

УДК 631.417

**Оптическая плотность и атомные отношения Н/С гумусовых кислот
донных отложений озер Среднего Приобья**

Шпынова Н.В., Сартаков М.П., Осницкий Е.М.

Югорский государственный университет

Аннотация

В работе представлены результаты исследований оптической плотности щелочных растворов гуминовых кислот (ГК) и гиматомелановых кислот (ГМК) характерных для Среднего Приобья донных отложений озер силикатного, органо-силикатного и органического класса и их зависимость от атомных отношений Н/С макромолекул ГК.

Установлено, что результаты спектроскопии УФ и видимой области спектра ГК, зависят от результатов элементного состава. С ростом атомных отношений Н/С, падают значения E_{465} -величин (квазикэффициентов экстинкции), что отображает состав ароматической части макромолекул ГК. ГМК изучались, однако они содержат больше периферических групп, чем ГК и не имеют закономерностей взаимосвязи E_{465} -величин от Н/С, поэтому в статье корреляционные зависимости не приведены. Наибольшее содержание углерода ароматического в ГК установлено для образцов ГК К-6 силикатного класса Кондинской провинции (левый берег Оби) и С-5 органического класса Среднеобской провинции (правый берег Оби). Общая корреляционная зависимость Н/С и E_{465} -величин выше у образцов ГК Кондинской провинции.

Ключевые слова: САПРОПЕЛЬ, ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ГИМАТОМЕЛАНОВЫЕ КИСЛОТЫ, УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ, СРЕДНЕЕ ПРИОБЬЕ

Своеобразные экологические условия формирования донных отложений (сапропелей) на данной территории привели не только к формированию больших запасов, но и оказали влияние на состав органического вещества сапропелей и соответственно на

структуру гумусовых кислот. Поэтому любые материалы, касающиеся состава и свойств гумусовых кислот органических отложений в системе ландшафтов, будут представлять интерес не только для получения сведений об особенностях органического вещества Западной Сибири, но и в контексте функционирования природной системы.

Элементный анализ был выполнен на приборе EuroVector mod.EA3000, УФ-спектры на спектрофотометре Specord UY-YIS (аналитик Дерябина Ю.М. НИОХ СО РАН). Применение совершенных современных инструментальных методов анализа позволило получить сведения об особенностях гумусовых кислот донных отложений Ханты-Мансийского автономного округа - Югры.

Донные отложения были отобраны на двадцати малых озёрах. Десять озёр располагаются на левом берегу реки Обь в Кондинской ландшафтной провинции, другие десять озёр располагаются на правом берегу реки Обь в Среднеобской ландшафтной провинции (рис. 1).



Рис. 1. Малые озёра Кондинской и Среднеобской провинций

Озёра расположены на II-ой надпойменной террасе. Площадь зеркала озёр Кондинской провинции колеблется от 2,2 до 154,7 га, глубина достигает 4,8 метров. Озера Среднеобской провинции имеют площадь зеркала озёр от 3,9 до 120,3 га, глубина достигает 6,1 метров. Питание большинства озёр осуществляется за счет весенних паводков и

атмосферных осадков. Озера расположены среди кедровых, сосновых, березовых лесов и обширных болот. Тип зарастания водоемов смешанный – сочетание сплавин и обширных зарослей. Дно озер покрыто ковром макрофитов.

Отбор проб осуществлялся с наиболее активных поверхностных слоев донных отложений (0–20) см с помощью пробоотборного оборудования в трехкратной повторности по диагонали озера, согласно «Руководству по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений» [1].

Выделение ГК проводили по ранее описанной методике [2]. Выделение гиматомелановых кислот проводили этанолом из гуминовых кислот.

Электронные спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра снимались для выявления особенностей и сравнительной характеристики ГК и ГМК, выделенных из донных отложений.

Брали навески ГК на аналитических весах и переносили их в стакан на 50 мл (4–6 мг на 100 мл раствора). Объем раствора выбирался, основываясь на том, что сильное уменьшение объема приготавливаемого приведет к увеличению ошибки за счет взятия навески. Навески до строго одинаковой массы не доводились, так как ГК подчиняются закону Бугера-Бера и полученные результаты легко привести к одинаковой концентрации.

Навески ГК растворяли в 0,1 н. растворе NaOH, фильтруя раствор по мере растворения. Обработку повторяли до полного растворения навески.

