

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Хрептугова Анна Николаевна**

**Молекулярный состав растворенного органического вещества как  
экологический маркер для мониторинга воздействия потепления  
климата на моря российской Арктики**

1.5.15. Экология

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Перминова Ирина Васильевна

Москва – 2026

## Оглавление

Определения и сокращения.....	6
Введение.....	7
1. Обзор литературы.....	14
1.1. Арктический регион и климатообразующие процессы.....	14
1.1.1. Отложения многолетнемерзлых пород как обширный резервуар захороненного углерода.....	14
1.1.2. Формирование состава растворённого органического вещества шельфовых вод Арктики и его динамика под влиянием стока сибирских рек.....	17
1.1.3. Роль деградации многолетнемерзлых отложений в эмиссии парниковых газов на Арктическом шельфе .....	21
1.2. Молекулярные и спектральные характеристики растворенного органического вещества в природных водах .....	25
1.2.1. Молекулярная специфика растворенного органического вещества и процессы трансформации .....	25
1.2.2. Методы выделения растворенного органического вещества .....	35
1.2.3. Изучение строения растворенного органического вещества методами магнитного резонанса высокого разрешения.....	38
1.2.4. Изучение спектральных характеристик растворенного органического вещества и подходы к обработке данных .....	46
1.2.5. Определение структурно-группового состава растворенного органического вещества методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса.....	54
1.3. Использование спектральных и молекулярных параметров РОВ для анализа экосистемных процессов .....	59
1.3.1. Спектральные свойства растворенного органического вещества и их связь со структурой.....	59
1.3.2. Взаимосвязь молекулярных характеристик растворенного органического вещества и гидрохимических параметров: подходы к обработке данных .....	64
2. Материалы и методы.....	69
2.1. Реактивы.....	69
2.2. Оборудование .....	69
2.3. Методика препаративного выделения РОВ на борту НИС «Академик Мстислав Келдыш».....	71
2.4. Методика концентрирования выделения РОВ в аналитических количествах из морской воды .....	73

2.5. Методика измерения содержания РОУ в пробах морской воды .....	74
2.6. Методика элементного анализа экстрактов РОВ .....	74
2.7. Методика регистрирования спектров поглощения и флуоресценции и обработка данных .....	75
2.8. Методика анализа экстрактов РОВ методом МС-ИЦР ПФ и обработка данных ..	80
2.9. Методика анализа экстрактов РОВ методом спектроскопии ЯМР на ядрах $^{13}\text{C}$ и $^1\text{H}$ .....	82
2.10. Методика сорбционных экспериментов по выделению ФК торфа на картриджах Bond Elut PPL и Bondesil PPL .....	83
2.11. Методика оценки эффективности сорбции при сравнении взаимозаменяемости сорбентов Bond Elut PPL и Bondesil PPL для выделения РОВ из природных вод .....	84
2.12. Нормирование данных о молекулярных и спектральных характеристиках РОВ	85
2.13. Статистическая обработка полученных данных и кластерный анализ.....	86
2.14. Корреляционно-регрессионный анализ данных.....	87
3. Результаты и их обсуждение .....	90
3.1. Характеристика региона исследования Арктического шельфа РФ .....	90
3.1.1. Основные гидрохимические характеристики региона исследования и формирование представительных выборок образцов .....	90
3.2. Изучение спектральных свойств РОВ морской воды, отобранных на шельфе АЗРФ	99
3.2.1. Характеристика спектральных свойств РОВ морской воды шельфа АЗРФ .....	99
3.2.2. Применение метода параллельного факторного анализа для поиска различий в спектральных характеристиках РОВ морских вод шельфа АЗРФ .....	102
3.2.3. Характеристика динамики распределения компонентов флуорофоров в составе РОВ на шельфе АЗРФ.....	106
3.3. Изучение молекулярного строения РОВ шельфа АЗРФ методами магнитного резонанса высокого разрешения и элементного анализа .....	113
3.3.1. Определение молекулярного состава образцов РОВ шельфа АЗРФ методом МС-ИЦР ПФ.....	113
3.3.2. Поиск общих молекулярных сигнатур, специфичных для РОВ исследуемых регионов шельфа АЗРФ .....	123
3.3.3. Идентификация молекулярных сигнатур, уникальных для РОВ шельфа АЗРФ по данным МС-ИЦР ПФ .....	125
3.3.4. Определение элементного и структурно-группового состава образцов РОВ шельфа АЗРФ	133

