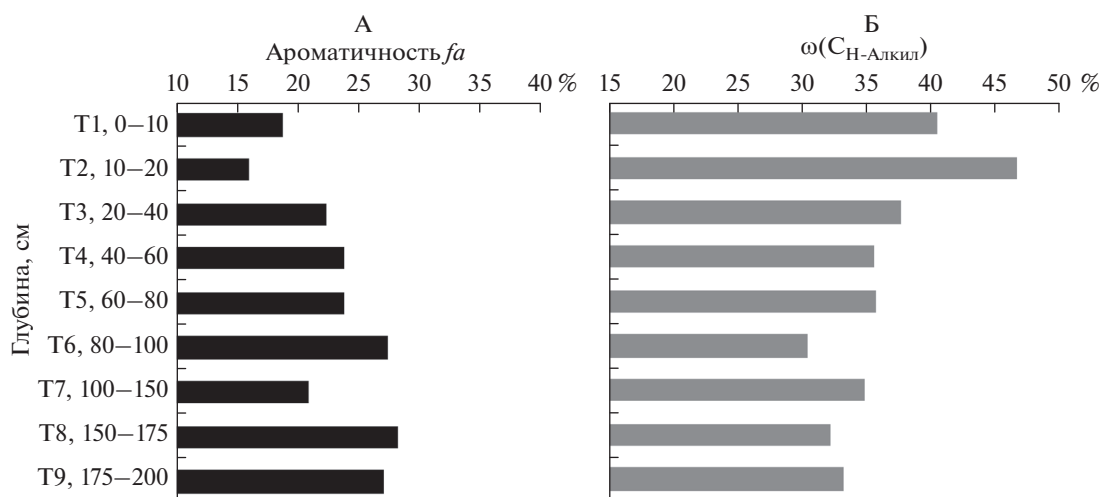


Рис. 3. Показатели состава ГК сухоторфяной мерзлотной почвы бугров (^{13}C ЯМР): степень ароматичности (А) и доля неокисленных алифатических фрагментов (Б).

турно-функциональных параметров гуминовых кислот СТС двух исследуемых почв, напрямую связанных с образованием оголенных пятен на поверхности почв – современный процесс и вероятно, произошедший несколько сот лет назад [5]. Полевые эксперименты Савельевой с соавт. [22], а также данные Инишевой с соавт. [10] свидетельствуют, что процесс гумификации осоковых видов торфа протекает наиболее быстро и начинается еще в торфообразователях и диагностируется в усилении сигналов от ароматических атомов углерода (по данным ^{13}C ЯМР спектроскопии). Из вышесказанного следует, что сезонно-талый слой мерзлотных торфяников представляет современный этап преобразования органического материала, наиболее активно проявляющийся для разреза почв без растительного покрова. Высокие показатели суммы положительных и биологически активных температур почв оголенных торфяных пя-

тен, по сути, моделируют современное потепление климата, ведут к существенной трансформации структурно-функциональных параметров гумусовых веществ.

Низкая дифференциация показателей состава гумусовых веществ ниже границы СТС связана с тем, что интенсивное торфонакопление в периоды раннего и среднего голоцена приводило к перекрыванию торфогенных горизонтов (кательм) новыми слоями (акротельм). Дальнейший распад органического материала сильно замедлялся, сохраняя почти ту же степень разложения торфа. Таким образом, нижние слои оказывались своего рода погребенными почвами с затухающими почвенными процессами [29], которые полностью прекратились с образованием многолетней мерзлоты в суббореальный период. Для исследованного реликтового торфяного слоя 150–175 см обнаружены интенсивные максимумы содержа-