Иногда препараты ГК растворялись медленно и не полностью. В этих случаях стакан с растворяемым препаратом подогревали до 70–80 °С и оставляли на ночь. Если и после этого не было уверенности в полноте растворения, то взвешивали фильтр с остатком, промыв его водой и высушив, массу фильтра при этом определяли по общим правилам.

Кювету подбирали, основываясь на концентрацию и длину волны. Для вычисления отношений $E_{465}:E_{650}$ следует дважды провести съемку спектра с двумя разными кюветами. Если отношения $E_{465}:E_{650}$ колеблются от 3 до 7, при $\lambda = 465$ нм значения оптической плотности оказались равны 0,3, то при длине волны 650 нм они будут всего лишь 0,04–0,1. Это может вызвать большие ошибки измерения. Чтобы избежать их, сначала снимали спектры с кюветой, выбранной для длинны волны равной 465 нм, а затем повторяют съемку для участка спектра 600–700 нм с кюветой, рабочая длина которой больше в 3–5 раз. Затем по спектрам находят оптические плотности D_{465} и D_{650} , а затем находят отношения $E_{465}:E_{650}$, учитывая длины кювет.

Длина волны 465 нм является классической для расшифровки спектров ГК и ГМК. Значения E_{465} легко сравнить с ранее опубликованными [3, 4], поскольку старые фотометры и фотоэлектроколориметры были снабжены светофильтром с максимумом пропускания при 465 нм.

Значения величины E_{465} не являются классическими коэффициентами экстинкции, так как для ГК невозможно определить молярную массу. E_{465} величины – «квазикоэффициенты» экстинкции.

Для расчёта E_{465} величин использовалась формула:

$$E_{465} = \frac{D_{465}V}{ml}$$

где: E_{465} – E-величина при $\lambda=465$ нм, мл·мг⁻¹·см⁻¹;

D_{465} – оптическая плотность при $\lambda=465$ нм;

m – масса навески ГК или ГМК, мг;

V – объем раствора ГК или ГМК, мл;

l – рабочая длина кюветы, см.

Так как в коротковолновой части спектра оптическая плотность ГК быстро уменьшается с длиной волны, то использовать произвольные длины волн нельзя и необходимо точно указывать способ расчета. Рассматриваемые отношения не зависят от концентрации раствора и толщины поглощаемого слоя, поэтому для их расчета достаточно взять значения оптической плотности при необходимых длинах волн.

Результаты исследований

Полученные спектры в УФ видимой части спектра образцов ГК и ГМК имеют характерный пик в УФ области (около 220 нм) с дальнейшим монотонным убыванием в сторону возрастания длины волны. Кривая спектра поглощения в УФ- и видимой области для ГК, извлеченных из донных отложений озера С-1, представлена на рис. 2.