3.3.5. Спектральные свойства образцов РОВ и их сопоставление с характеристиками РОВ морской воды .....	140
3.4. Изучение взаимосвязи между молекулярным составом РОВ и интенсивностью эмиссии парниковых газов на арктическом шельфе .....	145
3.4.1. Характеристика содержание парниковых газов на шельфе АЗРФ .....	145
3.4.2. Установление взаимосвязей между молекулярным составом РОВ и концентрацией высвобожденных парниковых газов .....	147
3.5. Разработка методики выделения представительных образцов РОВ из трех исследованных морей шельфа АЗРФ .....	151
3.5.1. Выбор сорбента для препаративного извлечения РОВ из морских вод близкого по свойствам к Bond Elut PPL .....	151
3.5.2. Сравнение молекулярной селективности сорбентов по отношению к выделению ФК	153
3.5.3. Сравнение структурно-групповых характеристик экстрактов, полученных с сорбентов Bondesil PPL и Bond Elut PPL .....	157
3.5.4. Сорбционная эффективность сорбентов Bondesil PPL в отношении выделения препаративных количеств РОВ из морских вод.....	159
3.5.5. Исследование тенденций в структурно-групповом составе образцов РОВ, выделенных в препаративных количествах.....	162
3.5.6. Характеристики спектральных свойств образцов РОВ по сравнению с соответствующими образцами морской воды.....	166
3.5.7. Исследование молекулярного состава образцов РОВ, полученных в препаративных количествах, и обоснование их использования в качестве представительных образцов для морей шельфа АЗРФ .....	169
3.6. Установление корреляционно-регрессионной взаимосвязи «молекулярные характеристики образцов РОВ– спектральные свойства РОВ морской воды» .....	175
3.6.1. Корреляционно-регрессионные взаимосвязи спектральными характеристик и молекулярного состава РОВ.....	175
3.6.2. Использование молекулярных дескрипторов регрессионных моделей для идентификации источника происхождения РОВ.....	181
Заключение .....	187
Список литературы .....	188
Приложение А .....	208
Приложение Б .....	215
Приложение В.....	222

Приложение Г .....	223
Приложение Д.....	227
Приложение Е.....	229
Приложение Ж.....	231
Приложение И .....	233
Приложение К.....	234
Приложение Л.....	235
Приложение М.....	237
Приложение Н .....	239

## Определения и сокращения

АЗРФ – Арктическая зона Российской Федерации;

АМК – Академик Мстислав Келдыш;

ВОВ – взвешенное органическое вещество;

ГВ – гуминовые вещества;

ГК – гуминовые кислоты;

ДМСО – диметилсульфоксид;

МВА – моря Восточной Арктики;

МС-ИЦР ПФ – масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье;

ОВ – органическое вещество;

ОУ – органический углерод;

ПМР – протонный магнитный резонанс;

ПО – программное обеспечение;

ПОВ – природное органическое вещество;

РОВ – растворенное органическое вещество;

РОУ – растворенный органический углерод;

СЛО – северный ледовитый океан;

ТФЭ – твердофазная экстракция;

УФ – ультрафиолет;

ФК – фульвокислоты;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

CDOM – Chromophoric dissolved organic matter, хромофорное растворенное органическое вещество;

CARF – Core Arctic Riverine Fingerprint, основной отпечаток пальцев арктических рек;

IOS - island of stability, "остров стабильности";

FDOM – Fluorescent dissolved organic matter, флуоресцентное растворенное органическое вещество;

