

УДК 631.436

DOI: 10.15372/KhUR20150503

Элементный состав гуминовых кислот сапропелей Среднего Приобья и юга Обь-Иртышского бассейна Западной Сибири

М. П. САРТАКОВ, Н. В. ШПЫНОВА, Ю. М. ДЕРЯБИНА, И. Д. КОМИССАРОВ

Югорский государственный университет,

ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийский АО – Югра, Ханты-Мансийск 628012 (Россия)

E-mail: mpsmps@bk.ru

(Поступила 18.05.15; после доработки 10.07.15)

Аннотация

Впервые исследован элементный состав гуминовых кислот (ГК) сапропелей озер Среднего Приобья и юга Обь-Иртышского бассейна Западной Сибири, сформированных в различных гидротермических и экологических условиях. Выявлены специфические особенности их элементного состава (содержание элементов, атомные отношения, степень окисленности), указывающие на соотношение ароматической и алифатической частей, а также на условия, в которых протекает процесс гумификации. Содержание азота в ГК сапропелей Новосибирской области почти в два раза выше по сравнению с ГК сапропелей Ханты-Мансийского АО. Установлено, что для ГК сапропелей южной части Западной Сибири отношения Н/С изменяются в пределах 0.83–1.19, а для ГК территории Среднего Приобья – от 0.87 до 1.24. Это свидетельствует о меньшей степени бензоидности α и “зрелости” макромолекул таежного региона. По степени окисленности ω ГК сапропелей имеют восстановленную форму и отрицательную величину ω , за исключением ГК сапропелей некоторых озер Среднего Приобья, для которых установлены окисленные формы и положительные значения ω . Результаты работы могут быть использованы при крупномасштабной оценке месторождений сапропелей, служить источником информации для получения гуминовых препаратов. Исследования необходимы для создания технологий производства новых видов продукции для сельского хозяйства, медицины и техники.

Ключевые слова: гуминовые кислоты сапропелей, элементный состав, сапропели, гумификация, Западная Сибирь, Среднее Приобье

ВВЕДЕНИЕ

Гумификация отмерших растительных, животных организмов и их метаболитов – глобальный природный процесс планетарного масштаба. Гуминовые вещества входят в состав органического вещества почв, торфов, ископаемых углей, некоторых сланцев и сапропелей. Они образуются в результате сложных биохимических преобразований органической массы и являются фактором его “консервации”, предохраняя в известной мере от тотальной минерализации.

Озера юга Обь-Иртышского бассейна отличаются своеобразием химического состава вод, обусловленным интенсивным накоплением солей, в особенности натрия, что определяет повышенную жесткость воды. В зоопланктоне по биомассе преобладают рачки *Cladocera* (ветвистоусые рачки) [1]. На территории Среднего Приобья эти процессы выражены слабее: содержание хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов кальция и магния значительно меньше, вода мягкая, в зоопланктоне преобладают рачки *Copepoda* (веслоногие рачки). Водная растительность пред-

ставлена жесткими и мягкими растениями, но преобладает болотная растительность [2].

Химический состав ГК характеризует специфику образования сапропелей регионов, отражая особенности исходного органического материала и условий, в которых протекает процесс.

Хотя прикладное значение этих исследований в полной мере еще не используется геохимиками и агрохимиками, их перспективность не вызывает сомнений.

Цель работы – изучение элементного состава ГК, выделенных из различных типов озер на территории Верхнего и Среднего Приобья Западной Сибири.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В Новосибирской области образцы отбирались на озерах Куйбышевского и Барабинского районов, а в Ханты-Мансийском округе – на территории Кондинского района. Отбор осуществлялся с наиболее биологически активных поверхностных слоев донных отложений (0–20 см) с помощью пробоотборника в трехкратной повторности по диагонали озера.

Гуминовые кислоты извлекали по ранее описанной методике [3]. Определение углерода, водорода, азота и зольность осуществляли с использованием элементного анализатора фирмы EuroVector mod.EA3000 в НИОХ СО РАН (Новосибирск). Содержание кислорода рассчитывали по разности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам проведенного элементного анализа выявлены некоторые особенности гуминовых веществ различных сапропелей и их строения (табл. 1).

Низкая зольность, не характерная для сапропелей, достигнута благодаря обработке ГК на последнем этапе их выделения галогеноводородными кислотами HCl и HF на водяной бане.

Видно, что ГК сапропелей Новосибирской области содержат значительно больше азота. Оценить содержание кислорода в ГК различных сапропелей проблематично, так как он определялся в элементном анализе по разности, т. е. по сути определялась сумма (O + S).