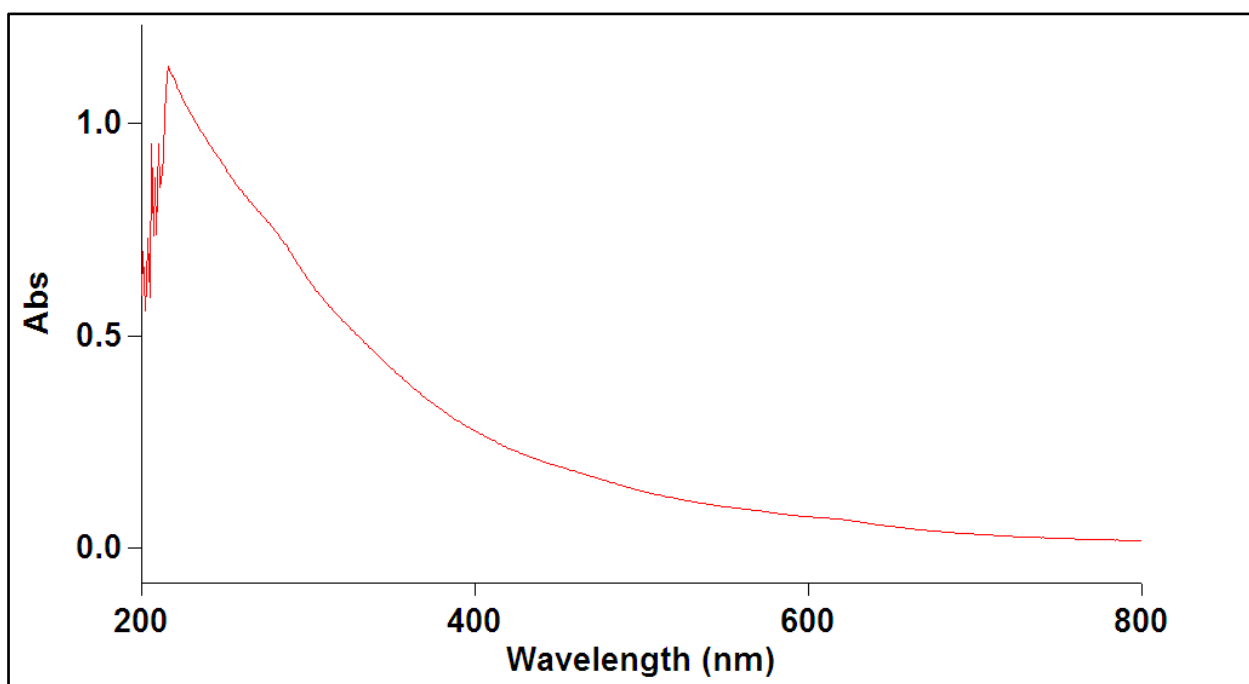


Рис. 2. Спектр ГК образца С-1 в УФ и видимой части спектра

Характер спектров поглощения ГК и ГМК однотипен и соответствует типичным спектрам для всех гумусовых кислот. На всех спектрах в ультрафиолетовой области поглощения наблюдается интенсивное поглощение. Поглощение в данной области связано с тем, что ароматическое ядро представлено сопряжённой конденсированной системой π -электронных оболочек бензольных колец. Данные, полученные в этой области, не считаются особо информативными в связи с тем, что характеристичность спектральных кривых и интенсивность поглощения в области УФ сильно зависит от влияния различных эколого-геохимических факторов [5], даже при изучении ГК, извлеченных из одного и того же образца. Наиболее широко используются показатели оптической плотности гумусовых кислот в видимой части спектра.

Для всех образцов ГК и ГМК были определены значения оптических плотностей при длине волны 465 нм (D_{465}) и 650 нм (D_{650}). Данные длины волн были выбраны исходя из классических принципов расшифровки спектров ГК. Так же были рассчитаны E-величины (E_{465} , E_{650}), отражающие ослабление света при распространении в среде за счет процессов поглощения и рассеяния.

Результаты расчётов сгруппированы по классу донных отложений, согласно их классификации [6, 7] и минерального состава [8]. В таблице 1 представлены результаты для группы донных отложений силикатного класса.

Таблица 1. Результаты спектроскопии в УФ и видимой области спектра ГК и ГМК донных отложений силикатного класса

Провинция	Образец	D ₄₆₅	D ₆₅₀	D ₄₆₅ /D ₆₅₀	E ₄₆₅ , мл·мг ⁻¹ ·см ⁻¹	E ₆₅₀ , мл·мг ⁻¹ ·см ⁻¹
Среднеобская	ГК С-1	0,174	0,050	3,48	3,783	1,087
	ГМК С-1	0,184	0,035	5,26	4,182	0,795
	ГК С-Лилии	0,085	0,009	9,44	1,771	0,188
	ГМК С-Лилии	0,145	0,034	4,26	2,685	0,630
	ГК С-Школьное	0,117	0,021	5,57	2,438	0,438
	ГМК С-Школьное	0,172	0,034	5,06	3,185	0,630
Кондинская	ГК К-7	0,143	0,028	5,11	2,979	0,583
	ГМК К-7	0,171	0,038	4,50	3,288	0,731
	ГК К-Байбалак-2	0,106	0,015	7,07	2,120	0,300
	ГМК К-Байбалак-2	0,154	0,032	4,81	2,962	0,615
	ГК К-6	0,244	0,049	4,98	4,880	0,980
	ГМК К-6	0,134	0,032	4,19	2,913	0,696
	ГК К-Дорожное	0,146	0,022	6,64	3,042	0,458
	ГМК К-Дорожное	0,188	0,036	5,22	3,481	0,667
	ГК К-4	0,222	0,031	7,16	4,111	0,574
	ГМК К- 4	0,191	0,037	5,16	3,820	0,740
	ГК К-Байбалак-1	0,126	0,022	5,73	2,520	0,440
	ГМК К-Байбалак-1	0,168	0,046	3,65	3,652	1,000
	ГК К-Лесное	0,186	0,050	3,72	3,720	1,000
ГМК К-Лесное	0,228	0,048	4,75	4,560	0,960	

Отношения D_{465}/D_{650} – коэффициент «цветности», одномерная величина характеризующая весь спектр [9]. Для ГК данной группы лежит в широком промежутке от 3,48 до 9,44. Для ГМК в промежутке от 3,65 до 5,26.

