

ФАКТОРЫ И ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ И ГУМИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

УДК 631.417:631.487

ЭВОЛЮЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БУГРИСТЫХ БОЛОТ ПОБЕРЕЖЬЯ БАРЕНЦЕВА МОРЯ В УСЛОВИЯХ МЕНЯЮЩЕГОСЯ КЛИМАТА¹

© 2022 г. Р. С. Василевич^а, * О. Л. Кузнецов^б, Е. Д. Лодыгин^а, Э. П. Зазовская^с, А. Н. Панюков^а

^аИнститут биологии – обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

^бИнститут биологии – обособленное подразделение ФИЦ Кар НЦ РАН,
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

^сИнститут географии РАН, Старомонетный пер., 29, стр. 4, Москва, 119017 Россия

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

Поступила в редакцию 30.11.2021 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Выявлено влияние макропараметров (ботанического состава, степени разложения и радиоуглеродного возраста торфа) на молекулярный состав и структуру гуминовых кислот (ГК) бугристых болот побережья Баренцева моря с использованием современных физико-химических методов анализа (¹³C ЯМР спектроскопии и газовой хроматографии). Предложены прогнозные сценарии эволюции органического вещества бугристых торфяников Арктики и обоснованы показатели их отклика на изменение климата. Мольные отношения $x(H) : x(C)$ показывают степень конденсации молекул ГК в периоды голоцена, а также значительную трансформацию ГК торфяных отложений сезонно-талого слоя в результате современного тренда потепления климата. Степень окисленности отражает динамику гидрологического режима болота. Выявлено, что в результате стабилизации почвенного органического вещества происходит увеличение доли ароматических и уменьшение содержания парафиновых и карбогидратных фрагментов в ГК. В составе последних происходит перераспределение доли пентоз и гексоз вследствие смены растительных сообществ и сокращение вклада длинноцепочечных алифатических структур парафинов.

Ключевые слова: Арктика, мерзлотные болота, изменение климата, палеорастительность, гуминовые кислоты

DOI: 10.31857/S0032180X22070127

ВВЕДЕНИЕ

Болотные экосистемы занимают более 20% территории России и благодаря длительной эволюции обладают специфичным видовым разнообразием животных и растений [11]. В зоне арктических пустынь, тундр и лесотундр болота связаны в своем происхождении с наличием вечной мерзлоты. С одной стороны, вечная мерзлота служит водоупором и обуславливает повсеместное распространение здесь болот, с другой стороны, определяет структуру болотных ландшафтов, которая формируется в результате сезонных и многолетних мерзлотных, а также термокарстовых процессов [18]. Болотные угодья на востоке европейского севера типичны для низменных тундр, где преобладают заболоченные долины рек, по-

лигональные и плоскобугристые болота [11, 22, 39, 43]. Болотные системы Большеземельской тундры объединяются в 3 основные зоны, сменяющие друг друга в субширотном направлении: арктических минеральных, плоскобугристых и крупнобугристых болот [26].

Болотные экосистемы обеспечивают глобально значимые экологические функции, в том числе являются одним из крупнейших хранилищ углерода, в составе гумусовых веществ, основного компонента почвенного органического вещества (ПОВ) [41]. При этом незначительные изменения содержания ПОВ могут оказать заметное влияние на глобальный углеродный баланс и на изменение климата [10, 32, 33]. Гумусовые вещества играют важную роль в глобальном биогеохимическом цикле углерода и имеют большое значение не только для процессов в окружающей среде (они влияют на мобильность разных элементов и

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0032180X22070127 для авторизованных пользователей.

органических поллютантов), но и являются важным природным ресурсом. Поэтому интерес к изучению свойств гумусовых веществ постоянно растет [36, 38, 49].

При изучении гумусовых веществ остается актуальным вопрос о зависимости их свойств и строения от происхождения. Было показано, что структура и свойства гумусовых веществ различаются в зависимости от происхождения этих веществ [9, 40, 41]. В то же время, принимая во внимание широкую вариабельность свойств органических веществ растений, животных и микроорганизмов, поступающих в почву, и условий гумификации (возраст гумусовых веществ, климат и другие факторы), реальная взаимосвязь между происхождением и молекулярным составом гумусовых веществ еще далека от объяснения [52]. Гумификация живого органического вещества – очень сложный процесс для изучения. Это связано с изменяющимися условиями разложения органического вещества, медленным темпом процесса и большим количеством органических молекул, составляющих живое органическое вещество, и их структурными различиями.

Можно предположить, что условия гумификации (температура, окислительно-восстановительные условия, рН, минерализация и другие параметры) влияют на структуру и свойства гумусовых веществ [48, 53]. С этой точки зрения важно изучать процессы гумификации в условиях, когда трансформация живого органического вещества происходит в относительно однородной и стабильной среде – в болотах. Климатические условия и гидрологический режим – важнейшие функции, определяющие состав торфообразователей и особенности торфообразовательного процесса, который, в частности, отражается в композиции высокомолекулярных гумусовых веществ. Ранее было показано, что некоторые дескрипторы состава гумусовых веществ: соотношение Н : С, ароматических и парафиновых фрагментов гуминовых кислот (ГК) и некоторые другие показатели хорошо коррелируют с климатическими параметрами периода их образования [27, 47, 48].

В предыдущих наших исследованиях был охарактеризован молекулярный состав ГК болотных торфяных почв лесотундровой зоны европейского северо-востока России. Установлено, что он зависит от интенсивности криогенных процессов в активном слое, качества прекурсоров гумификации (степени трансформации торфяного материала) и биохимического отбора ароматических фрагментов при гумификации [9, 52, 53]. Основная взаимосвязь на этих данных, мы предположили, что соотношения ароматических и неокисленных алифатических фрагментов могут быть использованы как маркеры текущих климатических изменений.

Чтобы проверить эту гипотезу и получить более высокий уровень структурных знаний об эволюции органического вещества болотных почв, исследовали ГК бугристых болот побережья Баренцева моря и провели оценку влияния макропараметров (ботанического состава, степени разложения и радиоуглеродного возраста торфа) на молекулярный состав гумусовых веществ с помощью газовой хроматографии и ¹³С ЯМР спектроскопии (техника СР/МАС).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования. Исследования проведены в северной тундре на побережье Баренцева моря, в восточной части Печорской губы (Ненецкий автономный округ), в пределах плоско-бугристо-мочажинного комплекса на торфяной олиготрофной (мерзлотной) почве бугров (разрез Р-5-1, Nemic Folic Cryic Histosol), на торфяной олиготрофной деструктивной (мерзлотной) почве торфяного эродированного пятна (разрез Р-5-2, Fibric Folic Cryic Histosol (Turbic)). Типы почв были определены согласно “Классификации и диагностики почв России” [19] и международной классификации WRB [55].

Территория исследования расположена на северо-западе Большеземельской тундры, в Печорской низменности и представляет сильно заболоченное приморское побережье, состоящее из морских террас (первого и второго уровней), аллювиально-морских и озерно-аллювиальных равнин, перемежающихся с сетью малых рек, ручьев и озерной мозаикой. К югу участок повышается террасами третьего уровня, сформированными морскими песками и глинами, а далее превращается в сильно всхолмленную местность с достаточно высокой грядой Вангурей (160–170 м над ур. м.).

Климат – субарктический, формируется преимущественно под воздействием арктических и в меньшей степени атлантических воздушных масс. Частые вторжения теплых атлантических циклонов и холодного арктического воздуха определяют большую изменчивость погодных условий. Зимой преобладают ветры ЮЗ, Ю направлений, весной и летом – С, СВ, СЗ направлений. Годовое количество осадков – от 420 до 500 мм [4].

По геоботаническому районированию территория относится к подзоне типичных тундр, для которой характерны травянисто-моховые, кустарничково-моховые, кустарничково-лишайниковые сообщества. В растительном покрове велика роль гипоарктических кустарничков, ив и карликовой березы. Данный район характеризуется распространением преимущественно сплошной многолетней мерзлоты [13]. Почвообразующими породами служат преимущественно четвертичные отложения. На исследованном участке преобладают торфя-

ные поверхностные отложения, на которых широко развиты торфяные почвы плоскобугристых и полигональных болотных комплексов. Исследованные болота имеют оригинальную структуру поверхности. Они представляют собой своеобразную сеть из невысоких (0.5–1.5 м) сравнительно сухих гряд (бугров), расположенных изолированно друг от друга, которые чередуются с плоскими топками мочажинами или ложбинами стока. На буграх присутствуют морозобойные трещины, пересекающие гряды поперек. Покров на вершинах бугров часто нарушен – под влиянием ветровой эрозии, морозной корразии и криогенных процессов образуются оголенные торфяные пятна без растительного покрова ($d = 0.3–1.5$ м), занимающие от 5–10 и, иногда, до 40% площади некоторых бугров.

Разрез Р-5-1. Торфяная олиготрофная (мерзлотная) почва бугров. Координаты: $68^{\circ}35'2''$ с. ш., $55^{\circ}55'54''$ в. д. Участок расположен в 4 км к югу от морского побережья. Центр гряды плоскобугристого болота. Форма гряды сложная, многоугольная, вытянутая с севера на юг, с резко вдающимися депрессиями мочажин и озерных понижений. Высота гряды 0.5–0.7 м, ширина гряды в месте отбора – 8 м, длина – до 100 м. Мохово-лишайниковый ярус бугра представлен: *Flavocetraria nivalis* (цетрарией снежной), *Cladonia arbuscula* (кладонией лесной), *C. coccifera* (к. красноплодной), *C. gracilis* (к. стройной), *Polytrichum strictum* (политрихумом сжатым), *Sphagnum fuscum* (сфагнумом бурым); травяно-кустарничковый ярус: *Ledum decumbens* (багульником стелющимся), *Eriophorum scheuchzeri* (пушицей Шейхцера), *Andromeda polifolia* (подбелом узколиственным), *Empetrum hermaphroditum* (вороникой гермафродитной). На гряде выражен микрорельеф в виде торфяных бугорков высотой до 20 см, покрытых лишайниками. Верхняя граница многолетней мерзлоты залегает на глубине 29–30 см, подстилающая порода – на глубине 150 см. Участок исследования характеризуется выраженным микрорельефом, в значительной степени обусловленным мерзлотными процессами. Произведен отбор проб торфа микробургом (разрез Р-5-1.1).

Разрез Р-5-2. Торфяная олиготрофная деструктивная (мерзлотная) почва (торфяного эродированного пятна). Координаты: $68^{\circ}35'4''$ с. ш., $55^{\circ}55'51''$ в. д. Расположен в 80 м на ССЗ от Р-5-1. Северный мыс (4.5×12 м) гряды, наиболее высокий (до 1.0–1.3 м), который от основной части бугра отделяет морозобойная трещина. Многолетняя мерзлота расположена на глубине 30 см, с глубины 100 см начинается вкрапление глинистых отложений, на глубине 130–140 см отчетливый минеральный горизонт. При однотипности физико-химических характеристик выбранных разрезов, отличительной особенностью разреза Р-5-2 от Р-5-1 является отсутствие растительного

мохово-лишайникового покрова. Это обуславливает большую сумму биологически-активных температур в сезонно-талом слое (СТС) в период климатического лета [8], что позволяет использовать эти почвы в качестве модельных объектов для оценки влияния современного потепления климата на молекулярную структуру ПОВ.

