

Л. И. Инишева, Н. В. Юдина, И. В. Соколова

ДИНАМИКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДАХ ОЛИГОТРОФНОГО БОЛОТА

Содержание углерода в болотных водах изменяется от 53 до 92,5 мг/л с экстремальными значениями 27,8–145 мг/л. С целью определения выноса углерода разработана математическая модель выноса веществ с поверхности водосборного бассейна. Расчеты показывают, что среднеемноголетний вынос углерода с заболоченного водосбора в разные годы составляет 4,3–12,8 г/м² в год, в том числе в форме гуминовых и фульвокислот, вынос которых достигает в отдельные месяцы вегетационных периодов 98 % от общего выноса углерода.

Ключевые слова: углерод, торфяные болота, ландшафтный профиль, динамика, гуминовые вещества, химический состав, болотные воды, баланс, вынос, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Уже прошло 20 лет с начала действия Киотского протокола, а состоявшаяся 16-я Конференция Сторон Рамочной конвенции ООН об изменении климата, завершившая работу 10 декабря 2010 г. в г. Канкун (Мексика) с участием представителей 194 государств, не смогла принять каких-либо решений о заключении преемника Киотского протокола. С января 2013 г. намечается новый этап в работе над Киотским протоколом, возникнут новые обязательства, новая ратификация. Это свидетельствует о том, что за прошедший период получены не все ответы на возникшие в связи с изменением климата вопросы. Совершенно очевидно, что уже сейчас необходимы надежные оценки как антропогенных, так и естественных стоков и источников углерода в экосистемах биосферы.

Болотам принадлежит ведущая роль в круговороте углерода. Баланс углерода в болотных экосистемах определяется двумя основными процессами: накоплением углерода в процессе фотосинтеза и выделением CO₂ и CH₄ при гетеротрофном дыхании и разложении органического вещества (торфогенез). В результате в торфяной залежи, имеющей мощность до 15 м, формируется особый состав болотных вод с высоким содержанием гуминовых и фульвовых кислот и определяется третья составляющая баланса углерода – вынос подвижных соединений углерода с поверхностным и подземным стоком. Обладая высокой подвижностью, гуминовые вещества болот мигрируют, участвуя в круговороте углерода биосферы. Особо важная роль в формировании гидрохимического состава болотных вод принадлежит водорастворимым гуминовым кислотам (ГК), особенно фракциям фульвокислот (ФК). Из ГК наиболее подвижны ФК, что связано с более высоким вкладом в их структуру карбоксильных групп и фенольных оксигрупп, а также меньшей молекулярной массой мономеров и ассоциатов ФК. Поэтому содержание ФК в болотных водах почти на порядок превышает содержание ГК [1]. Гидрохимический аспект формирования углеродного баланса болот практически не исследован.

Целью многолетних исследований было изучение динамики формирования углеродной составляющей болотных вод.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве модельного объекта для исследований был принят ландшафтный профиль с олиготрофно сопряженными болотными системами на острогах Васюганского болота.

При образовании олиготрофного болотного массива на начальном этапе преобладала эвтрофная стадия, которая сменилась олиготрофной стадией развития. Торфяная залежь осоково-сфагновой топи из пункта наблюдения 5 (п. 5) образовалась при зарастании папоротником мелководного озера. Далее на папоротнике формировались эвтрофные топяные биогеоценозы (БГЦ) с господством осок. Смена эвтрофной стадии происходила по мере накопления торфа и изменения водно-минерального режима болот. В переходную стадию произошло формирование сосново-кустарничково-сфагнового БГЦ с маломощной прослойкой переходного торфа. При переходе к олиготрофной стадии произошла смена растительности с сосново-кустарничково-сфагновой на осоково-сфагновую с преобладанием мха, что привело к формированию торфяной залежи олиготрофного типа (пп. 3 и 5). Осоковая топь представляет собой ложбинообразное понижение на склоне водораздельного массива, по которому осуществляется сброс избыточных поверхностных, почвенно-болотных вод.