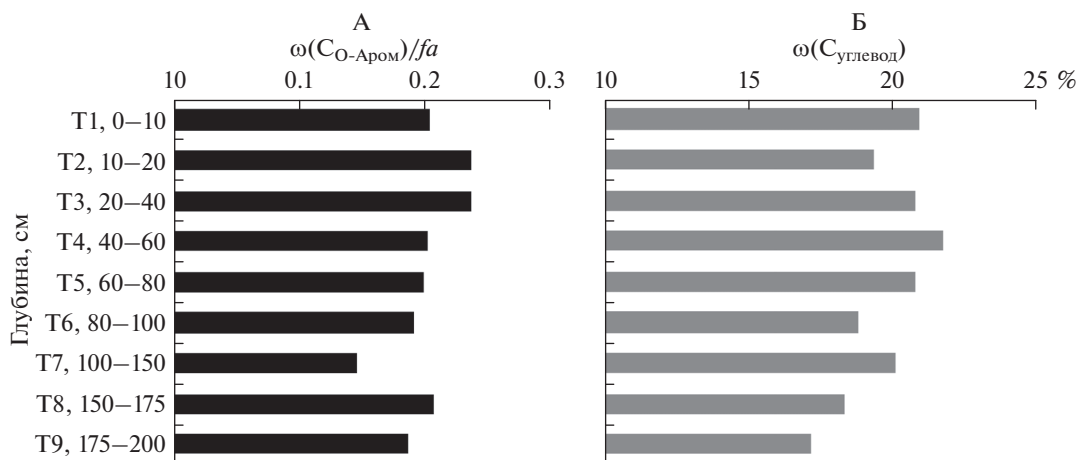


Рис. 4. Показатели состава ГК сухоторфяной мерзлотной почвы бугров (^{13}C ЯМР): степень окисленности ароматических фрагментов (А) и доля углеводных фрагментов (Б).

ния ароматических фрагментов, как ГК, так и ФК (табл. 4, рис. 2–3), приходящиеся на период голоценового оптимума [49] около 7000 кал. л. н. (ИГРАН 4645, 4646), отражая наиболее теплый климатический период своего формирования.

Состояние лабильных компонентов в структуре ГВ связано со слабой биологической активностью и восстановительными режимами торфяников. Органическое вещество, находясь в законсервированном состоянии, трансформируется крайне медленно. Доля лабильных углеводных фрагментов в структуре ГК имеет слабый тренд уменьшения с глубиной. Похожие данные получены для верховых торфяных болот Латвии [43]. Считается, что бактерии принимают более активное участие в процессе гумификации органического вещества торфяников, чем плесневые грибы, дрожжи и актиномицеты. При этом бактериям, участвующим в разложении растительных остатков, практически не доступен углеводный комплекс [29].

ФК торфа обогащены кислородсодержащими фрагментами и меньшим количеством парафиновых структур (до 24.2%). Отмечается близкое содержание карбоксильных групп в ГК и ФК в торфяниках, что не свойственно для минеральных почв, в которых массовая доля $-\text{COOH}$ ФК значительно выше, чем в ГК [17]. В процессе карбоксилирования фульвокислот доля $-\text{COOH}$ -групп ФК растет вниз по профилю и заметно превышает их долю в составе ГК нижних слоев. Высокая доля углеводных фрагментов (до 80.1%) делает молекулы ФК более предпочтительным объектом питания микроорганизмов по сравнению с ГК (до 24.6%), которые более чем на половину состоят из гидрофобных термоустойчивых алифатических цепочек и ароматических фрагментов. Отличительной особенностью ФК от ГК является различия в содержании метокси-групп и аминокислотных фрагментов (диапазон

47–60 ppm), а также ароматических и алифатических карбонильных групп. Более низкая доля групп диапазона химического сдвига 47–60 ppm (до 10.0% у ФК и до 15.8% у ГК) обусловлена меньшим содержанием азота аминогрупп молекул ФК и метокси-групп при ароматических фрагментах [3]. Изменение структурно-функциональных параметров ФК, как наиболее лабильной совокупности ГВ, восприимчиво к условиям почвообразования. Дифференциация содержания алкильных, метокси- и аминогрупп, углеводных фрагментов ФК слоев торфа, вероятно, связана с различиями температурных режимов, составом ботанического и палинологического материала в периоды голоцена. Вероятно, именно с этим связано максимальное содержание ароматических фрагментов ФК в слое Т4 исследованных почв, находящемся на границе многолетней мерзлоты и испытывающим динамические процессы оттаивания–замерзания, что приводит к трансформации ГК до структур ФК.