## **Введение**

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

Арктический регион является одним из наиболее уязвимых к глобальному потеплению климата, нагреваясь в четыре раза быстрее по сравнению с остальными регионами Земли: прирост температуры составил 2°C за последние 10 лет. В результате происходит интенсивная деградация многолетней мерзлоты, что имеет особое значение для Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ), где в составе вечной мерзлоты захоронены огромные запасы органического углерода (ОУ) - 1300 млрд. тонн. Деградация многолетней мерзлоты приводит к высвобождению древнего ОУ в виде растворенного органического вещества (РОВ), поступающего с поверхностным стоком в реки и дальше – в Северный Ледовитый океан. Молекулярный состав захороненного и современного ОУ существенно различается, что связано со значительной трансформацией современного ОУ в результате процесса гумификации, сопровождающегося нарастанием вклада окисленных ароматических структур. В то же время для захороненного ОУ характерно преобладание насыщенных алифатических структур. Следовательно, увеличение вклада захороненного ОУ будет приводить к изменению молекулярного состава РОВ, в первую очередь — в морях арктического шельфа, которые подвергаются максимальному воздействию стоков мерзлоты. Наряду с деградацией мерзлоты, в морях Восточной Арктики (море Лаптевых, Восточно-Сибирское море) наблюдается усиление эмиссии метана. Причины этого явления не установлены: их связывают как с возрастанием интенсивности биогенного метаногенеза при увеличении поступления более биодоступных форм мерзлотного ОУ, так и с абиогенным высвобождением метана из разрушающихся газовых гидратов вследствие деградации подводной мерзлоты.

Отсутствие детальной молекулярной информации о составе РОВ и методов её интеграции в глобальные климатические модели остаётся одним из ключевых ограничений прогноза климатических изменений. Особую актуальность такие исследования приобретают для арктического региона, где вклад речного стока, таяния мерзлоты и морских процессов формирует уникальные по происхождению и структуре пулы РОВ. При этом самый значительный градиент молекулярного состава можно ожидать в зонах впадения великих сибирских рек с разным вкладом мерзлотного стока: «река Обь – Карское море» — минимальный, «река Лена – море Лаптевых» — сильный, «река Индигирка – Восточно-Сибирское море» — экстремальный. Различие вкладов обусловлено площадью многолетнемерзлых пород в бассейнах рек. Установление закономерностей молекулярной трансформации ОУ в этих условиях не только расширит фундаментальные знания о механизмах его биогеохимического цикла, но и создаст предпосылки для включения молекулярных параметров в климатические и углеродные модели, что позволит повысить точность прогнозов и учесть региональные особенности.

При этом наиболее удобным средством мониторинга за молекулярными изменениями РОВ являются методы оптической спектроскопии, которые позволяют с высокой точностью в режиме реального времени, в том числе в условиях *in situ* и дистанционного зондирования регистрировать поглощение и испускание света хромофорными группами РОВ. Тем самым изучение взаимосвязи между молекулярной спецификой РОВ и его спектральными характеристиками является весьма перспективной областью исследований для создания инструментов молекулярного мониторинга РОВ. В мировой литературе опубликован обширный блок данных по изучению закономерностей формирования молекулярного пула морского и речного РОВ методами масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МС-ИЦР ПФ), а также по спектральным параметрам РОВ. В то же время практически отсутствуют данные по молекулярному составу РОВ морей Восточно-Сибирского шельфа Северного Ледовитого океана, что связано с его труднодоступностью. Принимая во внимание, что в данной зоне Арктики происходят наиболее критические изменения глобального климата, то получение информации о молекулярном составе РОВ арктического шельфа, его пространственной и временной изменчивости во взаимосвязи с экосистемными процессами представляет собой весьма актуальную задачу современной экологической химии.

**Цель работы** — изучить молекулярный состав РОВ и спектральные свойства образцов морской воды Арктического шельфа для установления взаимосвязи с нарастанием процессов деградации мерзлоты и эмиссии метана и предложить инструменты молекулярного мониторинга в условиях глобального потепления климата.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Сформировать представительные выборки образцов морской воды и выделенного РОВ из морей Арктического шельфа с различной интенсивностью деградации мерзлоты и эмиссии метана;
2. Получить представительный блок спектральных данных для РОВ вод трех морей Арктического шельфа с различной интенсивностью деградации мерзлоты и эмиссии метана;
3. Охарактеризовать молекулярный состав РОВ, выделенного из образцов вод трех морей Арктического шельфа, для установления взаимосвязи с интенсивностью деградации вечной мерзлоты;
4. Охарактеризовать молекулярный состав РОВ в придонных слоях регионов, приуроченных к сипам метана, для выявления молекулярных маркеров, связанных с эмиссией метана;
5. Разработать инструменты мониторинга процессов деградации мерзлоты и эмиссии метана на молекулярном уровне путем установления взаимосвязи между спектральными характеристиками образцов морской воды арктического шельфа и молекулярным составом РОВ.