Дальнейшее наступление болотного массива на сушу привело к формированию торфяной залежи низкого рьяма (п. 2, п. 4). На ландшафтном профиле все процессы взаимодействия водных масс с продуктами жизнедеятельности БГЦ в какой-то мере можно рассматривать как особую региональную термодинамическую систему (солнечно-бассейновая единица [2]), в которой главенствующую регулирующую роль играет живое вещество. Рассматриваемый сопряженный ряд БГЦ олиготрофного болота позволяет исследовать геохимические закономерности распределения органического веществ-

ва (ОВ), начиная с автономной части (п. 5) через транзитную (п. 3) до его трансаккумулятивной части (п. 2), выполняющей роль геохимического барьера.

На протяжении всего вегетационного периода велись наблюдения за стоком р. Ключ на оборудованном гидрометрическом посту [3]. На каждом БГЦ ландшафтного профиля изучались уровни бо-лотных вод (УБВ) каждую декаду месяца.

В каждом пункте профиля были проведены исследования состава органического вещества торфов в торфяных залежах. Групповой состав торфов исследовали по методу Инсторфа. Качественная и количественная характеристика гуминовых кислот (ГК) торфов была проведена на основании данных ИК-спектроскопии. ИК-спектры ГК записывали на ИК-фурье-спектрометре Vector-22 фирмы Bruker (Германия) в таблетках с KBr в соотношении 1 : 300 соответственно во всем интервале значений частоты от 400 до 4 000 см⁻¹. Качественная и количественная характеристика функциональных групп и фрагментного состава ГК дана на основании ИК, ЯМР ¹³C спектроскопии. Молекулярно-массовое распределение ГК торфов было получено с помощью гель-хроматографического разделения на сефадексе G-75 с использованием 0,1 н NaOH в качестве растворителя и элюирующего агента. Оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре SPEKOL-21 при длине волны 465 нм.

Болотную воду на анализ отбирали в колодцах каждого БГЦ (п. 2–5) и в р. Бакчар. Макрокомпоненты анализировались по общепринятым методикам [4], гуминовые и фульвокислоты – по [5]. Статистическая обработка экспериментальных данных была выполнена с помощью программы KOR_KOT.EXE на языке программирования FORTRAN.

Вынос углерода с заболоченного водораздела со стоком болотной реки со всей водосборной площади рассчитывался по суточным интервалам. По значениям концентраций соответствующих элементов и среднесуточному расходу воды определялся вынос углерода как произведение его концентрации на расход воды. Вынос за более продолжительные интервалы времени определялся суммированием его суточных значений.

ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа группового состава органического вещества торфов в пунктах ландшафтного профиля (ЛП) следует, что процесс гумификации в торфяных болотах усиливается с глубиной залегания. С повышением степени разложения торфов возрастает содержание биохимически устойчивых компонентов: ГК и трудногидролизующихся (ТГ) веществ, так как при распаде органического вещества растений-торфообразователей неустойчивые соединения преимущественно минерализуются. В

транзитной и трансаккумулятивной частях ЛП в торфяном слое до 100 см отмечается увеличение легкогидролизующихся (ЛГ) и ТГ веществ.

Вместе с тем увеличение этих фракций отмечается ближе к зоне разгрузки вод (п. 2 – геохимический барьер профиля), что свидетельствует о миграции веществ в целом по ЛП.

Содержание водорастворимых компонентов органического вещества торфов в верхнем слое ЛП варьируется в пределах 0,1–1,6 % мас. с наибольшим содержанием в трансаккумулятивной части профиля, что подтверждает наличие процесса латерального сноса веществ.

Условия преобразования отражаются на величинах Н/С, О/С в органическом веществе торфов (табл. 1). Так, например, по характеру молекулярно-массового распределения в ГК исследованные торфа можно разделить на две основные группы.