Методы исследования. Отбор и подготовка проб торфа проведены согласно ГОСТ 17644-83 и ГОСТ 11306-2013. До границы многолетней мерзлоты послыйный отбор проб произведен через каждые 10 см, далее каждые 10–20 см. Количественный химический анализ образцов торфа и ГК, проведен в экоаналитической лаборатории и ЦКП “Хроматография” ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. В водных вытяжках торфа определены водородный показатель (рН) и окислительно-восстановительный потенциал (Eh) потенциометрическим методом (ГОСТ 26423-85 и ГОСТ 8.639-2014). Обменные катионы извлекали ацетатно-аммонийной вытяжкой (рН 7) с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрофотометре ICP Spectro Ciros (ГОСТ 26487-85).

Препараты ГК выделены из образцов торфа по методике, рекомендованной Международным обществом по изучению гумусовых веществ IHSS [51]. Определение элементного состава ГК выполнено методом газовой хроматографии на CHNSO-анализаторе EA 1110 (Carlo-Erba, Италия) в соответствии с аттестованными методиками количественного химического анализа № 88-17641-004-RA.RU.310657-2016, 88-17641-116-01.00076-2011 в ЦКП “Хроматография”. Массовая доля кислорода рассчитана по разнице, принимая общее содержание С, N, H, O за 100%. Расчет степени окисленности ГК (ω) производился по формуле: $\omega = (2x(O) - x(H)) : x(C)$, где x – мольная доля соответствующего элемента [27].

Спектры ^{13}C ЯМР воздушно-сухих препаратов ГК регистрировали в ЦКП “Научный парк СПбГУ” на ЯМР спектрометре Bruker Avance III WB 400 NMR с рабочей частотой 100.6 МГц с использованием твердофазной методики CP/MAS (кросс-поляризация с вращением под “магическим” углом). Частота вращения образца 12.5 кГц, время контакта 2 мс, время релаксации 2 с, количество накоплений 3000–8000 сканов. Химические сдвиги представлены относительно тетраметилсилана со сдвигом 0 ppm. Для количественной обработки спектров применялась программа MestReNova® v. 14.2.0.

Описание областей интегрирования ^{13}C ЯМР спектров и их принадлежность тем или иным молекулярным фрагментам и функциональным группам ГК было опубликовано ранее [9]. Для детального анализа трансформации структурных фрагментов ГК стандартные диапазоны интегрирования в

некоторых случаях были разделены на более узкие [45]:

0–26 ppm (CH₃) – углерод концевых метильных групп;

26–36 ppm (CH₂) – углерод метиленовых групп длинноцепочечных алкильных цепей;

36–47 ppm (CH, C) – углерод метиленовых групп разветвленных алкильных цепей;

47–60 ppm (O–CH₃) – углерод метоксильных и этоксильных групп;

60–64 ppm (CH₂OH) – углерод CH₂OH групп углеводных фрагментов;

64–90 ppm (CHON) – углерод CHON групп полисахаридных колец и эфиров;

90–108 ppm (OCO) – углерод ацеталей;

108–120 ppm (H-Arom) – незамещенный ароматический углерод;

120–144 ppm (C-Arom) – алкил-замещенный ароматический углерод;

144–164 ppm (O, N-Arom) – O,N-замещенный ароматический углерод;

164–183 ppm (COO–R) – углерод карбоксильных групп, сложных эфиров и амидов;

183–190 ppm (Arom=O) – углерод хинонных фрагментов;

190–204 ppm (C=O) – углерод фрагментов альдегидов и кетонов.

Нами предложены индекс разветвленности алкильных структур $Kalk_1 = \omega(\text{CH}, \text{C})/\omega(\text{CH}_2)$; индекс, характеризующий длину парафиновых цепей $Kalk_2 = (\omega(\text{CH}_3) + \omega(\text{CH}, \text{C}))/\omega(\text{CH}_2)$ и коэффициент $Kcarb_1 = \omega(\text{CH}_2\text{OH})/\omega(\text{CHON})$ для оценки вклада фрагментов пентоз и гексоз в структуре ГК. $\omega(\text{CH}, \text{C})$ показывает содержание третичных и четвертичных атомов углерода и характеризует разветвленность алифатических цепей; $\omega(\text{CH}_2)$ отражает долю вторичных атомов углерода и свидетельствует о наличии линейных длинноцепочечных алкильных фрагментов; $\omega(\text{CH}_3)$ указывает на количество концевых метильных групп; $\omega(\text{CH}_2\text{OH})$ и $\omega(\text{CHON})$ демонстрирует вклад фрагментов пентоз и гексоз в структуре ГК.

Анализ ботанического состава и степени разложения торфа выполнены в лаборатории болотных экосистем Института биологии Кар НЦ РАН. Данные ботанического состава представлены в табл. 1 и на рис. S1. Радиоуглеродное датирование торфяных слоев было проведено в ЦКП “Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии” Института географии РАН (лабораторный индекс ИГАН). Измерение активности радиоуглерода производили на ультранизкофономом жидкостинтиляционном альфа/бета спектрометре-радиометре Quantulus 1220 (Perkin Elmer). Калибровка выполнена соглас-

но Radiocarbon calibration program calib rev7.1.0, погрешность метода датировки не превышает 70–80 лет для каждой даты [31].

Расчет линейной скорости торфонакопления (L , мм/год) производился по формуле: $L = (H_2 - H_1)/(A_2 - A_1) \times 10$, где H_2 – средняя глубина нижележащего слоя (см), H_1 – средняя глубина вышележащего слоя (см), A_2 – калиброванный возраст нижележащего слоя (кал. л. н.), A_1 – калиброванный возраст вышележащего слоя (кал. л. н.), 10 – коэффициент пересчета см в мм.

Статистическая обработка результатов проведена с использованием программного пакета Statistica 12. Двумерный корреляционный анализ проводился с использованием коэффициента корреляции Пирсона (r), а его статистическая значимость оценивалась с помощью подхода Неймана-Пирсона (нормальное распределение). Технически наблюдаемое значение коэффициента (на основе n пар) сравнивали с критическим значением (r_{cr}) для двустороннего теста и уровня значимости (α) 0.05.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическая характеристика почв представлена в табл. 1. В пределах СТС (40–50 см) образцы верхового торфа кислые с pH 3.9–4.2, в многолетнемерзлых породах (ММП) происходит постепенное уменьшение кислотности торфа вниз по профилю, к почвообразующей породе pH достигает 6.4. Минимальное значение электропроводности водной вытяжки и содержания обменных кальция и магния в P-5-1 и P-5-2 приходится на слой торфа до глубины 60–80 см, сформированных олиготрофными и мезоолиготрофными растительными сообществами (*Sphagnum* sp., *Eriophorum*, *Ericales*). Данные растения не требовательны к обменным основаниям и практически не имеют адаптационных механизмов к их высокому содержанию [5]. С глубины 80 см увеличение содержания обменных оснований обуславливает снижение кислотности торфа и связано с мезоэтрофными условиями торфонакопления. Окислительно-восстановительные потенциалы почв P-5-1 отражают умеренно восстановительные условия в СТС, в слое ММП – от интенсивно до умеренно восстановительных (согласно шкале ОВП Хтрына [28]). Почвы торфяных пятен P-5-2 вследствие отсутствия мохового растительного покрова имеют лучший влаго- и воздухообмен в СТС, обуславливающие слабовосстановительные условия торфяного слоя. Зольность торфа бугров составляет от 1.5 до 10.9% (среднее 4.9%) с максимумом в нижней части СТС. Это может быть связано как с загрязнением атмосферы в индустриальную эпоху, так и с влиянием морского аэрозоля на состав торфяных отложений [7, 50]. В нижних органи-

Таблица 1. Свойства торфяных почв

Горизонт глубина, см	Хронология торфяных отложений		Линейная скорость торфона- копления, мм/год	Тип торфа	Доминирующие растительные остатки, %	Степень разло- жения (R), %	pH H ₂ O	Eh, мВ	ΣСа, Mg (обм.), смоль(экв)/ кг	C _{орг} , %	C/N	Золь- ность, %	Массовая доля, %	
	¹⁴ C-возраст (л. н.)	калибро- ванный возраст (кал. л. н.)											ГК	ли- пиды
Торфяная олиготрофная (мерзлотная) почва (бугров) (разрез Р-5-1)														
T1 0–10	н. д.	н. д.	н. д.	Верховой (В)	<i>Eriophorum</i> (60), <i>Ericales</i> (30)	40	4.1	249	15.1	48.8	34	2.1	13.4	18.6
T1 10–20	н. д.	н. д.	н. д.	В	<i>Eriophorum</i> (55), <i>Sphagnum</i> (25)	40	3.9	227	8.0	52.2	39	10.9	13.5	18.1
T2 20–30	н. д.	н. д.	н. д.	В	<i>Sphagnum</i> (50), <i>Eriophorum</i> (20)	40	3.9	236	9.4	52.8	44	9.0	11.6	13.6
T3 30–40	4320 ± 80	4916	0.08	В, мерзлот- ный (М)	н. д.	15	3.9	247	10.7	51.8	54	5.4	7.1	9.9
T4 40–50	4640 ± 150	5331	0.24	ВМ	<i>S. balticum</i> (55), <i>S. lindbergii</i> (40)	15	4.0	261	15.3	54.3	79	1.7	3.3	4.7
T5 50–60	н. д.	н. д.	н. д.	ВМ	<i>S. angustifolium</i> (40), <i>S. russowii</i> (30)	15–20	3.9	232	18.2	50.4	64	1.6	2.3	5.0
T6 60–80	6470 ± 90	7379	0.12	Переход- ный (П), М	<i>Betula nana</i> (45), <i>Sphagnum</i> (30)	30–35	4.1	172	19.5	50.8	22	1.5	14.1	12.9
T7 80–100	н. д.	н. д.	н. д.	ПМ	<i>Equisetum</i> (30), <i>Carex</i> (25), <i>Betula</i> (20)	35–40	4.4	175	21.6	55.7	21	3.8	6.2	10.1
T8 100–120	8220 ± 90	9197	0.22	ПМ	<i>Carex</i> (35), <i>Equisetum</i> (20), <i>Eriophorum</i> (20)	35	5.1	109	38.8	56.1	21	5.0	2.4	7.4
T9 120–133	8560 ± 100	9548	0.47	ПМ	<i>Carex</i> (50), <i>Equisetum</i> (15)	40–45	5.4	121	55.4	54.5	28	6.2	3.0	н. д.
T10 133–150	9460 ± 220	10755	0.13	Низинный (Н) М	<i>Equisetum</i> (45), <i>Carex</i> (15), <i>Sphagnum</i> (15)	45	5.6	135	58.2	43.0	20	28.1	0.7	н. д.
G1 150–174	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	>50	5.8	153	12.4	3.1	21	92.8	н. д.	н. д.
G2 174–188	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	>50	6.2	140	14.0	3.4	20	92.4	н. д.	н. д.
G3 188–195	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	6.3	151	14.0	2.7	н. д.	93.6	н. д.	н. д.