ТАБЛИЦА 1

Данные элементного состава гуминовых кислот сапропелей

Озера	Элементный состав, %				Зола, %	Атомные отношения			C _{ал}	α, %	Элементный состав, ат. %				ω
	C	H	N	O		H/C	O/C	C/N			C	H	N	O	
<i>Ханты-Мансийский АО</i>															
Медвежье	59.09	5.47	1.20	34.24	1.10	1.10	0.43	57	0.67	33	39	43	1	17	-0.23
Сатыгинский туман	49.45	5.16	2.93	42.46	13.93	1.24	0.64	20	0.73	27	34	42	2	22	+0.06
Среднесатыгинский туман	55.98	4.51	1.63	37.88	1.18	0.96	0.51	40	0.67	33	40	39	1	20	+0.03
Пякуто	58.83	4.58	2.40	34.19	3.24	0.93	0.44	29	0.64	36	42	39	1	18	-0.07
Щучье	58.51	4.29	3.15	34.05	0.00	0.87	0.44	22	0.63	37	42	37	2	19	+0.02
Турсунтский туман	56.55	5.09	4.21	34.15	2.24	1.07	0.45	16	0.67	33	39	41	2	17	-0.18
Когалымлор	58.32	5.06	2.08	34.54	2.11	1.03	0.44	33	0.66	34	40	41	1	18	-0.13
Бол. Щучье	54.82	5.00	3.39	36.79	11.76	1.09	0.50	19	0.68	32	38	41	2	19	-0.08
<i>Новосибирская обл.</i>															
Российское	55.00	4.96	4.90	35.14	3.29	1.07	0.48	13	0.68	32	38	41	3	18	-0.13
Сибирское	58.35	4.35	3.94	33.36	2.35	0.89	0.43	13	0.63	37	42	37	2	18	-0.02
Заречное	54.91	5.13	4.47	35.49	0.91	1.11	0.49	14	0.69	31	37	42	3	18	-0.16
Бол. Кайлы	59.51	4.16	5.22	31.11	1.77	0.83	0.39	13	0.61	39	44	36	3	17	-0.05
Песчаное	55.11	5.52	4.36	35.01	1.78	1.19	0.48	15	0.70	30	37	44	3	17	-0.27

Примечание. α – степень бензойности, ω – степень окисленности.

Для большей информативности результатов удобнее использовать не процентное выражение состава ГК, а атомные отношения элементов.

Атомные отношения Н/С, О/С, N/С отражают количество атомов водорода, кислорода и азота, приходящееся в молекуле (частице) гумусовых веществ на один атом углерода. Чем они меньше, тем значительнее роль атомов углерода в построении молекулярной структуры [4]. Повышение атомных отношений указывает на возрастание доли алифатических фрагментов и снижение доли ароматики в молекулах гуминовых веществ. По соотношениям Н/С, О/С, N/С судили об относительной разветвленности боковых цепей и роли азотсодержащих соединений в образовании гумусовых веществ.

Для сравнения органического вещества автохтонного и аллохтонного происхождения используется отношение С/N, а не N/С (см. табл. 1) [5]. Выявлено, что для ГК сапропелей Новосибирской области преобладают автохтонные процессы, где С/N изменяется от 13 до 15, в отличие от ГК озер Ханты-Мансийского ОА, для которых С/N = 16–57. Это свидетельствует о преобладании аллохтонных процессов, возможно, обусловленных влиянием нефтедобывающих производств. Состав ГК в

значительной степени обусловлен типом антропогенной нагрузки [6].

Для условной оценки ароматических и алифатических составляющих целесообразно использовать степень бензоидности α [6]:

$$\alpha = C_{\text{бенз}} / (C_{\text{бенз}} + C_{\text{алиф}}) \text{ или } \alpha = C_{\text{бенз}} / C_{\text{общ}} \cdot 100 \%$$

где $C_{\text{алиф}}$ – содержание углерода алифатических фрагментов; $C_{\text{бенз}}$ – содержание углерода бензоидных фрагментов в ГК; $C_{\text{общ}} = C_{\text{алиф}} + C_{\text{бенз}}$.

При этом учитывалось, что отношение Н/С ароматической части $H/C_{\text{ар}} = 0,33$, а коэффициент учета кислородной функции $K = 0,67$ [7]. Степень бензоидности исследованных ГК α изменяется от 27 до 39 %.

$$(H/C)_{\text{алиф}} = (H/C)_{\text{ГК}} + 2(O/C)_{\text{ГК}} \cdot K - (H/C)_{\text{аром}}$$

$$C_{\text{алиф}} = (H/C)_{\text{алиф}} / ((H/C)_{\text{алиф}} + (H/C)_{\text{аром}})$$

О специфике гумификации в различных условиях можно судить по степени окисленности ω [7], характеризующей условия и характер осадконакопления. Согласно этим данным, ГК сапропелей имеют в основном восстановленную форму и отрицательную величину ω , за исключением двух образцов сапропелей ХМАО-Югры (см. табл. 1).