Таблица 1
Атомные отношения в гуминовых кислотах торфов ландшафтного профиля

Глубина залежи, см	Вид, тип торфа	Н/С	О/С	С/Н
Автономная часть – пункт 5				
0–50	Сфагново-мочажинный, верховой	1,17	0,43	29,6
100–150	Осоково-сфагновый, переходный	0,97	0,44	45,7
200–250	Травяной, низинный	0,99	0,47	25,6
250–270	Папоротниковый, низинный	0,94	0,49	27,4
Транзитная часть – пункт 3				
0–50	Фускум, верховой	1,39	0,47	31,2
75–100	Медиум, верховой	1,10	0,43	36,2
150–200	Сосново-пушицевый, переходный	0,97	0,43	36,4
250–300	Травяной, низинный	1,12	0,45	35,5
Трансаккумулятивная часть – пункт 2				
0–25	Сосново-пушицевый, переходный	1,02	0,45	48,9
75–100	Древесно-пушицевый, низинный	0,97	0,45	26,9

К первой группе относятся ГК древесно-травяного и травяного видов торфа. Для них характерно преобладание низкомолекулярной фракции. Соотношение низко- и высокомолекулярной фракций составляет примерно 3 : 1. Ко второй группе относятся ГК мохового и травяно-мохового видов торфов. Учитывая же, что торфяные залежи олиготрофных болот биохимически активны по всему профилю, можно ожидать вынос гуминовых веществ с широким диапазоном свойств.

Итак, генетические свойства торфов и конкретно состав их органического вещества свидетельствуют о геохимическом сопряжении свойств торфяных залежей ЛП.

Рассмотрим влияние свойств торфов, слагающих торфяную залежь, на формирование гидрохимического стока на заболоченном водоразделе.

Генезис болотных вод определяет пониженное содержание в воде средних значений ионов Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , но несколько повышенное – $\text{Fe}_{\text{общ}}$, NH_4^+ и появление промежуточного продукта восстановления нитратов $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$, который может присутствовать только в восстановительных условиях. В табл. 2 приведены некоторые характеристики болотных вод.

Болотные воды характеризуются низким содержанием щелочноземельных элементов кальция и магния (в р. Бакчар кальция содержится в среднемноголетнем значении 40,8 мг/л, в болотных водах не выше 6,2 при экстремальном значении 11,2 мг/л). Это отражается и на реакции среды вод. Кислая реакция болотных вод и нейтральная или слабощелочная – в реке. Если проанализировать содержание макроэлементов по ЛП, то выясняется определенная закономерность (табл. 2). В болотных водах высокого рьяма (пп. 2 и 4) в среднемноголетнем цикле за вегетационный период отмечаются самые высокие концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, SO_4^{2-} . Но их содержание в болотных водах ЛП увеличивается в сторону зоны разгрузки вод (пп. 2 и 4), что свидетельствует о миграции веществ в сторону трансаккумулятивного ландшафта. Эта территория ЛП служит геохимическим барьером для мигрирующих потоков с повышенных частей ландшафтов, в том числе и с открытой топи (автономная часть профиля).

Содержание органических веществ в болотных водах значительно выше, что связано с преобразованием органического вещества в торфяных зале-

жах. Торфяная залежь практически весь вегетационный период находится в подтопленном состоянии, что определяет изменение химического состава мигрирующих атмосферных и грунтовых вод вследствие поступления подвижных минеральных и органических веществ из торфяной залежи, прошедших стадию биохимических превращений (табл. 2). Именно поэтому в аккумулятивной позиции ЛП отмечается повышенное содержание водорастворимого углерода, а также гуминовых веществ.

Содержание ГК в многолетнем цикле и в среднем изменяется от 6,7 до 14,4 мг/л, при экстремальных значениях 2,0–62,9 мг/л (в реке соответственно 6,4 и экстремумы 1,9–15,8 мг/л) (см. табл. 2). По фульвовым кислотам среднее содержание достигает пределов 49,2–75,1 мг/л при экстремальных значениях 20,5–124,7 мг/л (в реке соответственно 42,3 при экстремумах 19,8–73,5 мг/л). Распределение углеродсодержащих веществ по территории ЛП аналогично выше рассмотренному макроэлементному составу болотных вод.