Представительная выборка препаратов позволила проведение статистической обработки результатов молекулярной структуры ГВ с основными характеристиками образцов торфа – ботаническим составом, степенью разложения торфа, и выделить основные направления трансформации ГВ. Корреляционный анализ проводили с использованием критерия Пирсона. Значимость влияния фактора (ароматичности, содержание неокисленных алифатических фрагментов, содержание спин-электронов) на структурно-функциональные параметры ГВ в стратифицированных торфяных горизонтах оценена с применением однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) с использованием критерия Фишера для пар со значимой корреляцией. Все статистические расчеты осуществляли при заданном уровне значимости $p \leq 0.05$. Для последующего анализа на основании данных ботанического состава отдель-

ные виды растений были объединены в группы торфообразователей. Содержание лигнина в сухом беззольном веществе лишайников и мхов (8–10%) меньше, чем в злаковой (15–20%), кустарниковой и древесной (20–30%) растительности [1, 18]. На их основании с учетом ботанического состава торфа была рассчитана доля лигнина в исходных растительных остатках.

Метокси-группы в большей степени приурочены фенилпропановым фрагментам “лигниновых” ароматических компонентов. Последнее положение подтверждается достоверной корреляцией содержания метокси-групп с долей окисленных ароматических фрагментов ГК и ФК ($n = 36$; $r = 0.50$, $r_{cr} = 0.33$, $P = 0.95$). Взаимосвязаны также показатели ароматичности и доли карбоксильных групп ГК ($n = 18$; $r = 0.64$, $r_{cr} = 0.47$, $P = 0.95$), отражая основные направления эволюции ГВ вследствие гумификации – карбоксилирование и отбор термобидинамически устойчивых структур.

Достоверная отрицательная корреляция содержания неокисленных ароматических и неокисленных алифатических фрагментов ГК ($n = 18$; $r = -0.95$, $r_{cr} = 0.47$, $P = 0.95$), а также данные дисперсионного анализа ($F = 15.77$, $p = 0.0014$) для этих факторов (ANOVA) не могут быть объяснены только процессами “отщепления” парафиновых структур в результате “естественного отбора”, а вероятно, является следствием циклизации алифатических звеньев с последующим дегидрированием до ароматических фрагментов.

Установлена достоверная корреляция между степенью разложения торфа и содержанием метокси-групп ($r = 0.47$) и карбоксильных ($r = 0.61$) групп ФК ($n = 18$, $r_{cr} = 0.47$, $P = 0.95$), отрицательная достоверная корреляция с долей углеводных фрагментов ГК ($r = -0.56$). Расчетная доля лигнина имеет взаимосвязь с долей окисленных (лигниновых) ароматических фрагментов ($r = 0.49$) и содержанием карбоксильных групп ФК ($r = 0.52$). Анализ показывает, что степень ароматичности молекул ГК не всегда является показателем степени разложения торфа, а зависит от его ботанического состава. Состав ароматических фрагментов ГВ связан с долей древесных остатков ($r = 0.57$, $r_{cr} = 0.47$, $P = 0.95$), осок ($r = 0.53$), парафиновых фрагментов – с составом кустарничков ($r = 0.53$), углеводных фрагментов – с составом кустарничков ($r = 0.72$), мхов ($r = 0.51$). Корреляция отдельных представительных видов и родов растений имеет весьма существенную взаимосвязь: например, *Carex aquatilis* ($r = 0.54$), *Carex cespitosa* ($r = 0.47$) и *Menyanthes* ($r = 0.55$) с долей неокисленных ароматических фрагментов ГК, *Carex rostrata* ($r = 0.63$), *Carex cespitosa* ($r = 0.48$) с долей метокси-групп ГК ($r_{cr} = 0.47$, $P = 0.95$).