### **Объект и предмет исследования.**

Объект исследования — РОВ вод морей Арктического шельфа. Предметом исследования является изучение молекулярного состава РОВ морей арктического шельфа для установления взаимосвязи с нарастанием процессов деградации многолетней мерзлоты и эмиссии метана и поиск инструментов для их мониторинга с помощью регистрации параметров поглощения и флуоресценции вод арктического шельфа.

### **Научная новизна исследования**

показано, что метод МС-ИЦР ПФ может быть использован для молекулярного картирования водных масс шельфа АЗРФ, позволяя выявлять биодоступные азотсодержащие компоненты вечной мерзлоты, которые поступают со стоком великих сибирских рек, на фоне консервативного органического углерода морских вод.

показано наличие уникального молекулярного пула РОВ шельфа АЗРФ, в составе которого преобладают консервативные молекулярные структуры - алициклические соединения, высоко замещенные карбоксильными группами.

установлена корреляционная взаимосвязь между эмиссией метана и вкладом полифенольных соединений в молекулярный состав придонного РОВ для регионов интенсивного выделения метана – моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря.

выявлен восточный тренд в гидрооптических свойствах морей Арктического шельфа в виде нарастания интенсивности коротковолновой флуоресценции как следствие возрастания доли азотсодержащего органического вещества в интегральном пуле РОВ шельфа.

разработана и валидирована прогностическая модель, связывающая молекулярный состав образцов РОВ с характеристиками светопоглощения и флуоресценции образцов морской воды: вклад конденсированных таннинов служит предиктором удельного светопоглощения при длине волны 254 нм ( $SUVA_{254}$ ), а вклад насыщенных углеводных и азотсодержащих структур — параметра асимметрии флуоресценции ( $ASM_{280}$ ). Показана принципиальная возможность использования мониторинга параметров светопоглощения и флуоресценции морской воды для косвенной оценки молекулярного состава РОВ.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость работы заключается в том, что выполнено комплексное исследование молекулярного состава РОВ и характеристик светопоглощения и флуоресценции шельфовых вод Арктики с использованием методов МС-ИЦР ПФ, спектроскопии ЯМР, УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, показана прямая связь между спектральными дескрипторами и молекулярными характеристиками РОВ, позволяющая различать аллохтонные и автохтонные компоненты РОВ и оценивать вклад ароматического терригенного вещества. Выполнено молекулярное картирование РОВ вод шельфа с выделением обогащенных азотом

биодоступных компонентов вечной мерзлоты и выявлены пространственные градиенты, отражающие влияние крупных сибирских рек, что формирует концептуальную основу для понимания биогеохимических процессов и моделирования потоков органического углерода в Арктике в условиях климатических изменений.

Разработан метод выделения РОВ в граммовых количествах с использованием насыпного сорбента Bondesil PPL, который успешно применен на научно-исследовательском судне, показана сопоставимость молекулярных характеристик полученных образцов РОВ с данными описанного в литературе протокола для упакованных картриджей BondElut. Получены репрезентативные образцы РОВ для Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, отражающие специфику выноса терригенного и мерзлотного ОБ в шельфовые воды Арктики, что открывает возможность их использования в качестве образцов сравнения для оценки изменений выноса РОВ и изучения его трансформации в системе «река–море» в последующих экспедициях.

Разработаны прогностические модели «молекулярный состав РОВ – характеристики поглощения и флуоресценции морской воды» ( $SUVA_{254}$ ,  $ASM_{280}$ ), позволяющие использовать спектральные данные для оперативного мониторинга состава органического вещества в морях Арктического шельфа.

Результаты диссертационной работы внедрены в практику образовательной и научной деятельности химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, а именно, при разработке лекционных и семинарских занятий по анализу данных по молекулярному и структурному групповому составу природного органического вещества в рамках курса «От супрамолекул к супраколлоидам: экоадаптивная химия сложных систем» для студентов 6-го курса химического факультета МГУ по направлению подготовки 04.05.01 - Фундаментальная и прикладная химия.

