

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ВОДЫ ОТДЕЛЯЮЩИХСЯ ВОДОЕМОВ КАНДАЛАКШСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ БЕЛОГО МОРЯ

Жильцова Анна Александровна¹, Краснова Елена Дмитриевна¹, Воронов Дмитрий Анатольевич^{1,2}, Емельянцева Павел Сергеевич¹, Пацаева Светлана Викторовна¹

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

²*Институт проблем передачи информации имени А.А. Харкевича РАН*

Введение

Растворенное органическое вещество (РОВ) присутствует во всех без исключения типах природной воды и, хотя обычно его концентрации невелики, оно составляет значительный резервуар органического углерода в мировом океане, превышающий запасы органического вещества всех вместе взятых водных организмов (Frimmel, 1998). РОВ природного происхождения – один из наиболее важных компонентов пресноводных и морских экосистем, играющий ключевую роль в кругообороте углерода и формировании климата на нашей планете.

Понятие растворенного органического вещества является операционным термином; граница между растворенным и взвешенным природным веществом является чисто условной. На практике обычно считают растворенным органическое вещество, прошедшее через фильтры с размерами пор 0,2 мкм. Только около 10% РОВ может быть отнесено к известным классам химических соединений, большую же часть составляют органические молекулы различного молекулярного веса и неклассифицируемого химического состава. Гуминовые вещества (ГВ), которые являются макромолекулами без периодической структуры, составляют до 50% РОВ природной воды (Орлов, 1996). По своей химической природе ГВ представляют собой высокомолекулярные ароматические оксикарбоновые кислоты. Присутствие в молекулах ГВ электронно-донорных и электронно-акцепторных функциональных групп обуславливает их способность участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с различными соединениями. Они выполняют целый ряд важных биосферных функций, таких как структурирование почвы, накопление питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме, регулирование геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах.

Гуминовые вещества поглощают свет в УФ и коротковолновой видимой области спектра, поэтому природная вода с большим содержанием гуминовых веществ – желтого или коричневого цвета. В последнее время широкое развитие при изучении происхождения и динамики РОВ получили оптические методы. Состав и соотношение компонентов РОВ могут существенно отличаться для различных акваторий, поэтому спектрально-оптические характеристики успешно используются для идентификации природных вод, а также для изучения процессов трансформации РОВ.

Особый интерес представляет изучение РОВ и гуминовых соединений в стратифицированных водоемах, в которых из-за отсутствия вертикального перемешивания слоев воды для воды на разной глубине наблюдаются различающиеся оптические свойства. Данная работа посвящена изучению спектров поглощения природной воды из водоемов, находящихся на разной стадии изоляции от Белого моря.

Объекты и методы исследования

Электронные спектры поглощения света в пробах воды измеряли с помощью спектрофотометра Solar PB2201 в диапазоне от 200 до 1000 нм или спектрофотометра Solar

PV1251 в диапазоне от 315 до 995 в кварцевых кюветах с длиной оптического хода 1 или 3 см.

Пробы воды отбирали с помощью погружного насоса с различной глубины в нескольких водоемах Кандалакшского побережья Белого моря: в оз. Кисло-Сладкое, Лагуны на Зеленом мысе, оз. Трехцветное и оз. Большие Хрусломены, а также из ручьев, поступающих в изучаемые водоемы и из моря. Пример ручья, который впадает в оз. Кисло-Сладкое, приведен на рис. 1.



Рис 1. Оз. Кисло-Сладкое и впадающий в него ручей. Сентябрь 2020 г.

Результаты

Оптическая плотность ГВ и РОВ природной воды монотонно убывает с увеличением длины волны поглощаемого света, и в диапазоне 260-270 нм иногда наблюдается небольшое «плечо» (Yakimenko, 2018). При отсутствии в воде микроорганизмов или природных пигментов, других пиков поглощения света органическими веществами в природной воде в спектральном диапазоне от 300 до 700 нм не наблюдается. На рис. 2 показаны спектры поглощения РОВ в воде из ручья, богатой гуминовыми веществами, впадающего в оз. Кисло-Сладкое, РОВ морской воды и поверхностной воды в изучаемых водоемах.