В таблице 2 представлены результаты для группы донных отложений органо-силикатного класса.

Таблица 2. Результаты спектроскопии в УФ и видимой области спектра ГК и ГМК донных отложений органо-силикатного класса

Провинция	Образец	D ₄₆₅	D ₆₅₀	D ₄₆₅ /D ₆₅₀	E ₄₆₅ , мл·мг ⁻¹ ·см ⁻¹	E ₆₅₀ , мл·мг ⁻¹ ·см ⁻¹
Среднеобская	ГК С-Ванлор	0,151	0,033	4,58	3,146	0,688
	ГМК С-Ванлор	0,202	0,039	5,18	3,741	0,722
	ГК С-189	0,178	0,041	4,34	3,560	0,820
	ГМК С-189	0,160	0,038	4,21	3,333	0,792
Кондинская	ГК К-1	0,235	0,048	4,90	4,352	0,889
	ГМК К-1	0,175	0,037	4,73	3,646	0,771

Коэффициенты цветности для образцов ГК лежат в узком промежутке от 4,34 до 4,90. Для ГМК в промежутке от 4,21 до 5,18.

В таблице 3 представлены результаты для группы донных отложений органического класса.

Таблица 3. Результаты спектроскопии в УФ и видимой области спектра ГК и ГМК донных отложений органического класса

Провинция	Образец	D ₄₆₅	D ₆₅₀	D ₄₆₅ /D ₆₅₀	E ₄₆₅ , мл·мг ⁻¹ ·см ⁻¹	E ₆₅₀ , мл·мг ⁻¹ ·см ⁻¹
Среднеобская	ГК С-294	0,317	0,078	4,06	6,340	1,560
	ГМК С-294	0,219	0,041	5,34	4,563	0,854
	ГК С-89	0,303	0,081	3,74	5,827	1,558
	ГМК С-89	0,171	0,031	5,52	3,717	0,674
	ГК С-3	0,220	0,052	4,23	4,400	1,040
	ГМК С-3	0,198	0,035	5,66	4,500	0,795
	ГК С-6	0,220	0,046	4,78	4,400	0,920
	ГМК С-6	0,192	0,035	5,49	4,000	0,729
	ГК С-5	0,236	0,050	4,72	4,917	1,042
	ГМК С-5	0,225	0,038	5,92	4,327	0,731
Кондинская	ГК К-9	0,213	0,029	7,34	3,944	0,537
	ГМК К-9	0,162	0,026	6,23	3,240	0,520
	ГК К-8	0,251	0,043	5,84	4,827	0,827
	ГМК К-8	0,221	0,037	5,97	4,093	0,685

Коэффициенты цветности для образцов ГК лежат в промежутке от 3,74 до 7,34. Для ГМК в промежутке от 5,34 до 6,23. Для ГК наблюдается корреляция результатов элементного анализа и спектроскопии в УФ и видимой области спектра, а именно зависимость E₄₆₅ величин и атомных отношений Н/С [10]. В наших исследованиях такая закономерность, так же наблюдается (рис. 3).