Общее содержание углерода в болотных водах, включая углерод гуминовых кислот и фульвокислот, изменяется в среднемноголетнем режиме от 56,8 до 123,0 мг/л с пределами 31,8–145,6 мг/л. Это может быть объяснено миграцией ГК с подвижными катионами в условиях кислой среды торфяных залежей ЛП. Например, если содержание железа в ГК автономной части профиля составляет 0,10–0,25 %, то в трансаккумулятивной части его содержание достигает 1,25 %.

Представляет интерес рассмотреть динамику изменения содержания гуминовых кислот в болотных водах на ЛП на протяжении всего вегетационного периода за многолетний период (рис. 1). Главным источником поступления этих веществ в болотные воды, как выше уже отмечалось, являются биохимические процессы в торфяных залежах, из

Таблица 2
Средние и экстремальные значения химических соединений в болотных водах и р. Бакчар за вегетационные периоды по многолетним наблюдениям

Пункт наблюдений	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	SO_4^{2-}	ГК	ФК	$\text{C}_{\text{в/р}}$
5	<u>3,8–4,6</u> 4,0	<u>0,4–5,1</u> 2,1	<u>0,3–6,8</u> 1,3	<u>0,1–0,9</u> 0,4	<u>2,0–9,2</u> 6,1	<u>2,0–12,7</u> 6,7	<u>20,5–86,5</u> 49,2	<u>31,8–80,5</u> 56,8
3	<u>3,6–5,1</u> 4,0	<u>0,3–5,4</u> 2,4	<u>0,2–4,2</u> 1,2	<u>0,1–1,3</u> 0,4	<u>0,2–9,0</u> 4,8	<u>4,1–13,1</u> 8,1	<u>35,2–76,3</u> 56,1	<u>37,1–101,0</u> 68,6
4	<u>4,1–5,1</u> 4,4	<u>0,6–6,0</u> 3,3	<u>0,2–8,4</u> 2,0	<u>0,2–1,7</u> 0,6	<u>0,7–17,3</u> 4,0	<u>2,9–18,4</u> 7,8	<u>26,2–84,0</u> 57,2	<u>36,0–100,8</u> 64,6
2	<u>4,3–5,5</u> 4,7	<u>1,1–11,2</u> 6,2	<u>0,3–8,1</u> 2,4	<u>0,2–2,2</u> 0,8	<u>2,2–11,1</u> 6,3	<u>3,7–33,1</u> 14,4	<u>35,9–124,7</u> 75,1	<u>40,1–145,6</u> 98,4
р. Бакчар	<u>7,1–8,0</u> 7,6	<u>5,1–76,1</u> 39,4	<u>4,1–22,1</u> 10,8	<u>0,0–1,0</u> 0,4	<u>3,0–34,9</u> 14,7	<u>1,9–15,8</u> 6,4	<u>19,8–73,5</u> 42,4	<u>19,4–75,0</u> 45,1

Примечание. $\text{C}_{\text{в/р}}$ – водорастворимый углерод, числитель – экстремальные значения, знаменатель – среднее.