Таблица 1. Окончание

Горизонт глубина, см	Хронология торфяных отложений		Тип торфа	Доминирующие растительные остатки, %	Степень разложения (R), %	pH H ₂ O	Eh, мВ	ΣСа, Mg (обм.), смоль(экв)/кг	C _{орг} , %	C/N	Массовая доля, %		
	¹⁴ C-возраст (л. н.)	калиброванный возраст (кал. л. н.)									ли-лиды	ГК	
Торфяная олиготрофная (мерзлотная) почва (бугров) (разрез P-5-1.1), микробугорок													
T1 0-10	н. д.	66	В	<i>Dicranum</i> (75)	15	4.2	233	19.5	49.8	54	3.3	2.5	4.8
T1 10-20	3130 ± 70	3340	В	<i>Dicranum</i> (70)	15-20	4.2	251	13.0	51.3	38	7.9	12.2	12.6
T2 20-30	н. д.	н. д.	В	<i>Dicranum</i> (35), <i>Eriophorum</i> (20), <i>Betula</i> (20)	35-40	4.2	260	13.0	52.3	42	6.3	12.3	14.2
Торфяная олиготрофная деструктивная (мерзлотная) почва (торфяного пятна) (разрез P-5-2)													
T1 0-10	2630 ± 70	2755	В	<i>Dicranum</i> (85)	30	4.1	294	11.2	54.1	40	8.2	12.5	20.3
T1 10-20	н. д.	н. д.	В	<i>Sphagnum</i> sect. <i>cuspidata</i> (70)	30	4.0	318	15.5	55.5	43	5.4	11.0	17.4
T2 20-25	н. д.	н. д.	В	<i>S. lindbergii</i> (50), <i>S. balticum</i> (30)	30	4.0	320	14.7	56.4	44	3.1	11.4	16.5
T3 25-30	4460 ± 80	5106	В	<i>S. balticum</i> (55), <i>S. lindbergii</i> (35)	15	4.0	316	18.6	54.5	52	2.0	6.2	8.2
T3 30-40	н. д.	н. д.	ВМ	<i>S. balticum</i> (50), <i>S. lindbergii</i> (45)	15	4.0	319	18.2	55.1	44	2.5	5.2	6.4
T4 40-50	н. д.	н. д.	ПМ	<i>S. balticum</i> (40), <i>S. lindbergii</i> (40)	15	4.1	331	19.3	50.9	58	2.9	4.1	14.8
T5 50-60	н. д.	н. д.	ПМ	<i>Betula</i> (20), травы (55)	25-30	4.3	253	22.7	51.4	36	5.8	8.6	9.7
T6 60-80	н. д.	н. д.	НМ	<i>C. aquatilis</i> (40), <i>Equisetum</i> (20)	30-35	4.5	147	38.4	49.4	20	17.6	6.1	5.1
T7 80-100	н. д.	н. д.	НМ	<i>C. aquatilis</i> (35), <i>Equisetum</i> (25)	40-45	5.2	130	43.2	34.0	21	47.9	5.3	0.5
Gh1 100-120	н. д.	н. д.	н. д.	<i>Equisetum</i> (35), <i>C. aquatilis</i> (20)	>50	5.6	158	10.2	2.5	16	93.6	0.6	н. д.
Gh2 120-127	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	>50	6.1	166	7.2	1.1	17	97.1	н. д.	н. д.
G1 127-150	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	6.2	192	5.3	0.6	15	97.9	н. д.	н. д.
G2 150-160	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	6.4	181	5.9	0.5	16	97.8	н. д.	н. д.

Примечание: н. д. – нет данных.

минеральных горизонтах зольность возрастает до 17–28% (табл. 1). Массовая доля ГК (до 14%) и липидной фракции (до 20%) достигает максимальных значений в верхних горизонтах акротельма, что связано достаточно высокой (до 30%) степенью разложения торфа. На глубине 30–50 см торф представлен отложениями с низкой степенью разложения ($R = 15–20\%$), что обуславливает низкое содержание в них ГК (до 2%) и липидной фракции (до 5%).

Возраст (по данным радиоуглеродного датирования) и ботанический состав торфяных отложений. После активной дегляциации в начале голоцена около 10300 л. н. [1], территория исследования, очевидно, подвергалась затоплению, на что указывает вещественный состав минеральной породы в основании торфяного массива с присутствием в составе окатанного мелкого гравия 2–4 мм и водорослей. Вероятно, первичное болотообразование участка началось с заторфовывания обмелевшего пресноводного залива, заросшего хвощом и осоками с участием березы и сфагновых мхов. Достаточно высокая зольность (28%) и ботанический состав датированного слоя 133–150 см, характеризующегося доминированием эвтрофных видов *Equisetum*, *Carex rotundata*, *Sphagnum russowii*, свидетельствуют, что указанные отложения относятся к торфяно-минеральным, а не сапропелям и старичному аллювию, но были подвержены наносу морских (озерных) отложений на раннем этапе формирования болота. На это указывает присутствие небольших количеств песка, супеси и водорослевых остатков в виде тины в некоторых слоях торфа выше 130 см.

По данным радиоуглеродного датирования торфа начальный этап (133–150 см) накопления органических отложений в северной тундре на побережье Баренцева моря относится к позднему пребореальному периоду (PB2) – 9460 ± 220 л. н. (10755 кал. л. н., медиана, ИГАН 7181, табл. 1). В этот период начали образовываться наиболее древние и крупные болотные массивы, как на территории европейского северо-востока, так и в Западной Сибири [29]. Ранее исследованные на материковой части побережья Белого и Баренцева морей наиболее древние болотные экосистемы датируются 8000–7000 л. н., а самая молодая терраса Белого моря – 2000 л. н. [16]. Исследованный участок занимает отметки 8–10 м над ур. м. Считается, что на островах и побережье Белого моря торфяники с такими отметками высот могли начать формироваться не ранее 2000 л. н., когда уровень моря снизился, а с отметками 25 м над ур. м. – в конце атлантического периода [23]. По другим данным образование наиболее древних границ рассматриваемой зоны началось с зарастания и заторфовывания озер различного генезиса с подоцерными таликами. Наиболее крупные термокарстовые озера могли обра-

зоваться еще в пребореале в результате таяния мертвого глетчерного льда. В рассматриваемой широтной зоне наиболее древние ^{14}C - и AMS-датировки торфа (9500 л. н.) получены в Ненецком автономном округе для торфяного массива первой надпойменной террасы р. Печоры в районе г. Нарьян-Мар [26].

Линейная скорость торфонакопления в начальный этап формирования торфяной залежи, относимой к концу позднего пребореала 9460 ± 220 л. н. (PB-2) – к раннему бореалу 8560 ± 100 л. н. (ИГАН 7180) (BO-1), достигала 0.13 мм/год. В раннебореальный период $8560 \pm 100–8220 \pm 90$ л. н. (ИГАН 7180, 7179) (BO-1) скорость торфонакопления достигала максимальных значений для данного разреза 0.47 мм/год. В этот период средние температуры июля и года на территории исследования впервые приблизились к современным, даже превышая их на 0.5°C [2]. Во второй половине периода (BO-2) произошло похолодание, что отразилось в уменьшении линейной скорости прироста торфа до 0.22 мм/год. На первой стадии палеосообществ для двух разрезов бугра доминируют эвтрофные и мезоэвтрофные виды: *Equisetum*, *Carex aquatilis*, *C. rotundata*, *Sphagnum russowii*, *Eriophorum* sp., что свидетельствует об условиях богатого минерального питания. Степень разложения торфа высокая ($R = 30–50\%$) (рис. S1).

Очевидно, что количества полученных дат, относимых к атлантическому периоду между 8220 ± 90 л. н. и 4640 ± 150 (ИГАН 7179, 7177) недостаточно, чтобы судить о его климатических особенностях по скорости нарастания торфа. Тем не менее, за этот период голоцена отложился максимальный слой торфа – 60 см. Необходимо отметить, что в сравнении с данными для других природных зон региона, в целом, скорость накопления торфа на побережье Баренцева моря была значительно меньше [8, 12, 37]. Более низкие температуры климатического лета, короткий вегетационный период определяют небольшую скорость прироста торфа. Во второй стадии доминируют древесно-сфагновые переходные и сфагновые верховые биогеоценозы. На глубине 60–80 см в торфе значительна доля остатков *Betula* (45%). Вследствие высокой степени разложения торфа вид березы не был определен, но полученные данные позволяют предположить, что это – древесная форма. *Betula nana* крайне редко может выступать доминирующим торфообразователем в торфе с высокой степенью разложения ($R = 30–35\%$). Наличие остатков древесной формы, в слоях, датированных между 6470 ± 90 и 4640 ± 150 л. н. (7178, 7177), может быть связано с их приуроченностью к периоду голоценового оптимума II ($5000–5500$ л. н.) с наиболее высокими температурами для этой территории за последние 11 тыс. лет. Граница леса в этот период достигала побережья Баренцева моря [2].

III стадия P-5-1 (10–50 см) и II стадия почв оголенных торфяных пятен P-5-2 (10–50 см) представлены олиготрофными и мезоолиготрофными растительными сообществами *Eriophorum* sp., *Sphagnum balticum*, *S. lindbergii*, *S. angustifolium*, *S. russowii*. Появление этих видов сфагновых мхов на глубине 50 см и низкая степень разложения торфа ($R = 15\%$) демонстрируют значительное переувлажнение болота. Указанные торфяные слои двух разрезов начали формироваться в период 4640 ± 150 и 4460 ± 80 л. н. (ИГАН 7177, 7183). Эти данные хорошо согласуются со значительным похолоданием раннего суббореала (SB-1), когда среднегодовые температуры понизились на $0.5\text{--}1.0^\circ\text{C}$ [1]. Вышележащий горизонт 30–40 см датирован 4320 ± 80 л. н. (ИГАН 7176) и относится к среднему суббореалу (SB-2), в который для территории исследования установлено непродолжительное потепление [14]. В этот временной промежуток отмечен рост скорости торфонакопления до 0.24 мм/год.

IV стадия, относимая к 10 см приповерхностной толщине P-5-1, в почвах оголенных торфяных пятен отсутствует в результате ветровой эрозии торфяного слоя и криогенных процессов. III стадия развития этих почв, представленная преимущественно остатками *Dicranum* (85%), также имеет меньшую мощность. Образцы торфа под разреза микробугорка имеют значительные отличия на глубине 0–20 см. Степень разложения торфа P-5-1.1 15–20% (0–20 см) значительно ниже по сравнению с торфом P-5-1: 40% (0–20 см). Это обусловлено тем, что в составе торфа P-5-1.1 доминируют зеленые психрофильные дикрановые мхи – до 75%, доля кустарничков – до 10%, кустарничков – 20%, лишайников – до 5%. Мхи обладают высоким химическим и механическим иммунитетом. В составе торфа P-5-1 наиболее встречаемы травянистые (пушица) – до 60%, кустарнички – до 30% и мохообразные – до 40%. Как известно, травянистые виды торфа, как правило, имеют высокую степень разложения [44].