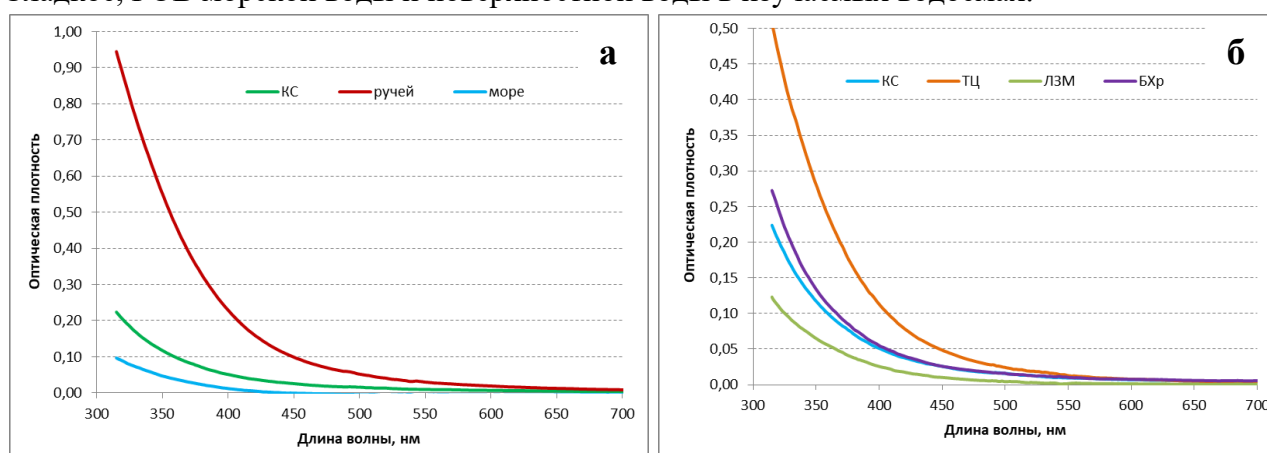


Рис 2. (а) спектры поглощения света поверхностной водой из оз. Кисло-Сладкое (КС), водой из ручья (ручей), втекающего в озеро, и морской водой с соседней акватории (море); (б) спектры поглощения света поверхностной воды из оз. Кисло-Сладкое (КС), оз. Трехцветное (ТЦ), Лагуны на Зеленом мысе (ЛЗМ) и оз. Большие Хрусломены (БХр). Измерения выполнены в сентябре 2020 г.

Морская вода характеризуется низкими значениями оптической плотности в УФ области. Для воды из ручья характерны высокие значения оптической плотности, а для воды Кисло-Сладкого озера и других отделяющихся водоемов – промежуточные значения между значениями оптической плотности морской воды Белого моря, которая периодически поступает в водоем, и пресной воды ручья болотного происхождения.

Оптическая плотность в коротковолновой видимой области спектра, которая отражает количество гуминовых веществ, хорошо согласуется со степенью изоляции водоема от моря (Краснова и др., 2016). Среди всех изученных водоемов наибольшие концентрации гуминовых веществ в поверхностной воде выявлены в меромиктическом оз. Трехцветном, утратившем связь с морем много столетий назад. Промежуточные значения зарегистрированы в водоемах на промежуточных стадиях изоляции, и наименьшие – в Лагуне на Зеленом мысе, в которую морская вода попадает при каждом приливе.

Наряду с абсолютными значениями оптической плотности, важной оптической характеристикой РОВ природной воды является форма спектральной кривой. Чаще всего спектральную кривую оптической плотности как функцию длины волны аппроксимируют экспонентой. Рис. 3 хорошо иллюстрирует такую аппроксимацию.