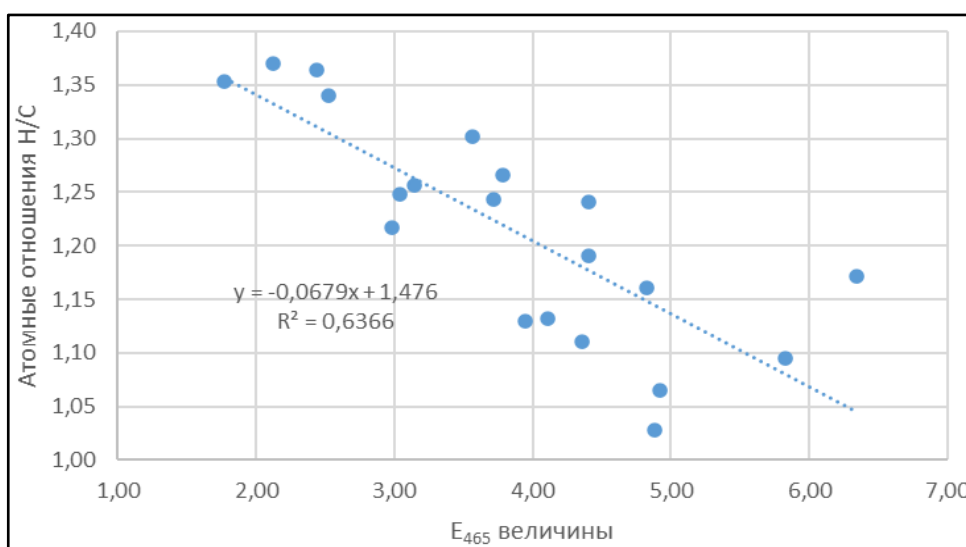


Рис. 3. График зависимости E₄₆₅-величин от атомных отношений Н/С ГК Среднеобской и Кондинской провинции

Рассматривая данную зависимость отдельно по провинциям наблюдается увеличение значения достоверности аппроксимации (рис. 4, 5).

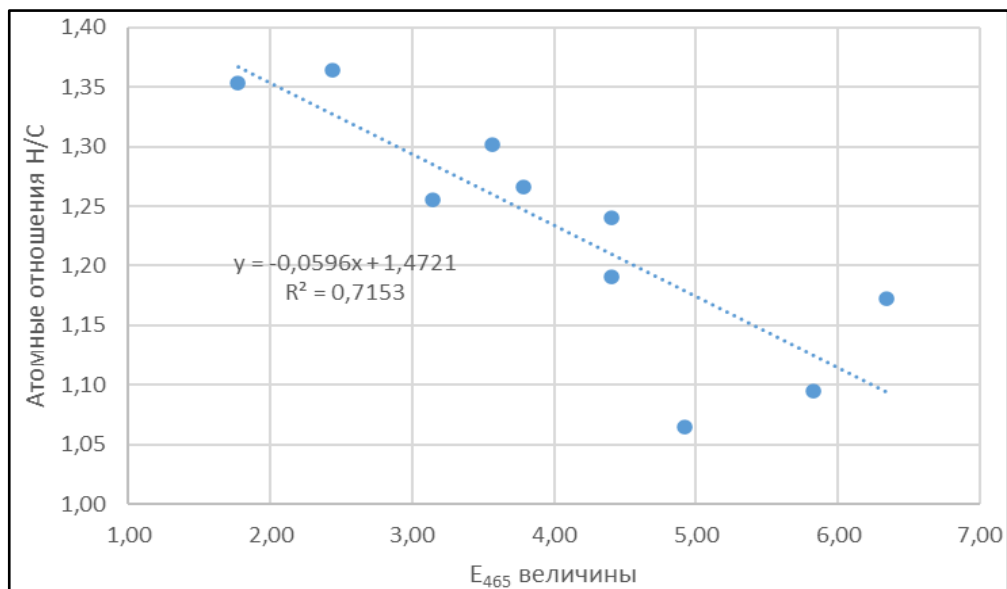


Рис. 4. График зависимости E₄₆₅-величин от атомных отношений Н/С ГК Среднеобской провинции