Элементный состав гуминовых кислот. Результаты элементного состава ГК из торфяных почв бугристых болот северной тундры показали, некоторую вариацию массовой доли углерода по профилю разреза P-5-1 бугров $56.5\text{--}59.7\%$, в ГК почв P-5-2 $57.2\text{--}62.2\%$. Массовая доля углерода препаратов ГК, выделенных из профиля СТС P-5-1.1 микробугорка несколько меньше, чем P-5-1, а из СТС почвы оголенных торфяных пятен больше, чем почвы под растительным покровом. Это связано с увеличением степени разложения торфа в указанном ряду. Массовая доля кислорода постепенно уменьшается по профилю с 35% в ГК СТС до 31% на границе с ММП и растет в ГК нижних горизонтов. Массовая доля азота в ГК увеличивается по профилю, с максимумом в горизонте 80–120 см, приходящемуся на слои осокового торфа.

Мольные отношения $x(\text{H}) : x(\text{C})$ и степень окисленности (ω) – важные характеристики ПОВ, отражающие степень конденсированности и восстановленности/окисленности молекул ГК и связаны с природно-климатическими особенностями территории [8, 15, 34, 44]. Сопоставление параметров $x(\text{H}) : x(\text{C})$ для исследованных разрезов показывает, что торфяные олиготрофные деструктивные (мерзлотные) почвы (торфяного пятна) содержат наиболее гумифицированные препараты ГК (0.96), выделенные из поверхностного горизонта, по сравнению с аналогичными препаратами из почв под растительным покровом на бугре (1.04) и подразреза на микробугорке (1.10) (рис. 1).

Значения отношения $x(\text{H}) : x(\text{C})$ диагностируют высокий уровень конденсации молекул ГК, который несколько больше, чем в бугристых болотах экотона северная тундра – южная тундра и даже лесотундры [8, 53]. Такое соотношение говорит о значительной степени гумификации органического материала в высоких широтах на морском побережье в современный этап голоцена. По мнению ряда исследователей [56], современный тренд на потепление климата в наибольшей степени касается высоких широт.

Выявлено значимое отличие по параметру $x(\text{H}) : x(\text{C})$ в ГК из слоя торфа верхних 20 см P-5-1 по сравнению с подразрезом микробугорка P-5-1.1. Торф, сложенный травянистыми видами (*Eriophorum*), имеет большую степень разложения, чем моховой торф P-5-1.1 вследствие высокой биоразлагаемости целлюлозы – основного соединения в тканях пушицы. Доля лигниновых компонентов в травянистой растительности в 1.5–3 раза выше, чем во мхах [3, 27], что определяет больший вклад конденсированных структур в составе прекурсоров ГК разреза P-5-1. Несмотря на однотипный с P-5-1.1 ботанический состав разреза на оголенном торфяном пятне P-5-2 с доминированием в СТС дикрановых мхов (85%), показатель $x(\text{H}) : x(\text{C})$ в ГК значимо меньше в горизонте 0–10 см. Ранее установлено, что сумма биологически-активных температур почв на оголенных торфяных пятнах выше в 1.5–2.0 раза, чем почв под растительностью, что определяет большую степень разложения торфа и биологическую активность микробиоты [8]. Из этого следует, что ботанический состав торфообразователей оказывает меньшее влияние на долю конденсированных структур в ГК, чем температурные режимы почв в период климатического лета. По исследованным характеристикам почвы оголенных торфяных пятен однотипны разрезу P-5-1 и отличаются только по температурным режимам СТС, что может служить модельной основой прогноза изменения структурно-функциональных параметров ГК при изменении современных климатических условий.

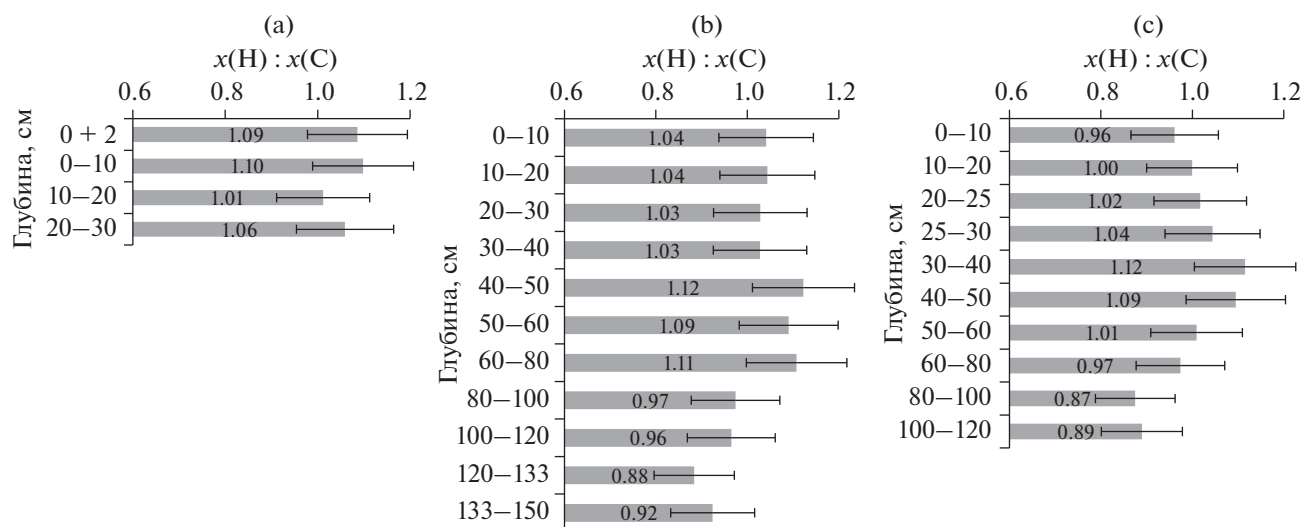


Рис. 1. Мольные отношения элементов $x(H) : x(C)$ в ГК разрезов P-5-1.1 (a), P-5-1 (b), P-5-2 (c).

Распределение $x(H) : x(C)$ в ГК по профилю разрезов позволяет выделить зону активных почвенных процессов (акротельма) (0–40 см), совпадающую с СТС и слой законсервированных торфяных отложений (катотельм), приходящийся на толщу ММП. Препараты ГК из СТС характеризуются значительной конденсированностью и трансформацией молекул по сравнению с ГК из слоев центральной части профиля. ГК из слоев торфа 40–80 см разреза P-5-1 и слоев 30–50 см разреза P-5-2 представлены наименее конденсированными структурами с наибольшими показателями $x(H) : x(C)$. Эти слои верхового торфа наименее разложены ($R = 15\%$) и сформированы сфагновыми мхами. По данным радиоуглеродного датирования указанные торфяные слои двух разрезов образовались в период между 6470 ± 80 и 4460 ± 80 л. н., то есть в конце атлантического – начале суббореального периодов. Возможно, значительное похолодание климата на побережье Баренцева моря началось несколько раньше, чем в таежной зоне и подзоне южной тундры.

Нижняя часть торфяных профилей представлена торфом переходного и низинного типов с доминированием в ботаническом составе травянистых растений семейства осоковых: *Carex aquatilis*, *C. rotundata*, *Eriophorum*, доля которых достигает 85%. Степень разложения торфа высокая 35–45%. Установлена значимая отрицательная корреляция $x(H) : x(C)$ со степенью разложения торфа ($r = -0.74$, $n = 24$, $r_{cr} = 0.40$). Торф, образованный в период раннего и среднего голоцена с более благоприятными климатическими условиями, имеет более конденсированные структуры в составе ГК. На это указывают максимальные значения $x(H) : x(C)$. Климатические и гидрологические условия определяли состав растительности. Установлена зна-

чимая корреляция $x(H) : x(C)$ с долей мохообразных ($r = 0.62$, $n = 24$, $r_{cr} = 0.40$) и значимая отрицательная с долей травянистых видов ($r = -0.70$, $n = 24$, $r_{cr} = 0.40$).

Значения степени окисленности препаратов свидетельствуют о восстановленном характере веществ большинства ГК торфа. Анализ данных литературы показывает, что молекулы ГК торфа более восстановлены, чем ГК автоморфных минеральных почв. Однако сведения о степени окисленности ГК торфов сопоставимы с данными гидроморфных почв таежной зоны [27, 42]. Из этого вытекает предположение, что при одинаковой тенденции к накоплению наиболее конденсированных структур механизмы гумификации в автоморфных и гидроморфных почвах, а также торфах различны.

Отсутствие мохового очеса в почвах на оголенных торфяных пятнах способствует лучшей аэрации торфа СТС, что выражается меньшей восстановленностью ГК по сравнению с другими разрезами. На это указывают большие значения окислительно-восстановительных потенциалов торфа верхних слоев P-5-2, достигающие 320 мВ, по сравнению с 240 мВ для разреза P-5-1 (табл. 1). Наиболее восстановленные препараты ГК ($\omega = -0.20 - (-0.43)$) приурочены к слоям 40–80 см разреза P-5-1 и 25–50 см разреза P-5-2. Основными торфообразователями являются *Sphagnum angustifolium*, *S. lindbergii*, *S. russowii*, *S. balticum*. Эти мохообразные произрастают в сильнообводненных топяных участках в пределах мезоолиготрофных и олиготрофных болотных массивов. На начальном этапе формирования болота ГК исследуемых торфяников – слабоокисленные. Это может быть связано с происхождением ГК, находящихся

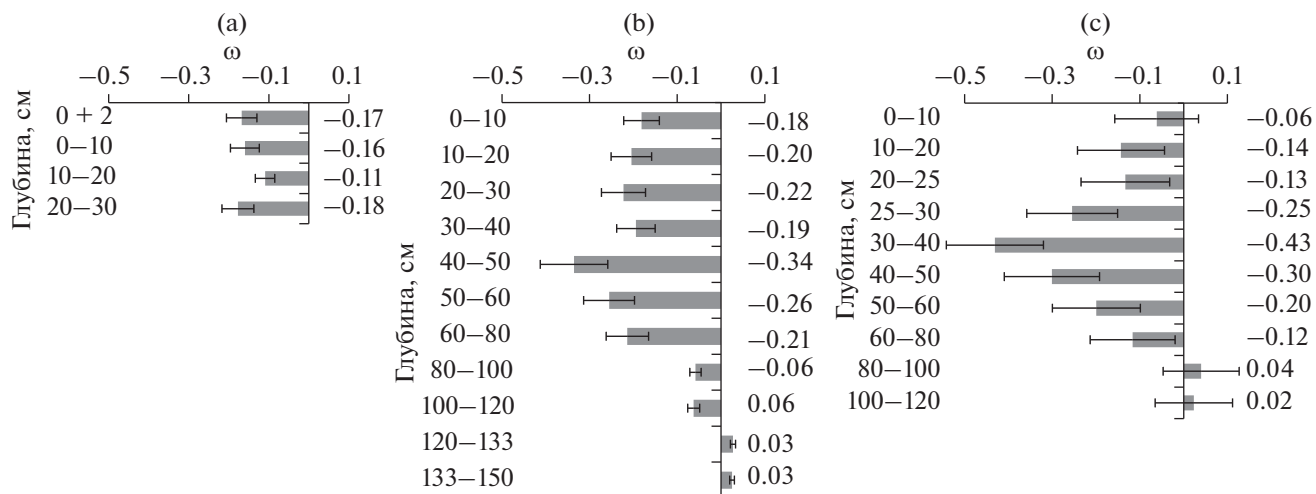


Рис. 2. Степень окисленности ГК P-5-1.1 (a), P-5-1 (b), P-5-2 (c).