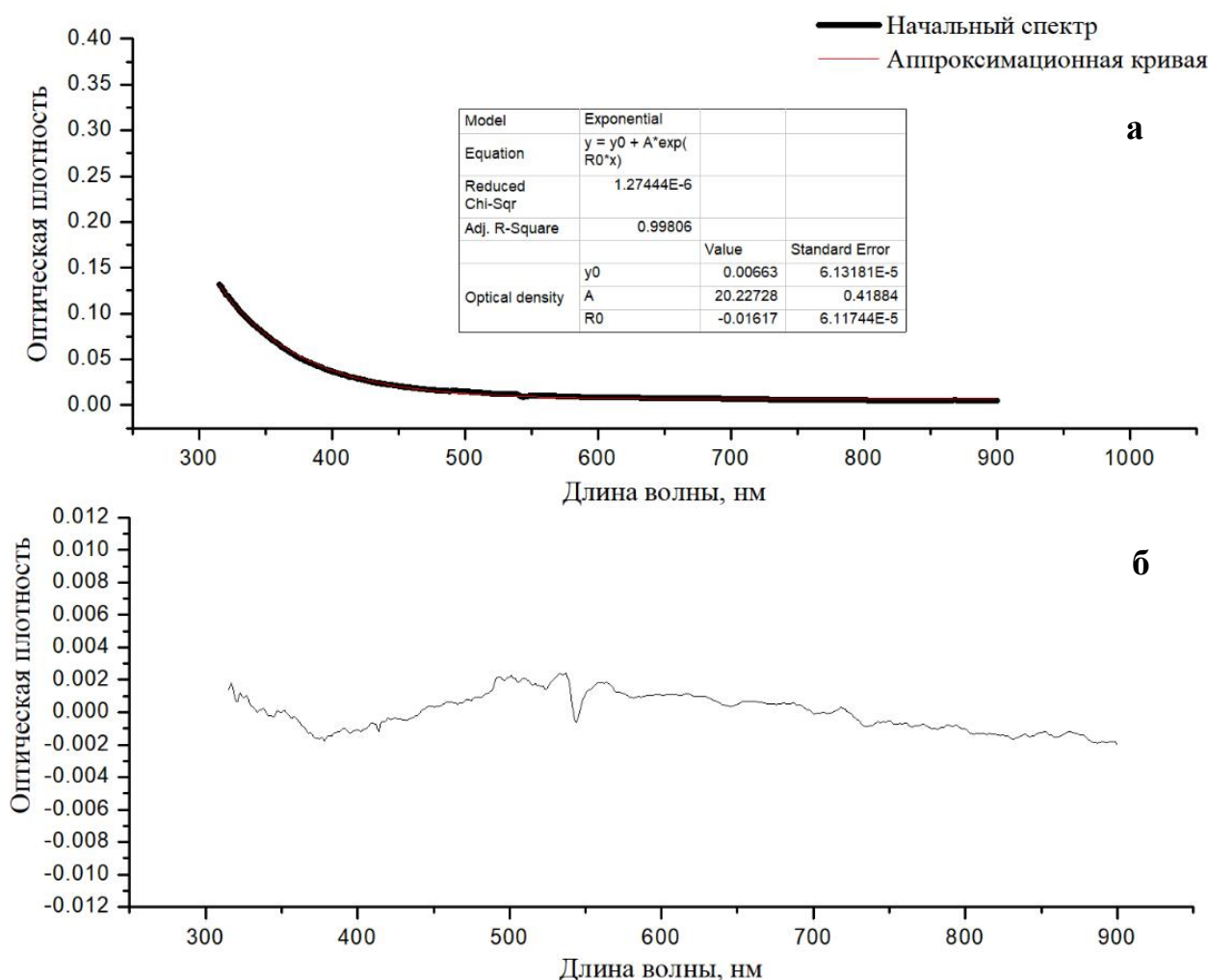


Рис 3. (а) спектр поглощения света в пробе поверхностной воды Лагуны на Зеленом мысе (сентябрь 2019 г.) и его аппроксимация экспонентой; (б) разница исходного спектра поглощения и его аппроксимации экспонентой.

Показатель экспоненты дает новую количественную характеристику спектров поглощения, которая зависит не от концентрации, а от соотношения высокомолекулярных и

низкомолекулярных фракций ГВ. Чем больше доля высокомолекулярных фракций в составе ГВ, тем медленнее спадает спектр поглощения в сторону больших длин волн, и меньше показатель экспоненты.

Заключение

Изучены спектрально-оптические свойства растворенного органического вещества (РОВ) в прибрежных меромиктических водоемах Белого моря в экспедициях МГУ в 2019-2020 гг. Спектральные характеристики РОВ хорошо согласуются с гидрохимическими свойствами воды: в поверхностном опресненном слое из-за притока болотной воды содержится больше гуминовых веществ и, соответственно, выше значения оптической плотности РОВ в УФ области и коротковолновой части видимого диапазона. Оптическая плотность в коротковолновой видимой области спектра, которая отражает количество гуминовых веществ, хорошо согласуется со степенью изоляции водоема от моря: на начальной стадии изоляции концентрация РОВ в водоеме меньше, чем в давно отделившихся от моря водоемах. Наблюдается плавный монотонный спад в спектре поглощения с увеличением длины волны. Данная работа важна для понимания механизмов формирования оптических свойств природной воды с РОВ различного происхождения.

Работа поддержана грантами РФФИ №19-05-00377 и 19-05-00056, а также Фондом развития теоретической физики и математики «БАЗИС».

Список литературы

Краснова Е.Д., Воронов Д.А., Демиденко Н.А., Кокрятская Н.М., Пантюлин А.Н., Рогатых Т.А., Самсонов Т.Е., Фролова Н.Л. Исследования отделяющихся водоемов на побережье Белого моря. Комплексные исследования Бабьего моря, полу-изолированной беломорской лагуны: геология, гидрология, биота — изменения на фоне трансгрессии берегов // Труды Беломорской биостанции МГУ. Т. 12. — М.: Т-во науч. изд. КМК, 2016. — С. 211–241.

Орлов Д.С. Химия и охрана почв // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — №3. — С. 65-74.

Frimmel F. H. and Christman R. F.: Humic substances and their role in the environment. — Chichester, West Sussex: J. Wiley & Sons Ltd., 1988. — 271 p.

Yakimenko O., Khundzhua D., Izosimov A., Yuzhakov V., Patsaeva S. Source indicator of commercial humic products: UV-vis and fluorescence proxies // Journal of Soils and Sediments. — 2018. — Vol. 18, no. 4. — P. 1279–1291.