Парамагнитная активность гумусовых веществ. Анализ формы ЭПР спектров исследованных об-

разцов торфа и гуминовых кислот, снятых в сравнительно узком диапазоне в области сигналов от органических свободных радикалов показал, что все они представляют собой интенсивную и относительно симметричную синглетную линию с g-фактором, близким к 2, что свидетельствует о присутствии свободных радикалов, локализованных на ароматических структурах. Наличие сигнала ЭПР лоренцевой формы, переходящего на крыльях в кривую гаусовского распределения свидетельствует, что наряду со спин и спин-решетчатым взаимодействием, неспаренный электрон имеет достаточно свободы для спин-спиновых контактов [33].

Расчеты интегральной интенсивности линии поглощения позволили оценить концентрации неспаренных электронов в образцах. Установлено, что концентрация парамагнитных центров в препаратах ГК выше, чем в торфе, что обусловлено большим содержанием ароматических и других полисопряженных структур в молекулах ГК, на которых могут делокализоваться неспаренные электроны (табл. 5).

Выявлена достоверная корреляция между концентрациями свободных радикалов торфа и ГК ($r = 0.65$, $n = 10$, $P = 0.95$, $r_{cr} = 0.63$), что свидетельствует о локализации ПМЦ органического вещества торфяников преимущественно в структуре ГК.

Содержание свободных радикалов в препаратах ГК обоих разрезов имеет аккумулятивный характер распределения по профилю до глубины 60 см. Ниже 60 см, наблюдается увеличение парамагнитной активности ГК, вызванное изменением ботанического состава исходного торфа и увеличением доли древесных остатков и осок, обогащенных синрингил- и гваяцилпропановыми единицами лигниновых фрагментов, способствующих стабилизации свободных радикалов и формированию парамагнитных свойств ГК. Косвенным подтверждением этого факта служит достоверная корреляция между концентрацией ПМЦ и массовой долей метоксильных групп в ГК ($r = 0.68$ ($n = 18$, $P = 0.95$, $r_{cr} = 0.47$)). Выявлено влияние факторов доли хинноновых фрагментов ($F = 6.94$, $p = 0.017$) и метокси-групп ($F = 5.28$, $p = 0.0086$) ГК на свободнорадикальную активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дана характеристика молекулярной структуры ГВ бугристых торфяников Большеземельской тундры Европейского Северо-Востока России. Установлено, что исследованные препараты ГК и ФК представлены слабоконденсированными молекулярными структурами с низкой долей атомов углерода ароматических компонентов. Отмечено близкое содержание карбоксильных групп в ГК и ФК торфяников, что не свойственно для минеральных почв, в которых массовая доля –СООН групп в структуре ФК значительно выше и обусловлено доминированием анаэробных условий в торфяных почвах.

Таблица 5. Парамагнитные свойства торфа и ГК бугристых торфяников

Горизонт	Глубина, см	Массовая концентрация свободных радикалов, 10 ¹⁵ спин/г	
		торф	гуминовые кислоты
Разрез 2014-1			
T1	0–10	1.54	3.76
T2	10–20	0.64	2.41
T3	20–40	0.55	1.88
T4	40–60	0.40	1.32
T5	60–80	0.31	1.34
T6	80–100	–	5.79
T7	100–150	–	6.03
T8	150–175	–	1.97
T9	175–200	–	1.18
Разрез 2014-2			
T _{криог}	0–5	0.57	1.65
T1	5–20	0.30	0.72
T2	20–40	0.39	0.50
T3	40–60	0.46	0.31
T4	60–80	1.37	1.20
T5	80–100	–	3.41
T6	100–150	–	3.76
T7	150–175	–	0.31
T8	175–200	–	1.01

Примечание. Прочерк – измерения не проводились.

Оценка содержания функциональных групп и молекулярных фрагментов в ГВ свидетельствует о функционировании специфических почвенных процессов, приводящих к трансформации их состава. Для СТС отмечен тренд на уменьшение относительной доли парафиновых групп и увеличение доли ароматических фрагментов в ГК и карбоксильных групп в ФК вниз по профилю в результате их естественной эволюции. Протекающие процессы отбора, либо трансформации линейных алифатических незамещенных гетероатомами фрагментов на стерически разветвленные структуры могут приводить к циклизации парафиновых цепочек в устойчивые ароматические фрагменты. Вследствие низкой биологической активности торфяных почв по всему профилю лабильные углеводные фрагменты подвержены низкой трансформации. Отмечен заметный рост доли ароматических фрагментов в ГК на границе СТС, что может быть обусловлено длительным воздействием низких температур, приводящих к отщеплению алифатических структур от их макромолекул.