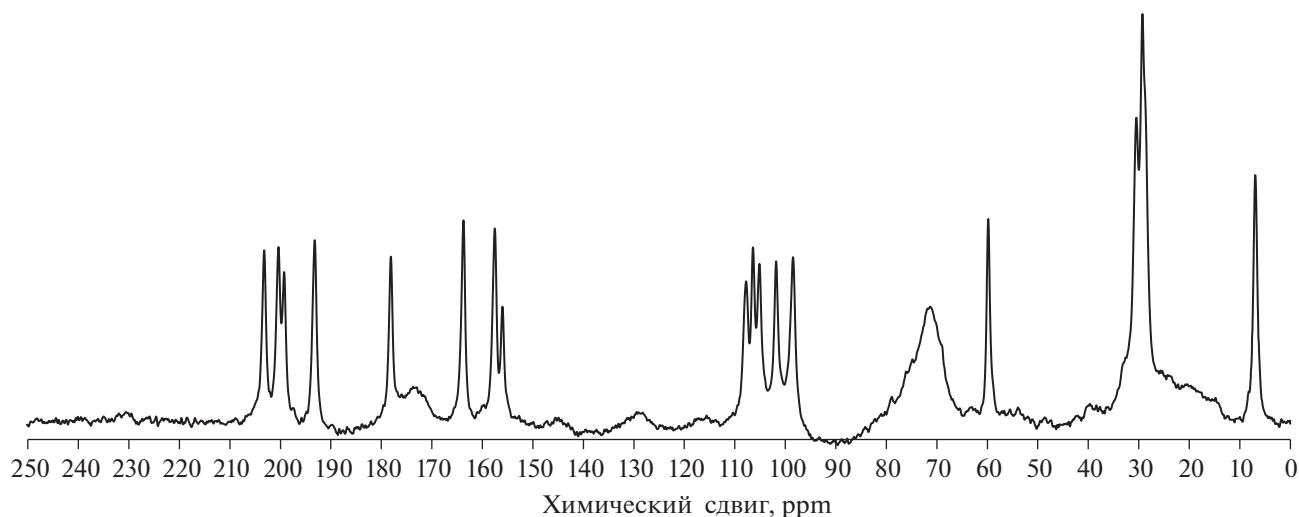


Рис. 3. CP/MAS ¹³C ЯМР спектр протогуминовой кислоты из очеса разреза P-5-1.1.

ся в составе намывных озерных или морских отложений (рис. 2).

Данные ¹³C ЯМР спектроскопии. Исследованные ГК тундровых торфяников имеют спектры ¹³C ЯМР, которые характеризуются широкими полосами поглощения, обусловленными перекрытием большого количества сигналов. Изучение трансформации (гумификации) живого органического материала дает лучшее понимание циклов органического углерода и трансформации ПОВ [44]. Был снят и проанализирован ¹³C ЯМР спектр (рис. 3) препарата протогуминовой кислоты (ПГК) из растительного материала (очес, гор. О) напочвенного покрова, состоящего из смеси торфообразователей мохово-лишайникового яруса (*Flavocetraria nivalis*, *Cladonia arbuscula*, *C. coccifera*, *Sphagnum fuscum*, *Polytrichum strictum*) и травя-

но-кустарничкового яруса (*Ledum decumbens*, *Eriophorum scheuchzeri*, *Rubus chamaemorus*, *Andromeda polifolia*, *Empetrum hermaphroditum*). Препарат ПГК выделен по той же методике, что и остальные ГК.

Массовая доля щелочерастворимой фракции составляет всего 1.2%. Образование протогуминов происходит уже в опавших растениях в осенний период и даже в самом растении [30]. Присутствие более разрешенных (узких) сигналов на ¹³C ЯМР спектре ПГК (гор. О) по сравнению со зрелыми ГК свидетельствует о небольшом наборе прекурсоров ГК и низкой степени их трансформации. Доля парафиновых фрагментов составляет 34.7%, углеводов — 30.9%, ароматических компонентов — 10.8%, метоксигрупп — 3.5%, карбоксильных групп — 7.8% и высокая доля карбонильных групп — 12.4% (рис. 4a).

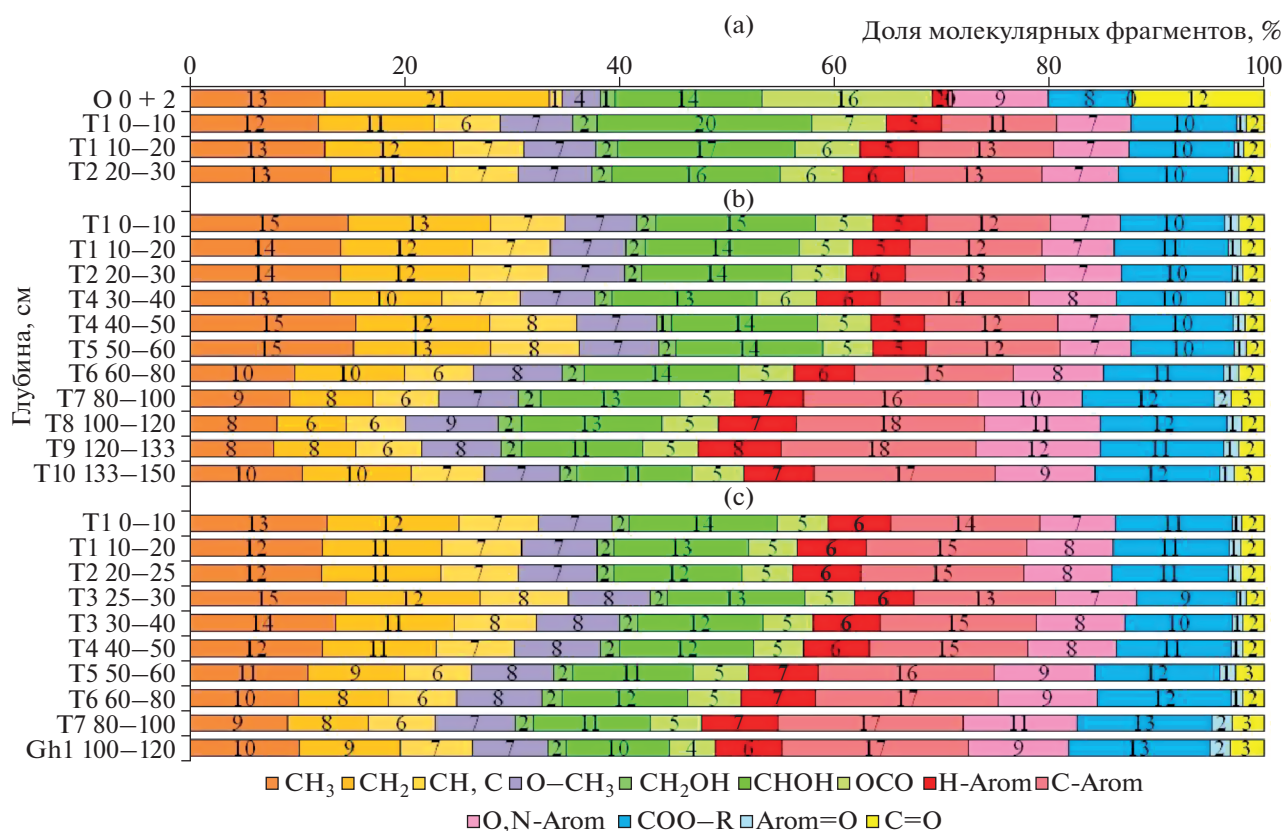


Рис. 4. Содержание (%) углерода структурных фрагментов ГК разрезов P-5-1.1 (a), P-5-1 (b), P-5-2 (c).

Был обнаружен интенсивный характеристический пик в очень сильном поле 5–10 ppm с максимумом при 6.6 ppm (рис. 3), обусловленный, вероятно, метильной группой при четвертичном атоме углерода в составе структур типа камфоры. Аналогичный пик на ¹³C ЯМР спектре обнаружен в составе липидной фракции торфа из приповерхностных горизонтов бугристых болот лесотундры. Камфорные соединения присутствуют в составе многих болотных растений (особенно в багульнике стелющимся *Ledum decumbens*, составляющим до 30% проективного покрытия растительного покрова участка исследования). Из детального полуколичественного анализа парафиновой области (0–47 ppm) ¹³C ЯМР спектра следует доминирование метиленовых атомов углерода длинных линейных цепочек углеводородов 26–36 ppm (21%) над метильными группами разветвленных алифатических фрагментов 0–26 ppm (13%) и атомов углерода коротких алифатических цепей 36–47 ppm (1%). Наиболее интенсивная линия спектра 27–31 ppm относится к метиленовым атомам углерода длинных линейных цепочек в составе растительных смол, гликолипидов и фосфолипидов, жирных кислот, кутина, содержащихся в большом количестве в первую очередь в составе растительного материала кустарничков, а также мхах [21, 54].

Присутствие широкого спектра простых и сложных углеводов в составе растительного материала олиготрофных сообществ обуславливает наличие большого числа интенсивных сигналов в препарате ПГК. Основным карбогидратным компонентом в его составе является целлюлоза. Доля целлюлозы в тканях бриофитов и кустарничков может достигать 20%, в лишайниках – несколько меньше: гемицеллюлоза образует оболочку гифов [24]. При этом в составе лишайников содержатся как низкомолекулярные дисахариды (сахароза, умбилицин), с содержанием до 3–5%, так и химически устойчивые полисахариды – хитин и лихенин. На ¹³C ЯМР спектре идентифицированы следующие интенсивные линии: наиболее интенсивный пик при 71 ppm, относимый к СН(О)-группам кольцевых атомов целлюлозы и другим углеводным фрагментам и сигналы при 60 ppm, относимые к СН₂О-группам гексоз [35]. Наличие фрагментов обширного класса природных соединений – сахаридов отчетливо видно по совокупности интенсивных полос в области 95–108 ppm. Аномерные атомы углерода сахаридов включают как низкомолекулярные ди- и олигосахариды, так и высокомолекулярные полисахариды (целлюлоза, хитин, лихенин и др.). Важно отметить, что вклад аномерных атомов углерода в препарате составляет 16%. Наличие ацетальных соединений может обуславливать

широкий спектр линий области 190–210 ppm, обусловленный открытой альдегидной или кетонной группами моносахаридов соединений класса альдоз или кетоз.

Среди прекурсоров в составе бриофитов и лишайников практически отсутствует лигнин [40]. Важной особенностью проанализированного спектра является отсутствие линий-маркеров O–CH₃ групп 53.5 и 53.8 ppm кумарановых и пинорезиновых структур, 55.7 ppm (гваяцильной структуры) и 55.9 ppm (сирингильной структуры), а также практически отсутствие каких-либо интенсивных линий в области 108–155 ppm, в том числе линии C3 и C5 атомов, связанных с метоксильными группами при 147 и 152 ppm, характерными для лигниновых компонентов [20].

¹³C ЯМР анализ ГК двух исследованных разрезов демонстрирует значительный вклад в их структуру фрагментов алифатической природы. Доля парафиновых структур достигает 33%, углеводных фрагментов – 29% (рис. 4). Эти компоненты преобладают в составе торфообразующих бриофитов, кустарничков и лишайников [40].