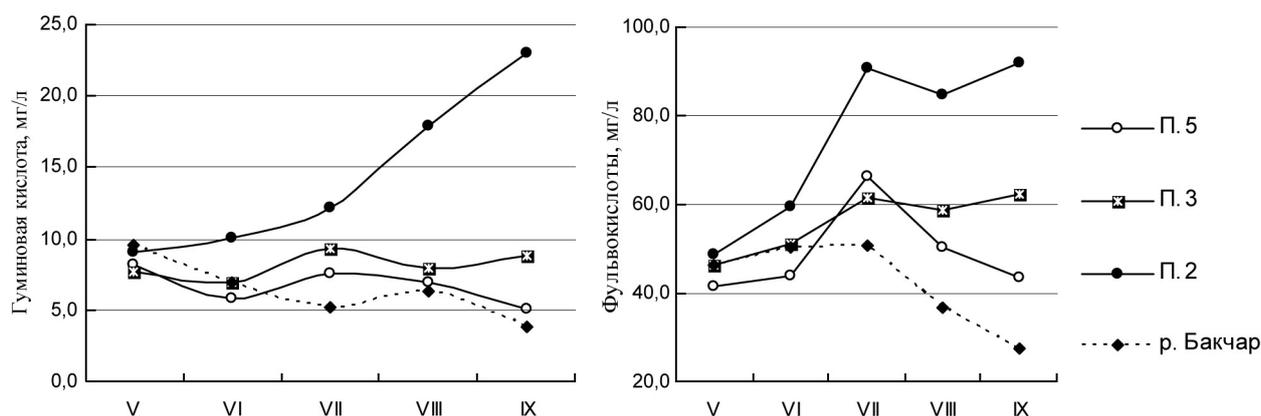


Рис. 1. Динамика гуминовых и фульвовых кислот в болотных водах в многолетнем цикле (средние значения за 4 года), мг/л

которых они вымываются дождевыми и болотными водами. Гуминовые кислоты в болотных водах находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии, соотношения между которыми определяются многими природными факторами. Кроме того, наличие в структуре фульвовых и гуминовых кислот карбоксильных и фенолгидроксильных групп, аминогрупп способствует образованию прочных комплексных соединений гуминовых кислот с металлами (комплексоны).

По содержанию ГК в многолетнем цикле существенно выделяется п. 2 (трансаккумулятивная часть профиля): с мая по сентябрь происходит увеличение содержания в болотных водах ГК и ФК. Подобная же закономерность отмечается и в транзитной части (п. 3), но содержание ГК и ФК характеризуется меньшими значениями. Иная закономерность отмечается в болотных водах автономного ландшафта (п. 5) и р. Бакчар: в количественном значении содержание ГК и ФК меньше и к осени отмечается их снижение. В особенности это проявляется в динамике ФК.

Исследование ИК-спектров и спектральных коэффициентов ГК болотных вод позволило выявить структуру мигрирующих водорастворимых органических веществ в динамике. Установили, что количество гидроксильных, фенольных гидроксильных, карбоксильных групп и ароматических фрагментов повышается в водорастворимых органических веществах в августе, сентябре, что объясняется высокой активностью биохимических процессов в метровом слое системы: торфяная залежь – болотные воды [6].

Рассмотрим изменение качественного состава водорастворимых органических веществ по ЛП. Так, в болотной воде автономной части ЛП соотношение оптических плотностей гидроксильных групп D_{3400}/D_{1460} колеблется от 0,89 до 1,49, фенольных гидроксильных D_{1270}/D_{1460} – 0,78–0,86, карбоксильных групп D_{1720}/D_{1460} – 1,16–1,28 и ароматических фрагментов D_{1620}/D_{1460} – 1,20–1,85. В водорастворимых веществах транзитной и трансаккумулятивной части повышается доля фенольных гидроксильных D_{1270}/D_{1460} до 0,96 и карбоксильных групп D_{1720}/D_{1460} – 1,73 по сравнению с автономной частью профиля, что благоприятствует закреплению здесь мигрирующих соединений. Выше это было подтверждено высоким содержанием в трансаккумулятивной части профиля (п. 2) комплексонов ГК–Fe.

Необходимо также выяснить, каков же вынос углерода с болотными водами на примере рассматриваемого заболоченного водосбора. В болотах только Западной Сибири заключено 1 000 км³ болотной воды, которые образуют сток с высоким содержанием углерода в органической форме, и это не может не оказывать влияние в конечном итоге на химический состав речных вод.

Вынос углерода в виде гуминовых веществ был просчитан по математической модели выноса химических веществ с поверхности водосборного бассейна и их движения по русловой сети [7]. При этом принималось во внимание следующее: вынос химических элементов в период весеннего половодья и дождевых паводков происходит преимущественно с поверхностным стоком воды, который изменяется во времени и по площади водосбора; пространственная неоднородность условий формирования стока учитывается разделением площади водосбора по ландшафтному признаку. При расчетах движения растворенных веществ были введены ряд допущений.

Расчеты показывают, что вынос углерода в форме гуминовых веществ (0,29 мг/м² в год) достигает в отдельные периоды 98 % от общего выноса углерода поверхностным и внутриболотным стоком, при этом наибольшая доля принадлежит углероду фульвовых кислот.