Климатические особенности периода формирования торфяных слоев определяют качественный состав основных торфообразователей и степень деструкции природных биополимеров. Показано, что более высокие значения сумм положительных и биологически активных температур почв оголен-

ных торфяных пятен ведут к более глубокой гумификации органического материала и к существенной трансформации ГВ СТС торфа. Полученные соотношения основных функциональных групп и молекулярных фрагментов ГВ могут послужить основой для разработки биомаркеров климатических изменений, как в реликтовых слоях торфа, сформированных в атлантический и суббореальный периоды голоцена, так и в процессе современного диagenеза.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке госбюджетной темы Института биологии № Гр. АААА-А17-117122290011-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 287 с.
2. *Арчегова И.Б.* Влияние промораживания на сорбцию, состав, свойства гумусовых веществ // Почвоведение. 1979. № 11. С. 39–49.
3. *Василевич Р.С., Безносиков В.А.* Аминокислотный состав гумусовых веществ тундровых почв // Почвоведение. 2015. № 6. С. 685–692. doi 10.7868/S0032180X1506012X
4. *Василевич Р.С., Безносиков В.А.* Влияние изменения климата в голоцене на профильное распределение состава гумусовых веществ бугристых торфяников лесотундры // Почвоведение. 2017. № 11. С. 1312–1324. doi 10.7868/S0032180X17090106
5. *Васильчук Ю.К., Васильчук А.К., Юнгер Х., Ван дер Плихт И.* Формирование сингенетических повторно-жильных льдов во время голоценового оптимума в условиях быстрого накопления торфа на Ямале // Криосфера Земли. 1999. Т. III. № 1. С. 11–12.
6. *Верте Дж., Болтон Дж.* Теория и практическое применение метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
7. *Виноградова Ю.А., Каверин Д.А., Пастухов А.В., Лантева Е.М.* Пространственное распределение почвенных микроорганизмов в бугристых торфяниках восточно-европейского сектора Арктики // Тез. докл. VII съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева и Всеросс. с междунар. участием науч. конф. “Почвоведение – продовольственной и экологической безопасности страны” (Белгород, 15–22 августа 2016 г.). Ч. II. М.–Белгород: Изд. дом “Белгород”, 2016. С. 105–106.
8. *Гостищева М.В.* Сравнительная характеристика гуминовых кислот ряда торфов Томской области // Изв. Томского политехнического ун-та. 2007. Т. 310. № 2. С. 163–166.
9. *Дергачева М.И., Дедков В.С.* Влияние промерзания-оттаивания на органическое вещество почв приобской лесотундры // Экология. 1977. № 2. С. 23–32.
10. *Инишева Л.И., Юдина Н.В., Соколова И.В., Ларина Г.В.* Характеристика гуминовых кислот представительных видов торфов // Химия растительного сырья. 2013. № 4. С. 179–185. doi 10.14258/jcrpm.1304179
11. *Каверин Д.А., Пастухов А.В.* Генетическая характеристика мерзлотных оголенных пятен на плоскобугристых торфяниках Большеземельской тундры // Изв. Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. № 3. С. 55–62.
12. *Князев Д.А., Фокин А.Д., Очкин А.В.* Свободно-радикальная конденсация как естественный меха-