По данным распределения состава функциональных групп и молекулярных фрагментов ГК по профилю видно четкое разделение СТС и ММП. В СТС проходит современный этап диагенеза торфяных отложений. Биологически активные температуры достигают глубины 20 см [8]. В период вегетации в акротельме протекают процессы разложения растительных остатков и гумификации органического материала. Гумификация в верхних слоях СТС происходила в значительный временной промежуток, что связано с практическим отсутствием прироста торфяной массы в течение 1500–2000 лет [46]. Этот процесс происходит интенсивнее в почвах, лишенных поверхностного термоизолирующего мохового очеса, вплоть до глубины 20–25 см. На это указывает более высокая степень гумификации по следующим показателям: степени ароматичности ГК разреза Р-5-2, достигающей 31.0 против 26.7% для ГК из почв Р-5-1, меньшая доля алифатических компонентов (сумма парафиновых и углеводных фрагментов) 48 против 54% и большее содержание карбоксильных групп 10.9 против 10.2%.

Установлены отличия в составе ГК из СТС Р-5-1 и микробугорка Р-5-1.1 верхней 20-сантиметровой толщи. Степень разложения торфа в Р-5-1.1 значительно меньше ($R = 15–20\%$) по сравнению с торфом из Р-5-1.2 ($R = 40\%$). Физико-химические характеристики для двух описываемых подразрезом практически однотипны. Поэтому отличия в химическом составе обусловлены различием состава торфообразователей. В составе торфа из Р-5-1.1 доминируют зеленые психрофильные дикрановые мхи – до 80%, доля кустарничков – до 10%, кустарничков – 20%, лишайников – до 5%, в Р-5-1

наиболее встречаемы пушица – до 60%, кустарнички – до 30%, доля мхов – до 40. Значительная доля битумоидов в составе кустарничков, определяет высокое содержание парафиновых компонентов в ГК Р-5-1, достигая 35.0 против 28.9% для Р-5-1.1. В свою очередь ГК разреза микробугорка Р-5-1.1 значительно более богаты углеводными компонентами, что, возможно, связано с влиянием углеводов в составе лишайников и мхов, встраиваемых в структуру макромолекул ГК. Важно отметить, что доля других групп метокси-, карбоксильных, карбонильных, и в первую очередь ароматических фрагментов практически одинакова и не так сильно зависит от состава торфообразователей, степени разложения торфа, сколько, вероятно, от условий окружающей среды.

ГК из горизонтов почв Р-5-1 с глубины 40–60 см и Р-5-2 с глубины 25–50 см представлены наименее конденсированными структурами с самым высоким содержанием парафиновых фрагментов. Эти данные хорошо коррелируют с увеличением атомного отношения $x(H) : x(C)$ в ГК для этих слоев. Эти слои верхового торфа наименее разложены ($R = 15\%$) и сложены сфагновыми мхами. По данным радиоуглеродного датирования указанные торфяные слои двух разрезов образовались в период позднего атлантика–раннего суббореала со значительным похолоданием климата [1]. Вышележащий горизонт Р-5-1 30–40 см имеет возраст 4320 ± 80 л. н. и относится к среднему суббореалу (SB-2), в который для территории исследования диагностировано непродолжительное потепление [14]. Содержание ароматических (28%) и парафиновых (31%) фрагментов ГК отражает влияние более высокой биологической активности в торфе в указанный период по сравнению с началом суббореала – 25 и 36% соответственно. Уменьшение доли ароматических фрагментов ГК слоя 20–30 см, датированного 3130 ± 70 л. н., хорошо согласуется с похолоданием позднего суббореала (SB-3). ГК из приповерхностных горизонтов (0–20 см) имеют наименьшее содержание ароматических компонентов (24–25%), что связано с климатическими особенностями субатлантического периода. Практически на всем его протяжении средние температуры были ниже современных на 1.0–1.5°C.

Как было отмечено, вещественный состав торфяных слоев ММП, как и состав ГК значительно отличается от их состава в пределах СТС. Начало торфонакопления на исследованном участке относится к позднему пребореальному периоду (PB-2) – 9460 ± 220 л. н. Средние годовые температуры были примерно сопоставимы с современными [1]. По составу торфа можно констатировать, что тогда доминировали осоково-хвощовые фитоценозы с небольшой примесью березы, определившие высокую степень разложения торфа и достаточно высокую степень гумификации орга-

Таблица 2. Матрица корреляций состава групп торфообразователей, расчетной доли лигнина и степени разложения торфа с параметрами ГК по данным ^{13}C ЯМР спектроскопии ($n = 24$, $r_{cr} = 0.40$)

Показатель	C,H-alkyl	O-CH ₃	O,N-Alkyl	C,H-Arom	O,N-Arom	COO-R	Arom=O	C=O
C,H-Alkyl	1.00	-0.47	0.21	-0.84	-0.91	-0.82	-0.64	-0.58
O-CH ₃	-0.47	1.00	-0.35	0.53	0.54	0.34	0.22	-0.05
O,N-Alkyl	0.21	-0.35	1.00	-0.68	-0.51	-0.53	-0.53	-0.46
C,H-Arom	-0.84	0.53	-0.68	1.00	0.95	0.84	0.66	0.59
O,N-Arom	-0.91	0.54	-0.51	0.95	1.00	0.79	0.70	0.59
COO-R	-0.82	0.34	-0.53	0.84	0.79	1.00	0.79	0.77
Arom=O	-0.64	0.22	-0.53	0.66	0.70	0.79	1.00	0.89
C=O	-0.58	-0.05	-0.46	0.59	0.59	0.77	0.89	1.00
R^*	-0.48	-0.14	-0.38	0.50	0.47	0.70	0.72	0.79
Расчетная доля лигнина	-0.74	0.35	-0.17	0.55	0.63	0.71	0.71	0.69
Древесные**	-0.51	0.46	-0.13	0.37	0.43	0.46	0.52	0.48
Травянистые	-0.73	0.31	-0.40	0.69	0.73	0.79	0.74	0.67
Мохообразные	0.74	-0.23	0.23	-0.60	-0.67	-0.74	-0.75	-0.73
Кустарники	0.15	-0.46	0.62	-0.39	-0.37	-0.35	-0.40	-0.22
Кустарнички	0.34	-0.55	0.48	-0.53	-0.46	-0.36	-0.21	-0.07
Лишайники	0.00	-0.33	0.80	-0.42	-0.26	-0.27	-0.32	-0.31

* Степень разложения торфа, %; ** Массовая доля торфообразователей, %.

нического материала, диагностируемой по сумме ароматических фрагментов (f_a) ГК 34.1 (P-5-1) и 34.9% (P-5-2). Дальнейшее потепление начала бореала (BO-1), к которому относятся горизонты 120–133 и 100–120 см характеризуется наиболее конденсированными структурами в составе ГК с f_a 38.8 и 36.9%. К атлантическому периоду голоцена относится дата 6470 ± 90 слоя торфа 60–80 см, приходящегося на средний атлант АТ-2. К этим слоям относятся препараты с f_a 30.2–34.0%.

Исследуемый болотный комплекс характеризуется несколькими основными стадиями палеосообществ, чередование которых происходило в результате смены грунтового питания атмосферным, вследствие роста торфяников в высоту. Для последующего анализа влияния ботанического состава на состав высокомолекулярных органических соединений по профилю торфяных залежей отдельные виды растений были объединены в группы торфообразователей. Содержание лигниноподобных структур и лигнина в сухом беззольном веществе лишайников и мхов (8–10%) меньше, чем в злаковой (15–20%), кустарниковой и древесной (20–30%) группах растений [3, 24, 27]. На их основании с учетом ботанического состава торфа была рассчитана доля лигнина в исходных растительных остатках. Выполнен расчет статистической взаимосвязи параметров ГК по данным ^{13}C ЯМР и составом торфообразователей (по группам торфообразователей) (табл. 2).

Анализ профильного распределения состава структурных фрагментов и групп ГК показывает значительное уменьшение доли парафиновых

компонентов с 35 до 20%. Максимальное содержание приходится на ГК из олиготрофных слоев с доминированием кустарничков и мхов в составе торфообразователей, минимальное – на слою осокового, осоково-хвощового переходного и низинного торфа. Содержание битумоидов в мхах и осоках практически одинаково [3, 24]. Однако фенольные соединения, пектиновые вещества существенно уменьшают скорость разложения мхов [17]. Высокая кислотность, низкая биологическая активность моховых видов торфа, вероятно, обуславливают встраиваемость структур парафинов и целлюлозы в состав ГК. Расчет коэффициентов корреляции Пирсона показал достоверную статистическую взаимосвязь доли мохообразных с долей парафиновых фрагментов ($r = 0.74$, $n = 24$, $r_{cr} = 0.38$) и значимую высокую отрицательную корреляцию с долей травянистых растений ($r = -0.73$). Отмечено значительное уменьшение содержания углерода метиленовых групп длинноцепочечных алкильных структур (особенно по сравнению с препаратом, выделенным из живого растительного материала) и углерода концевых метильных групп (рис. 4). При этом доля углерода метиленовых групп разветвленных алкильных цепей практически постоянна с глубиной.

Расчитанные индексы $Kalk_1$ и $Kalk_2$, показывающие значительную трансформацию длинноцепочечных структур в ГК вниз по профилю в пределах сезонно-талого слоя (рис. 5). Максимальные значения индексов, как и степень ароматичности в верхней части профиля приходятся на слой 30–40 см, обра-

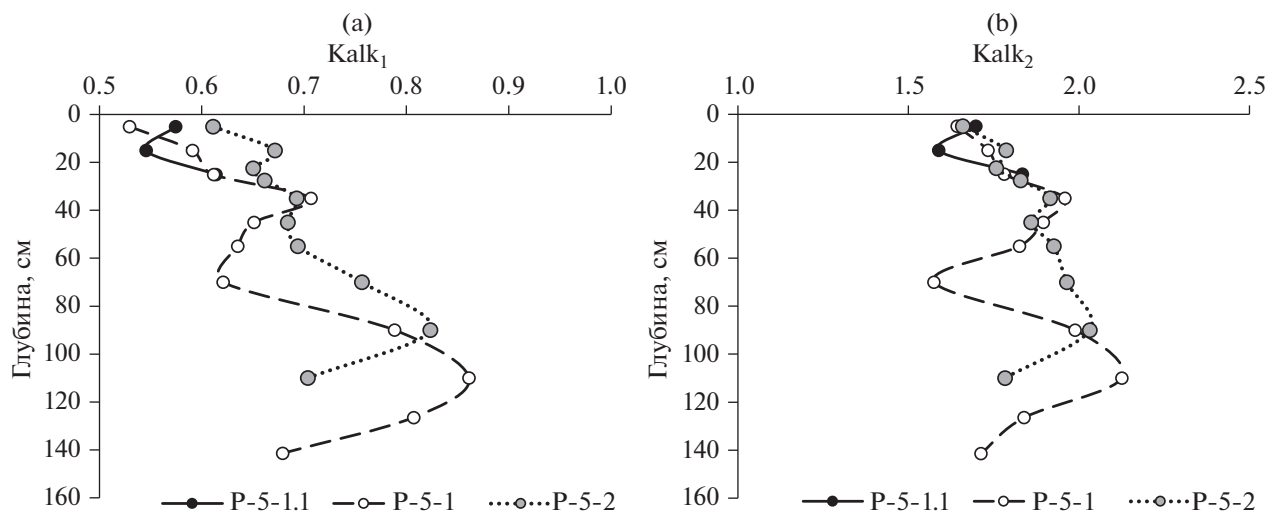


Рис. 5. Профильное изменение индексов разветвленности $Kalk_1$ (a) и индекса длины $Kalk_2$ (b) алкильных цепей в ГК из бугристых болот северной тундры.