ВЫВОДЫ

Таким образом, Западная Сибирь отличается большой заболоченностью и активным проявлением торфообразовательного процесса, который, безусловно, оказывает влияние на формирование химического состава болотных и речных вод.

Рассматривая условия формирования химического состава болотных, речных вод с заболоченных водосборов, необходимо учитывать сопод-

чиненность ландшафтов в речном бассейне.

Состав болотных вод определяется направленностью и активностью процесса торфогенеза в торфяном профиле. На ландшафтном профиле происходит миграция веществ к зоне разгрузки вод – трансаккумулятивной позиции ЛП (п. 2).

Работа выполнялась при финансовой поддержке грантов РФФИ (12-04-31716-а) и Рособнауки (проект 5.1161.2011).

Список литературы

1. Bolin B., Degens E. T., Duvigneaud P., Kempes // The global carbon cycle: Scope XIII, Chichester etc., Wiley, 1979. P. 1.
2. Казначеев В. П., Яншин Ф. Г. Учение В. И. Вернадского о преобразовании биосферы и экологии человека. М.: Знание, 1986. 75 с.
3. Наставления гидрометеорологическим станциям и постам. Л.: Гидрометеиздат, 1978. Вып. 6. Ч. I. 384 с.
4. Унифицированные методы исследования качества вод. М.: СЭВ, 1983. Т. 2. Ч. I. 195 с.
5. Технический анализ торфа. М.: Недра, 1992. 358 с.
6. Szajdak L. W., Inisheva L. I., Meysner T., Gaca W., Styla K. Activities of Enzymes Participating in Redox Potential in the Two Depths of Tagan Peatland // Vestnik of the tomsk state pedagogical university. № 8. 2011. P. 68–76.
7. Инишева Л. И., Катаев С. Г., Иваницкий А. Е., Дубровская Л. И., Фатеев А. В. Оценка биохимической активности болотных экосистем с использованием кластерно-аналитического метода // Вестн. Том. гос. пед. ун-та. 2009. № 6 (84). С. 112–116.

Инишева Л. И., профессор, член-корреспондент РАСХН.

Томский государственный педагогический университет.

Ул. Киевская, 60, Томск, Россия, 634061.

E-mail: inisheva@mail.ru

Юдина Н. В., кандидат технических наук, старший научный сотрудник, зав. лабораторией.

Институт химии нефти СО РАН.

Пр. Академический, 4, Томск, Россия, 634021.

E-mail: natal@ipc.tsc.ru

Соколова И. В., профессор, доктор физико-математических наук.

Национальный исследовательский Томский государственный университет.

Ул. Ленина, 36, Томск, Россия, 634050.

E-mail: sokolova@phys.tsu.

Материал поступил в редакцию 29.10.2012.

L. I. Inisheva, N. V. Yudina, I. V. Sokolova

THE DYNAMIC OF CARBON ORGANIC MATTERS IN WATERS OF OLIGOTROPHIC MIRE

The contents of carbon in mire waters changes from 53 before 92.5 mg/l with extreme parameters 27.8–145 mg/l. Mathematical model of carrying out materials is designed for surfaces of watershed basin. The calculations show that long-time average carrying out of carbon with watershed basin at different years forms 4.3–12.8 g/(m² year), including carbon in humic and fulvic forms, carrying out of which reaches vegetation period 98 % from the general of carbon carrying out at certain months.

Key words: *carbon, peat moss bogs, geomorphological profile, carrying out, humic material, chemical composition, mire water, balance, stand; bear, modeling.*

Inisheva L. I.

Tomsk State Pedagogical University.

St. Kievskaya, 60, Tomsk, Russia, 634061.

E-mail: inisheva@mail.ru

Yudina N. V.

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

Prospect Akademicheskiiy, Tomsk, Russia, 634021.

E-mail: natal@ipc.tsc.ru

Sokolova I. V.

Tomsk State National University.

Ul. Lenina, 36, Tomsk, Russia, 634050.

E-mail: sokolova@phys.tsu.