- низ образования гуминовых кислот // Почвоведение. 2009. № 9. С. 1061–1065.
13. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Лигниновые фенолы в почвах как биомаркеры палеорастительности // Почвоведение. 2015. № 9. 1073–1086. doi 10.7868/S0032180X15090063
 14. Козловская Л.С., Медведева В.М., Пьявченко Н.И. Динамика органического вещества в процессе торфообразования. Л.: Наука, 1978. 176 с.
 15. Ларина Г.В., Кайзер М.И., Вышнякова Т.В. Состав органического вещества и гуминовых кислот торфяного месторождения Балакнак (Горный Алтай) // Вестник ТГПУ. 2013. № 8. С. 222–226.
 16. Левашенко Д.В., Малясова Е.С. Климатический оптимум в дельте реки Печоры // Известия РАН. Сер. геогр. 2007. № 4. С. 125–132.
 17. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Василевич Р.С. Молекулярный состав гумусовых веществ тундровых почв (¹³C-ЯМР-спектроскопия) // Почвоведение. 2014. № 5. С. 546–552. doi 10.7868/S0032180X14010079
 18. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
 19. Память почв: Почва как память биосферно-геосферно-антропосферных взаимодействий / Отв. ред. В.О. Таргульян, С.В. Горячкин. М.: Из-во ЛКИ, 2008. 692 с.
 20. Розенцвиг О.А., Филин В.Р., Саксонов С.В., Мещеряков В.В. Сезонная динамика полярных липидов в листьях папоротников *Dryopteris filix-mas* и *Matteuccia struthiopteris* // Биохимия. 2002. Т. 67. № 9. С. 1215–1221.
 21. Савельева А.В., Юдина Н.В. Изменение химического состава болотных растений в процессе торфообразования // Химия растительного сырья. 2003. № 3. С. 17–20.
 22. Савельева А.В., Юдина Н.В., Инишева Л.И. Состав гуминовых кислот торфов разной степени гумификации // Химия твердого топлива. 2010. № 5. С. 21–25.
 23. Сартаков М.П. Спектроскопия ЯМР ¹³C гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 135–139.
 24. Сартаков М.П., Тихова В.Д. Графостатистический анализ и спектроскопия ¹³C-ЯМР молекул гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // Вестник КрасГАУ. 2009. № 6. С. 76–80.
 25. Селянина С.Б., Парфенова Л.Н., Труфанова М.В., Боголицын К.Г., Мальцева Е.В., Богданов М.В., Ярыгина О.Н. Экстракция битумов из верхового торфа // Вестник Северного (Арктического) Федерального университета. Серия: естественные науки. 2013. № 1. С. 43–50.
 26. Трускавецкий Р.С. Баланс углерода в осушенных торфяниках украинского полесья // Почвоведение. 2014. № 7. С. 829–836. doi 10.7868/S0032180X14050232
 27. Фридланд Е.В. Методика изучения липидной (растворимой в спиртобензоле) фракции почвенного гумуса // Биол. науки. 1978. № 5. С. 127–133.
 28. Хлодов В.А., Константинов А.И., Кудрявцев А.В., Перминова И.В. Строение гуминовых кислот почв зонального ряда по данным спектроскопии ЯМР ¹³C // Почвоведение. 2011. № 9. С. 1064–1073.
 29. Чимитдоржиева Г.Д., Андреева Д.Б., Вышнякова О.В., Мильхеев Е.Ю. Гуминовые вещества в природных объектах. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2007. 190 с.
 30. Чичагова О.А. Радиоуглеродное датирование гумуса почв. Метод и его применение в почвоведении и палеогеографии. М.: Наука, 1985. 158 с.
 31. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун.-та, 2001. 216 с.
 32. Чуков С.Н., Голубков М.С., Рюмин А.Г. Внутригоризонтная дифференциация структурно-функциональных параметров гуминовых кислот чернозема типичного // Почвоведение. 2010. № 11. С. 1353–1361.
 33. Чуков С.Н., Ехаркью Е., Абакумов Е.В. Характеристика гуминовых кислот почв тундровой зоны севера Западной Сибири методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса // Почвоведение. 2017. № 1. С. 35–39. doi 10.7868/S0032180X17010051
 34. Шпынова Н.В., Сартаков М.П. Спектральные характеристики гуминовых кислот органогенных отложений Обь-Иртышского междуречья // Вестник Югорского гос. ун-та. 2010. № 4. С. 88–91.
 35. Ariese F., Assema S., Gooijer C., Bruccoleri A.G., Langford C.H. Comparison of Laurentian Fulvic Acid luminescence with that of the hydroquinone/quinone model system: Evidence from low temperature fluorescence studies and EPR spectroscopy // Aquatic Sciences. 2004. V. 66. № 1. P. 86–94. doi 10.1007/s00027-003-0647-8
 36. Bayer C., Martin-Neto L., Mielniczuk J., Dieckow J., Amado T.J.C. C and N stocks and the role of molecular recalcitrance and organomineral interaction in stabilizing soil organic matter in a subtropical Acrisol managed under no-tillage // Geoderma. 2006. V. 133. № 3–4. P. 258–268. doi 10.1016/j.geoderma.2005.07.012
 37. Cano A.F., Mermut A.R., Ortiz R., Benke M.B., Chaison B. ¹³C CP/MAS-NMR spectra of organic matter as influenced by vegetation, climate, and soil characteristics in soils from Murcia, Spain // Canadian J. Soil Science. 2002. V. 82. № 4. P. 403–411.
 38. Dick D.P., Goncalves C.N., Dalmolin R.S.D., Knicker H., Klamt E., Kogel-Knabner I., Simoes M.L., Martin-Neto L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth // Geoderma. 2005. V. 12. № 3–4. P. 319–333. doi 10.1016/j.geoderma.2004.05.008
 39. Duarte R.M.B.O., Silva A.M.S., Duarte A.C. Two-dimensional NMR studies of water-soluble organic matter in atmospheric aerosols // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 8224–8230. doi 10.1021/es801298s
 40. Hatcher P.G., Schnitzer M., Dennis L.W., Maciel G.E. Aromaticity of humic substances in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1981. V. 45. P. 1089–1093. doi 10.2136/sssaj1981.03615995004500060016x
 41. Jezierski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M., Chen Y., Drozd J. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies on stable and transient radicals in humic acids from compost, soil, peat and brown coal // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2000. V. 56. № 2. P. 379–385. doi 10.1016/S1386-1425(99)00249-8
 42. Keeler C., Kelly E.F., Maciel G.E. Chemical-structural information from solid-state ¹³C NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA // Geoderma. 2006. V. 130. P. 124–140. doi 10.1016/j.geoderma.2005.01.015
 43. Klavins M., Purmalis O. Properties and structure of raised bog peat humic acids // J. Molecular Structure. 2013. V. 1050. P. 103–113. doi 10.1016/j.molstruc.2013.07.021