зованного в средний суббореал (SB-2). Более высокая биологическая активность почв реализуется в большей трансформации парафиновых фрагментов в почвах оголенных торфяных пятен P-5-2 в пределах СТС. Низкая степень разложения торфа, значительное влияние бриофитов в составе торфа приводит к уменьшению индексов $Kalk_1$ и $Kalk_2$ на глубине 40–60 см. Максимальные значения коэффициентов приходятся на слои 90–130 см, относящиеся к бореальному и раннему атлантическому периодам с наиболее благоприятными климатическими параметрами. Уменьшение индекса разветвленности в нижней части профиля может быть связано как с составом растительности, и с общим увеличением доли парафиновых фрагментов так и с влиянием минеральной матрицы почвообразующей породы. Последнее положение может быть обусловлено коагуляцией, либо окклюзией длинноцепочечных структур на минеральных частицах почвы или коагуляцией на аутогенных аморфных скрытокристаллических минералах. При этом кремний в составе кремниевой кислоты может поглощаться корневой системой хвощей, обуславливая повышенную зольность торфа [6]. Аналогичные закономерности выявлены для торфяных почв других исследованных зон [9, 53].

Торфообразующие углеводы обычно считаются лабильными и быстро разрушаемыми в процессе гумификации, тогда как наши результаты показывают, что доля кольцевых углеродных атомов углеводов меняется в структуре ГК не столь значительно, как в ГК минеральных тундровых почв [25]. Минимальная доля карбогидратов приходится на ГК из нижних слоев, составляя 15%, максимальная на ГК СТС – до 22% (P-5-1.1). Верховой сфагновый и дикрановый торф по своему составу более близок к растениям-торфообразо-

вателям (мхам). В разрезе под микробугорком доля карбогидратов в ГК значительна – 29% и сопоставима с их содержанием в щелочном экстракте из растительного материала (30%). Это говорит о том, что на начальном этапе идет включение значительного числа фрагментов ди-, олиго- и полисахаридов из состава растительных остатков в структуру ПГК. Затем на начальном этапе гумификации их количество может значительно уменьшаться за счет ферментативной циклизации углеводов [24]. Этот процесс наблюдается в исследованных препаратах ГК и ПГК. При циклизации происходит уменьшение сигналов от групп альдегидов и кетонов в составе линейной формы фрагментов альдоз и кетоз с образованием фрагментов циклических полуацеталей. Уменьшение сигналов области 90–108 ppm в ГК СТС может быть связано с уменьшением доли дисахаридных фрагментов, содержащих группы ацеталей до фрагментов циклических моносахаридов. Древесные растения-торфообразователи (до 50% целлюлозы), а также травянистые растения (до 28%), в том числе осоки, содержат по сравнению с мхами (19%) и кустарниками (20%) больше целлюлозы – наименее устойчивого компонента при микробиологическом распаде. Это обуславливает лабильность при гумификации и высокую степень разложения осокового и древесно-осокового торфа [24]. По другим данным содержание целлюлозы в мхах имеет значительную вариацию: в *Polytrichum commune* 30%, *Pleurozium schreberi* – 30%, в *Sphagnum* spp. до 54% [3]. Гиалиновые клеточки мхов маскируют минерализацию полисахаридов, фрагменты которых встраиваются в структуру ГК в результате химических процессов и ферментативного воздействия. Отмечается, что в растениях торфообразователях в период отмирания тканей проис-

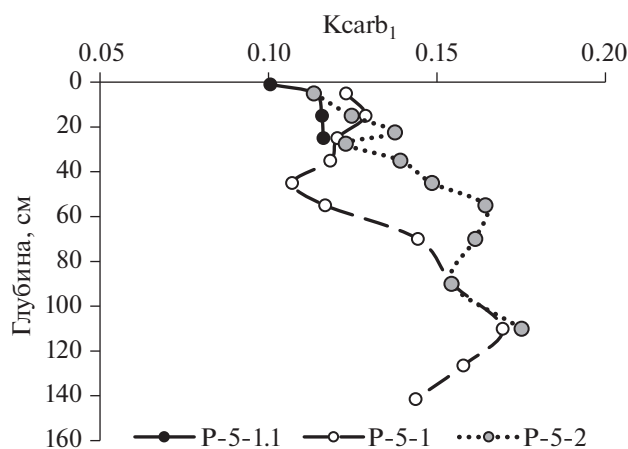


Рис. 6. Профильное изменение индекса $Kcarb_1$ в ГК бугристых болот северной тундры.

ходит первоочередное уменьшение содержания битумов и легкогидролизуемых соединений несмотря на то, что количество наименее устойчивой целлюлозы практически не изменяется [24].

Известно, что содержание пентозанов и гексозанов очень сильно варьирует в разных видах мхов, так и других растениях [24]. Рост коэффициента $Kcarb_1$ вниз по профилю показывает увеличение доли фрагментов пентоз по отношению к гексозам в структуре ГК в результате перераспределения доминирующих торфообразователей мхов и осок (рис. 6). Расчет коэффициентов корреляции показал достоверную статистическую взаимосвязь доли углеводов с долей лишайников ($r = 0.80$) и с долей кустарников и кустарничков ($r = 0.48–0.62$) (табл. 2).

Значительное увеличение доли ароматических компонентов с 23 до 39%, некоторый тренд на увеличение доли карбоксильных групп с 10 до 13% вниз по торфяному профилю может служить основным диагностическим признаком взаимосвязи климатических условий со степенью гумификации ПОВ. Образование термобюстойчивых конденсированных структур и процесс карбоксилирования ГК — взаимосвязанные процессы стабилизации ПОВ. Об этом также косвенно свидетельствуют высокие коэффициенты корреляции доли карбоксильных групп и ароматических фрагментов ($r = 0.79–0.84$). Доля ароматических фрагментов имеет статистическую взаимосвязь с долей древесных видов ($r = 0.43$), травянистой растительности ($r = 0.69–0.73$) и отрицательную с долей мохообразных ($r = -0.60...-0.67$), кустарничков ($r = -0.46...-0.53$). Также получены достоверные значения коэффициентов корреляции с расчетной долей лигнинных компонентов ($r = 0.55–0.63$) и со степенью разложения торфа ($r = 0.47–0.50$). Значимые отрицательные значения коэффициентов корреляции с долей парафино-

вых фрагментов ($r = -0.84...-0.91$), как и для препаратов из других зон [7] косвенно показывают последовательную многостадийную трансформацию линейных структур парафинов до циклических конденсированных структур.

Доля метоксильных и карбонильных групп практически не изменяется с глубиной. Однако доля хинонных фрагментов с глубиной имеет планомерный рост с 0.8 до 1.9%. Их содержание коррелирует как со степенью разложения торфа (0.72), долей лигнина (0.71), так и с содержанием ароматических фрагментов (0.70–0.79) (табл. 2). Очевидно, что это подтверждает их важнейшую роль в качестве индукторов поликонденсационных реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные торфяные болота побережья Баренцева моря начали формироваться в поздний пребореальный период (PB-2), что значительно превышает возраст исследованных ранее торфяников побережья Северного Ледовитого океана. Наибольшая линейная скорость торфообразования на территории приходилась на бореальный и атлантический периоды голоцена и отражает наиболее благоприятные климатические эпохи. Показано определяющее влияние климатических условий и гидрологического режима болот на состав торфообразователей и особенности торфообразовательного процесса в периоды голоцена, который кодирован в эволюции параметров органического вещества торфяных профилей. Уже на стадии отмирания тканей растительных остатков образуются ПГК, содержащие фрагменты высокомолекулярных природных полимеров. Далее в них происходит первоочередное уменьшение битумов и легкогидролизуемых соединений. Уменьшение сигналов ацеталей в ГК СТС диагностирует биодеградацию целлюлозных и дисахаридных структур до фрагментов циклических моносахаридов. В процессе гумификации и минерализации ПОВ происходит отбор наиболее устойчивых ароматических фрагментов ГК, общее уменьшение неокисленных парафиновых и карбогидратных фрагментов. Коэффициент $Kcarb_1$ показывает увеличение отношения доли пентозанов к гексозанам в ГК вниз по торфяному профилю в результате перераспределения доминирующих торфообразователей мохообразных и осок. На основе детального анализа ^{13}C ЯМР спектров предложены индексы разветвленности и длины парафиновых цепей, которые демонстрируют значительную трансформацию длинноцепочечных структур и увеличение вклада замещенных алифатических фрагментов в структуре ГК. Максимальные значения указанных индексов, а также доля ароматических фрагментов ГК приходятся на слои торфа, образованные в климатические оптимумы голо-