Состав ГК можно определить с помощью простейших формул, которые, хотя и условны из-за сложного фракционного состава ана-

ТАБЛИЦА 2

Атомные доли и эмпирические формулы ГК сапропелей

Озера	Атомная доля, %				Эмпирическая формула
	С	Н	N	O	
<i>Ханты-Мансийский АО</i>					
Медвежье	4.92	5.42	0.09	2.14	$C_{164}H_{181}N_3O_{71}$
Сатыгинский туман	4.12	5.11	0.21	2.65	$C_{59}H_{73}N_3O_{38}$
Среднесатыгинский туман	4.66	4.47	0.12	2.37	$C_{116}H_{112}N_3O_{59}$
Пякуто	4.90	4.53	0.17	2.14	$C_{86}H_{80}N_3O_{38}$
Щучье	4.87	4.25	0.22	2.13	$C_{66}H_{58}N_3O_{29}$
Турсунтский туман	4.71	5.04	0.30	2.13	$C_{47}H_{50}N_3O_{21}$
Когальмлор	4.86	5.01	0.15	2.16	$C_{97}H_{100}N_3O_{43}$
Бол. Щучье	4.56	4.95	0.24	2.30	$C_{57}H_{62}N_3O_{29}$
<i>Новосибирская обл.</i>					
Российское	4.58	4.90	0.35	2.20	$C_{39}H_{42}N_3O_{19}$
Сибирское	4.86	4.31	0.28	2.09	$C_{52}H_{46}N_3O_{22}$
Заречное	4.57	5.08	0.32	2.22	$C_{43}H_{48}N_3O_{21}$
Бол. Кайлы	4.96	4.12	0.37	1.94	$C_{40}H_{33}N_3O_{16}$
Песчаное	4.59	5.47	0.31	2.19	$C_{44}H_{53}N_3O_{21}$

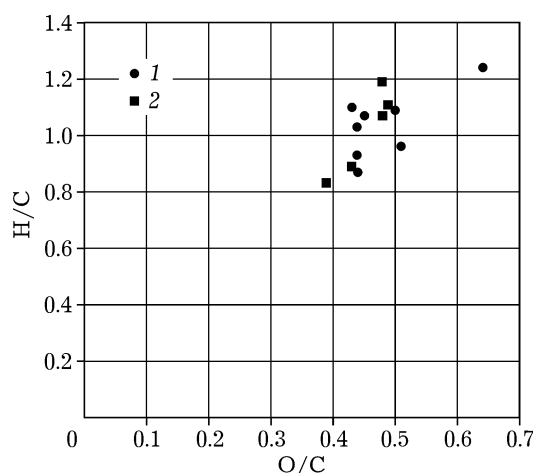


Рис. 1. ГК сапропелей ХМАО – Югры (1) и НСО (2).

лизируемых образцов, но позволяют судить о характере распределения отдельных атомов по функциональным группам (табл. 2) [8]. В то же время они показывают только минимальное количество атомов, входящих в молекулу вещества, и непригодны для расчета молекулярной массы гумусовых веществ. Для этого необходимо независимое определение молекулярной массы.

Важным показателем по Ван-Кревелену является атомное отношение H/C , которое характеризует класс углеводов. Для ГК оно примерно равно 1.0, что формально указывает на преобладание ароматических структур [8].

По величине атомных отношений можно определить механизмы трансформации растительных остатков и отдельных групп гумусовых веществ. На рис. 1 приведены результаты анализа элементного состава ГК изученных сапропелей.

Видно, что в обоих случаях преобладают ГК с атомными отношениями $H/C > 1$ – три образца из пяти сапропелей Новосибирской области и четыре образца из семи Ханты-Мансийского АО.

Точная интерпретация состава ГК методом графостатистического анализа затруднительна

из-за отсутствия полных сведений о кислородных функциях в молекуле и числе углеродных атомов в расчете на одну молекулу [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Элементный состав ГК сапропелей Новосибирской области и Ханты-Мансийского АО соответствует условиям осадконакопления и зависит от типологии исходных озер, формирующихся в различных климатических условиях. Отношения H/C для исследованных ГК колеблются от 0.83 до 1.24. Минимальной “зрелостью” характеризуются ГК Среднего Приобья (0.87–1.24), а максимальной – Верхнего Приобья (0.83–1.19). Кроме того, в ГК озер Новосибирской области содержится значительно больше азота (3.94–5.22 %) по сравнению с северным регионом (1.20–4.21 %), что свидетельствует о преобладании автохтонных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (договор № НК 15-44-00090\15 от 28.04.15 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Морузи И. В., Пищенко Е. В., Осинцева Л. А. // Вестн. Новосиб. гос. аграр. ун-та. 2012. Т. 2, № 23–2. С. 42–45.
- 2 Лезин В. А., Тюлькова Л. А. Озера Среднего Приобья (комплексная характеристика). Тюмень: Изд. ТюмГУ, 1994. 108 с.
- 3 Комиссаров И. Д., Логинов Л. Ф. // Науч. тр. Тюм. СХИ. 1971. Т. 14. 266 с.
- 4 Сартаков М. П. // Аграрный вестн. Урала. 2008. № 2. С. 84–84.
- 5 Волкова С. С. Физико-химические особенности формирования состава органического вещества и карбонатной системы в малых озерах Западной Сибири: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2015. 19 с.
- 6 Горбов С. Н., Безуглова О. С. // Почвоведение. 2013. № 11. С. 1316.
- 7 Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1981. 272 с.
- 8 Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
- 9 Сартаков М. П., Тихова В. Д. // Вестн. Краснояр. гос. аграр. ун-та. 2009. № 6. С. 76–80.