44. Knicker H., Hilscher A., González-Vila F.J., Almendros G. A new conceptual model for the structural properties of char produced during vegetation fires // *Org. Geochem.* 2008. V. 39. № 8. P. 935–939. doi 10.1016/j.orggeochem.2008.03.021
45. Kononova M. Soil organic matter. Its nature, its role in soil formation and in soil fertility. Second English Edition. Oxford: Pergamon Press, 1966. 544 p.
46. Lodygin E.D., Beznosikov V.A. The molecular structure and elemental composition of humic substances from Albeluvisols // *Chemistry and Ecology.* 2010. V. 26. № 4. P. 87–95. doi 10.1080/02757540.2010.497759
47. Manhaes R.S.T., Auler L.T., Stiel M.S., Alexandreb J., Massunaga M.S.O., Carrio J.G., Santos D.R., Silva E.C., Garcia-Quiroz A., Vargas H. Soil characterisation using X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance // *Applied Clay Science.* 2002. V. 21. № 5–6. P. 303–311. doi 10.1016/S0169-1317(02)00092-3
48. Mao J., Cao X., Olk D.C., Chu W., Schmidt-Rohr K. Advanced solid-state NMR spectroscopy of natural organic matter // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* 2017. V. 100. P. 17–51. doi 10.1016/j.pnmrs.2016.11.003
49. Roland T.P., Daley T.J., Caseldine C.J., Charman D.J., Turney C.S.M., Amesbury M.J., Thompson G.J., Woodley E.J. The 5.2 ka climate event: Evidence from stable isotope and multi-proxy palaeoecological peatland records in Ireland // *Quaternary Science Reviews.* 2015. V. 124. P. 209–223. doi 10.1016/j.quascirev.2015.07.026
50. Routh J., Hugelius G., Kuhryb P., Filley T., Tillman P.K., Becher M., Crill P. Multi-proxy study of soil organic matter dynamics in permafrost peat deposits reveal vulnerability to climate change in the European Russian Arctic // *Chemical Geology.* 2014. V. 368. P. 104–117. doi 10.1016/j.chemgeo.2013.12.022
51. Schuur E.A.G., Bockheim J., Canadell J.G., Euskirchen E., Field C.B., Goryachkin S.V., Hagemann S., Kuhry P., Lafleur P.M., Lee H., Mazhitova G., Nelson F.E., Rinke A., Romanovsky V. E., Shiklomanov N., Tarnocai C., Venevsky S., Vogel J.G., Zimov S.A. Vulnerability of permafrost carbon to climate change: Implications for the global carbon cycle // *BioScience.* 2008. V. 58. № 8. P. 701–714. doi 10.1641/B580807
52. Simpson A.J., Simpson M.J. Nuclear magnetic resonance analysis of natural organic matter. Biophysicochemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems / Eds.: N. Senesi, B. Xing, P.M. Huang. John Wiley & Sons Inc. New Jersey, 2009. P. 589–650.
53. Swift R.S. Methods of soil analysis / Ed.: D.L. Sparks et al. Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, 1996. P. 1018–1020.
54. Tadini A.M., Pantano G., Toffoli A.L., Fontaine B., Spaccini R., Piccolo A., Moreira A.B., Bisinoti M.C. Off-line TMAH-GC/MS and NMR characterization of humic substances extracted from river sediments of north-western São Paulo under different soil uses. Original Research Article // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 506–507. P. 234–240. doi 10.1016/j.scitotenv.2014.11.012
55. Wilson M.A. Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter // *J. Soil. Sci.* 1981. V. 32. P. 167–186. doi 10.1111/j.1365-2389.1981.tb01698.x
56. Winkler A., Haumaier L., Zech W. Insoluble alkyl carbon components in soils derive mainly from cutin and suberin // *Org. Geochem.* 2005. V. 36. № 4. P. 519–529. doi 10.1016/j.orggeochem.2004.11.006
57. Zaccone C., Miano T.M., Shotykh W. Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile // *Org. Geochem.* 2007. V. 38. P. 151–160. doi 10.1016/j.orggeochem.2006.06.023
58. Zech W., Hempfling R., Haumaier L., Schulten H.-R., Haider K. Humification in subalpine Rendzinas: chemical analyses, IR and ¹³C NMR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry // *Geoderma.* 1990. V. 47. № 1–2. P. 123–138. doi 10.1016/0016-7061(90)90050-J
59. Zimov S.A., Schuur E.A.G., Chapin F.S. Permafrost and the global carbon budget // *Science.* 2006. V. 312. № 5780. P. 1612–1613. doi 10.1126/science.1128908