цена, что может быть использовано в реконструкции климата и прогнозных оценках механизмов стабилизации ПОВ при современных климатических изменениях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке госбюджетной темы Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 1021051101421-1-1.6.1 и темы Института биологии ФИЦ КарНЦ РАН № FMEN-2022-0008.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Fig. S1. Ботанический состав торфа северной тундры (побережье Баренцева моря).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреичева Л.Н., Голубева Ю.В.* Эволюция природной среды и климата Арктики в квартере // Вестник института геологии. 2008. № 4. С. 2–6.
2. *Андреичева Л.Н., Марченко-Вагапова Т.И., Буравская М.Н., Голубева Ю.В.* Природная среда неоплейстоцена и голоцена на европейском северо-востоке России. М.: ГЕОС, 2015. 224 с.
3. *Артекина Н.А.* Химический состав мхов мурманской области // Тр. Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 382–385.
4. Атлас Республики Коми по климату и гидрологии / Отв. ред. А.И. Таскаев. М.: Дрофа, 1997. 115 с.
5. *Бахнов В.К.* Биогеохимические аспекты болотообразовательного процесса. Новосибирск: Наука, 1986. 193 с.
6. *Бобров В.А., Богуш А.А., Леонова Г.А., Краснобаев В.А., Аношин Г.Н.* Аномальные проявления концентраций цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья // Доклады академии наук. 2011. Т. 439. № 6. С. 784–788.
7. *Василевич Р.С.* Макро- и микроэлементный состав мерзлотных бугристых торфяников лесотундры Европейского Северо-Востока России // Геохимия. 2018. № 12. С. 1158–1172. <https://doi.org/10.1134/S0016752518100126>
8. *Василевич Р.С., Безносиков В.А.* Влияние изменения климата в голоцене на профильное распределение гумусовых веществ бугристых торфяников лесотундры // Почвоведение. 2017. № 11. С. 1312–1324. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17090106>
9. *Василевич Р.С., Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д.* Молекулярная структура гумусовых веществ мерзлотных бугристых торфяников лесотундры // Почвоведение. 2019. № 3. С. 317–329. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19010167>
10. *Вомперский С.Э., Вомперская М.И., Глухова Т.В., Валяева Н.А.* Трансформация торфянистого горизонта почв заболоченных лесов в южной тайге под влиянием поверхностного осушения // Почвоведение. 2017. № 10. С. 1229–1237. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17100136>
11. *Вомперский С.Э., Сиринов А.А., Сальников А.А., Цыганова О.П., Валяева Н.А.* Оценка площади болотных и заболоченных лесов России // Лесоведение. 2011. № 5. С. 3–11.
12. *Габов Д.Н., Яковлева Е.В., Василевич Р.С., Кузнецов О.Л., Безносиков В.А.* Полициклические ароматические углеводороды в мерзлотных бугристых торфяниках криолитозоны // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1049–1062. <https://doi.org/10.1134/S0032180X1909003X>
13. Геокриологическая карта СССР, масштаб 1 : 2.5 млн / Ред. Е.Д. Ершов, К.А. Кондратьева. М.: Министерство геологии СССР и МГУ, 1998.
14. *Голубева Ю.В.* Климат и растительность голоцена на территории республики Коми // Литосфера. 2008. № 2. С. 124–132.
15. *Дергачева М.И., Некрасова О.А., Оконешикова М.В., Васильева Д.И., Гаврилов Д.А., Очур К.О., Ондар Е.Э.* Соотношение элементов в гуминовых кислотах как источник информации о природной среде формирования почв // Сибирский экологический журнал. 2012. № 5. С. 667–676.
16. *Елина Г.А., Лукашов А.Д., Юрковская Т.К.* Позднеледниковые и голоцен восточной Фенноскандии (палеорастительность и палеогеография). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2000. 242 с.
17. *Зверев А.А., Бабешина Л.Г.* Оценка условий местобитаний сфагновых мхов Западно-Сибирской равнины по ведущим экологическим факторам: объекты, материалы и методические основы // Вестник Томского гос. ун-та. 2009. № 325. С. 167–173.
18. *Инишева Л.И.* Торфяные почвы: их генезис и классификация // Почвоведение. 2006. № 7. С. 781–786.
19. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
20. *Ковалев И.В., Ковалева Н.О.* Пул лигниновых фенолов в почвах лесных экосистем // Лесоведение. 2016. № 2. С. 148–160.
21. *Ковалева Н.О., Ковалев И.В.* Лигниновые фенолы в почвах как биомаркеры палеорастительности // Почвоведение. 2015. № 9. С. 1073–1086. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15090063>
22. *Кузнецов О.Л.* Болотные экосистемы карельской части зеленого пояса Фенноскандии // Тр. Карельского научного центра Российской академии наук. 2014. № 6. С. 77–88.
23. *Кутенков С.А., Стойкина Н.В.* Реликтовые торфяники островов Белого моря // Тр. Карельского научного центра Российской академии наук. 2010. № 1. С. 52–56.
24. *Лиштан И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А.* Физика и химия торфа М.: Недра, 1989. 304 с.
25. *Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Василевич Р.С.* Молекулярный состав гумусовых веществ тундровых почв (¹³C-ЯМР-спектроскопия) // Почвоведение.

2014. № 5. С. 546–552.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X14010079>
26. Максимова Л.Н., Оспенников Е.Н. Эволюция болотных систем и мерзлотных условий большеземельской тундры в голоцене // Криосфера Земли. 2012. Т. XVI. № 3. С. 53–61.
27. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
28. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
29. Пастухов А.В., Кноблаух К., Яковлева Е.В., Каверин Д.А. Маркеры трансформации органического вещества в мерзлотных бугристых болотах на европейском Северо-Востоке // Почвоведение. 2018. № 1. С. 48–61.
<https://doi.org/10.7868/S0032180X17010051>
30. Феофилова Е.П., Мысякина И.С. Лигнин: химическое строение, биодegradация, практическое использование (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2016. Т. 52. № 6. С. 559–569.
<https://doi.org/10.7868/S0555109916060052>
31. Чичагова О.А. Радиоуглеродное датирование гумуса почв. Метод и его применение в почвоведении и палеогеографии. М: Наука, 1985. 158 с.
32. Amelung W., Bossio D., de Vries W., Kögel-Knabner I., Lehmann J., Amundson R., Bol R., Collins C., Lal R., Leifeld J., Minasny B., Pan G., Paustian K., Rumpel C., Sanderman J., van Groenigen J.W., Mooney S., van Wessamael B., Wander M., Chabbi A. Towards a global-scale soil climate mitigation strategy // Nature Communications. 2020. V. 11. Art. № 5427.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-18887-7>
33. Buckeridge K.M., Mason K.E., McNamara N.P., Ostle N., Puissant J., Goodall T., Griffiths R.I., Stott A.W., Whitaker J. Environmental and microbial controls on microbial necromass recycling, an important precursor for soil carbon stabilization // Communications Earth and Environment. 2020. V. 1. Art. № 36.
<https://doi.org/10.1038/s43247-020-00031-4>
34. Dergacheva M., Fedeneva I., Bazhina N., Nekrasova O., Zenin V. Shestakovo site of Western Siberia (Russia): Pedogenic features, humic substances and paleoenvironment reconstructions for last 20–25 ka // Quaternary International. 2016. V. 420. P. 199–207.
35. 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.
36. Fong S.S., Murtedza M. Chemical characterization of humic substances occurring in the peats of Sarawak, Malaysia // Organic Geochemistry. 2007. V. 38. № 6. P. 967–976.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.12.010>
37. Gabov D., Yakovleva E., Vasilevich R. Vertical distribution of PAHs during the evolution of permafrost peatlands of the European arctic zone // Applied Geochemistry. 2020. V. 123. P. 104790.
38. Gondar D., Lopez R., Fiol S., Antelo J.M., Arce F. Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of fan ombrotrophic peat bog // Geoderma. 2005. V. 126. № 3. P. 367–374.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.10.006>
39. Iavid E.I., Kondakova V.N., Polyakov V.I., Abakumov E.V. Diversity and main properties of soils of the Gronfjord area (Svalbard archipelago) // Czech Polar Reports. 2018. V. 8. № 1. P. 43–59.
<https://doi.org/10.5817/CPR2018-1-4>
40. Klavins M., Purmalis O. Properties and structure of raised bog peat humic acids // J. Molecular Structure. 2013. V. 1050. P. 103–113.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.021>
41. Krumins J., Klavins M., Krukovskis R. Characterisation of humic acids in fen peat // International Journal of Agricultural Resources, Governance and Ecology. 2020. V. 16. № 1. Art. no 74.
<https://doi.org/10.1504/IJARGE.2020.107066>
42. Lodygin E., Beznosikov V., Abakumov E. Humic substances elemental composition of selected taiga and tundra soils from Russian European North-East // Polish Polar Research. 2017. V. 38. № 2. P. 125–147.
<https://doi.org/10.1515/popore-2017-0007>
43. Polyakov V., Zazovskaya E., Abakumov E. Molecular composition of humic substances isolated from selected soils and cryconite of the Gronfjorden area, Spitsbergen // Polish Polar Research. 2019. V. 40. № 2. P. 105–120.
<https://doi.org/10.24425/ppr.2019.128369>
44. Purmalis O., Klavins M. Formation and changes of humic acid properties during peat humification process within ombrotrophic bogs // Open J. Soil Science. 2012. V. 2. P. 100–110.
<https://doi.org/10.4236/ojss.2012.22015>
45. Ricca G., Severini F. Structural investigations of humic substances by IR-FT, ¹³C-NMR spectroscopy and comparison with a maleic oligomer of known structure // Geoderma. 1993. V. 58. № 3–4. P. 233–244.
46. Routh J., Hugelius G., Kuhry 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.
47. Sartakov M.P., Komissarov I.D., Shundrin L.A. The peat humic acids electronic paramagnetism research for Ob-Irtysh flood plains // Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 2015. V. 6. № 5. P. 1685–1692.
48. Sartakov M.P., Novikov A.A., Chukhareva N.V. Study of humic acids in various types and kinds of peats at Khantymansi autonomous area – Ygra by NMR ¹³C spectroscopy // Int. J. Pharm. Technol. 2016. V. 8. № 2. P. 14204–14213.
49. Sire J., Klavins M. Influence of the humification process on the properties of peat humic acids // Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B. 2010. V. 64. № 3. P. 167–173.
<https://doi.org/10.2478/v10046-010-0029-2>
50. Stepanova V.A., Pokrovsky O.S., Viers J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K. Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape, latitude position and permafrost coverage // Appl. Geochem. 2015. V. 53. P. 53–70.

51. *Swift R.S.* Methods of soil analysis // Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. WI: Soil Sci. Soc. Am. Madison, 1996. P. 1018–1020.
52. *Vasilevich R., Lodygin E., Beznosikov V., Abakumov E.* Molecular composition of raw peat and humic substances from permafrost peat soils of European North-east Russia as climate change markers // Science of the Total Environment. 2018. V. 615. P. 1229–1238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.053>
53. *Vasilevich R.S., Lodygin E.D.* Transformation of high molecular weight organic compounds in Arctic peatlands under climate change // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. V. 862. Art. no 012032. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/862/1/012032>
54. *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.
55. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. Rome: FAO, 2015. 203 p.
56. *Zimov S.A., Schuur E.A.G., Chapin F.S.* Permafrost and the global carbon budget // Science. 2006. V. 312. P. 1612–1613.

Evolution of Organic Matter in Hilly Bogs of the Barents Sea Coast in a Changing Climate

R. S. Vasilevich^{1, *}, O. L. Kuznetsov², E. D. Lodygin¹, E. P. Zazovskaya³, and A. N. Panyukov¹

¹ *Institute of Biology, Komi Science Centre, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
28 Kommunisticheskaya st., Syktyvkar, 167982 Russia*

² *Institute of Biology, Karelian Science Centre, Russian Academy of Sciences, 11 Pushkinskaya st., Petrozavodsk, 185910 Russia*

³ *Institute of Geography, Russian Academy of Sciences, 29/4 Staromonetny lane., Moscow, 119017 Russia*

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

Abstract—The influence of macroparameters (botanical composition, degree of decomposition and radio-carbon age of peat) on the molecular composition and structure of humic acids (HAs) in hilly bogs of the Barents Sea coast was revealed using modern physicochemical methods of analysis (¹³C NMR spectroscopy and gas chromatography). Predictive scenarios for the evolution of organic matter in arctic hilly peatlands are proposed, and indicators of their response to climate change are substantiated. The molar ratios x (H) : x (C) reflect the degree of condensation of HA molecules during the Holocene, as well as a significant transformation of HAs in peat deposits of the seasonally thawed layer as a result of the current climate warming trend. The calculated indicators of the degree of oxidation reflect the dynamics of the hydrological regime of the bog. It has been shown that, as a result of the stabilization of soil organic matter, the contribution of aromatic and a decrease in paraffin and carbohydrate fragments in HAs occurs. In the composition of the latter, a redistribution of the proportion of pentoses and hexoses occurs due to a change in plant communities and a decrease in the contribution of long-chain aliphatic paraffin structures.

Keywords: Arctic, permafrost bogs, climate change, paleo vegetation, humic acids