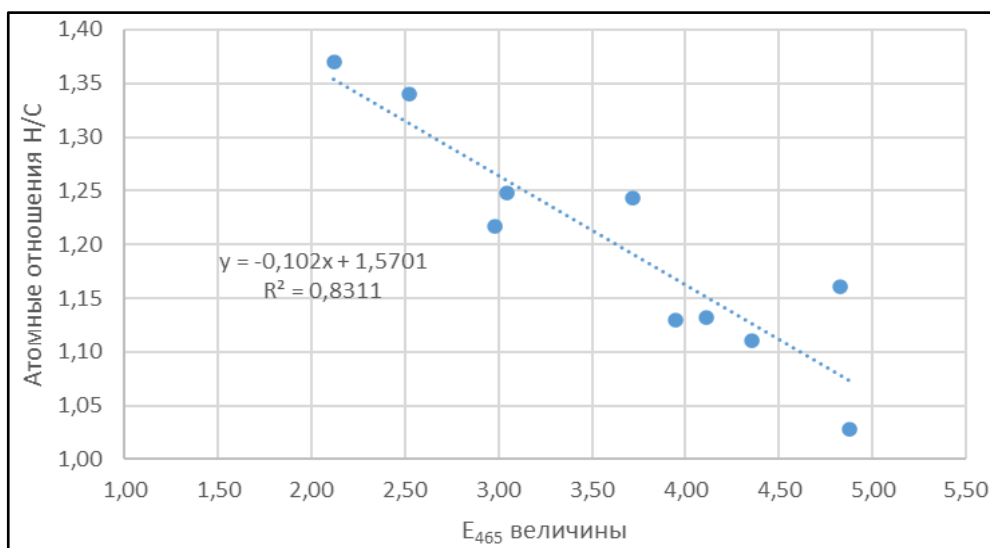


Рис. 5. График зависимости E₄₆₅-величин от атомных отношений Н/С ГК Кондинской провинции

Исследованные ГМК не проявляют закономерной зависимости оптических плотностей щелочных растворов от атомных отношений Н/С, поэтому корреляционные зависимости в статье опущены.

Выводы

1. Установлено, что отношения Н/С падают с ростом содержания углерода ароматического, также с ростом содержания углерода ароматического растут квазикoeffициенты экстинкции гуминовых кислот, что свидетельствует о росте сопряжения в макромолекулах. Для ГМК такой закономерности не наблюдается.

2. Наибольшее содержание углерода ароматического в ГК установлено для образцов ГК К-6 силикатного класса Кондинской провинции и С-5 органического класса Среднеобской провинции, наименьшее для образца С-Лилии, силикатного класса Среднеобской провинции.

3. Корреляционная зависимость Н/С и E_{465} -величин отдельно по провинциям выше у образцов ГК Кондинской провинции - 0,83, левый берег Оби и 0,72 составляет у Среднеобской провинции, правый берег Оби.

4. Исследованные ГМК, содержащие в своем составе больше алифатических периферических фрагментов, не проявляют закономерной зависимости E_{465} -величин от атомных отношений Н/С.

Список использованных источников:

1. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. 239 с.

2. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Гуминовые препараты, Научные труды Тюменского СХИ, 1971, Т. 14, 266 с.

3. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса, М.: МГУ, 1981, 272 с.

4. Орлов, Д.С. Химия почв, М., 1985, 380 с.

5. Вежов К.С., Василевич Р.С., Лодыгин Е.Д. Влияние эколого-геохимических факторов на полидисперсность гуминовых кислот бугристых торфяников. В сборнике: Человек и окружающая среда: экология, здоровье, образование. Материалы Всероссийской научной конференции. 2019. С. 5–8.

6. Штин С.М. Озерные сапропели и их комплексное освоение. – М.: Изд-во МГГУ, 2005. – 373 с.

7. Кордэ Н.В. Биостратификация и типология русских сапропелей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 219 с.

8. Сартаков М.П., Осницкий Е.М., Ларина Н.С., Комиссаров И.Д., Литвиненко Н.В. Минеральный состав сапропелей озер левого берега Оби Среднего Приобья Западной Сибири. Естественные и технические науки. 2019. №11 (137). С. 306–310.

9. Евдокимов И.Н. Применение уф-видимой абсорбционной спектроскопии для описания природных нефтей / И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев // Нефтегазовое дело, 2007. – с. 1–25.

10. Осницкий Е.М. Характеристика гуминовых кислот торфяного профиля и подстилающего озерного отложения Обь-Иртышского междуречья. - дисс. на соиск. науч. степени канд. биол. наук / ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева». 2021.
=====

Цитирование:

Шпынова Н.В., Сартаков М.П., Осницкий Е.М. Оптическая плотность и атомные отношения Н/С гумусовых кислот донных отложений озер Среднего Приобья [Электрон. ресурс] // АгроЭкоИнфо: Электронный научно-производственный журнал. – 2024. – № 2. – Режим доступа: http://agroecoinfo.ru/STATYI/2024/2/st_214.pdf
DOI: <https://doi.org/10.51419/202142214>.