Molecular Structure of the Humus Substances from Permafrost Peat Mounds in the Forest-Tundra

R. S. Vasilevich^{a,*}, V. A. Beznosikov^a, and E. D. Lodygin^a

^aInstitute of Biology, Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia

*e-mail: vasilevich.r.s@ib.komisc.ru

The molecular structure of humus substances from permafrost-affected peat mounds of the East European forest-tundra has been studied with the use of up to date physicochemical methods (¹³C NMR, EPR spectroscopy). The structural-functional parameters of humus substances from these soils are specified by the integral action of cryogenic processes in the active layer, natural selection of aromatic structures in the course of humification, and by the species composition and degree of peat decomposition; they reflect the climatic conditions of peat formation in the Holocene. Humic acids of peat bogs are represented by low-condensed molecular structures with the low portion of carbon atoms of aromatic components, which increases down the soil profile, and by with the high content of non-oxidized aliphatic fragments. Active changes in the portions of aromatic and non-oxidized aliphatic fragments take place at the lower boundary of the active layer in the soils of barren peat spots. Such changes may serve as the basis for further search of the bioindicators of recent climate changes.

Keywords: forest-tundra, peat mounds, humic and fulvic acids, structurally-functional parameters, free radicals, ¹³C NMR and EPR spectroscopy