#### **Методология и методы исследования**

Пробоотбор морской воды проводили с борта НИС «Академик Мстислав Келдыш» с использованием системы Rosette с батометрами Нискина. Гидрофизические параметры водной толщи регистрировали с помощью STD-зондов, измеряющих температуру, солёность и другие характеристики (интенсивность флуоресценции, мутность, содержание растворённого кислорода, pH и др.) Для выделения образцов РОВ применяли метод твердофазной экстракции с использованием гидрофобных макроситовых сорбентов. Молекулярный состав РОВ исследовали с применением комплекса высокоинформативных физико-химических методов анализа, включая МС-ИЦР ПФ и спектроскопию ЯМР на ядрах  $^{13}C$  и  $^1H$ . Характеристики светопоглощения и флуоресценции морской воды и образцов РОВ изучали методами спектрофотометрии и флуоресценции, соответственно. Достоверность полученных результатов обеспечена высокой воспроизводимостью применяемых методик, правильностью и прецизионностью измерений, а

также полной прослеживаемостью всех этапов пробоподготовки, измерений и обработки экспериментальных данных.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Распределение хромофорного РОВ более тесно связано с соленостью и точнее отражает влияние стока сибирских рек на молекулярный состав РОВ морей Восточно-Сибирского шельфа Арктики по сравнению с общим содержанием органического углерода
2. Спектры флуоресценции РОВ вод Арктического шельфа характеризуются пространственным трендом в виде нарастания интенсивности коротковолновой области от Карского моря к Восточно-Сибирскому как свидетельством увеличения вклада азотсодержащих и алициклических карбоксилированных компонентов вечной мерзлоты и аллохтонного морского РОВ в морях Восточной Арктики.
3. Молекулярное картирование водных масс по составу выделенного РОВ методом МС-ИЦР ПФ позволяет идентифицировать биодоступные лабильные компоненты вечной мерзлоты, поступающие со стоком великих сибирских рек, на фоне консервативного углерода морских вод.
4. Молекулярный состав РОВ придонных слоев в регионах с повышенной эмиссией метана характеризуется более высоким вкладом полифенольных соединений.
5. Прогностическая модель «молекулярный состав РОВ – асимметрия спектра флуоресценции РОВ морской воды» и представительные образцы РОВ, выделенные в препаративных количествах из Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, позволяют осуществлять мониторинг воздействия климата на указанные моря российской Арктики.

### **Личный вклад автора**

В результаты диссертационной работы положены результаты, полученные автором самостоятельно или при его непосредственном участии в период с 2019 по 2026 годы. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, производил непосредственный отбор проб и их анализ на научном оборудовании, разрабатывал и модифицировал методики анализа, участвовал в обработке и интерпретации полученных результатов исследования. В работе <sup>1</sup> автор экспериментально показал принципиальную возможность замены упакованного сорбента Bond Elut PPL насыпным сорбентом Bondesil PPL для экстракции фульвокислот из природных вод путем установления молекулярного подобия полученных экстрактов. В работе<sup>2</sup> определены

---

<sup>1</sup> **Khreptugova A.N.**, Mikhnevich, T.A., Molodykh, A.A., Melnikova, S.V., Konstantinov, A.I., Rukhovich, G.D., Volikov A.B., Perminova, I.V. Comparative Studies on Sorption Recovery and Molecular Selectivity of Bondesil PPL versus Bond Elut PPL Sorbents with Regard to Fulvic Acids // *Water*. – 2021. – Vol. 13, No. 24. – P. 3553.– EDN JWXWHJ. Импакт-фактор 3.0 (JIF), 0.94 п.л.

<sup>2</sup> Volikov A.B., Sobolev, N.A., **Khreptugova, A.N.**, Perminova, I.V. Static and dynamic sorption of DOM on Bond Elute PPL and Bondesil PPL sorbents: physical-chemical characteristics // *Separation Science and Technology*. – 2023. – Vol. 58, No. 4. – P. 642–653. – EDN MNBCXG. Импакт-фактор 2.3 (JIF), 0.69 п.л.

ключевые физико-химические характеристики насыпного сорбента Bondesil PPL, обеспечивающие возможность масштабирования процессов выделения РОВ из природных вод. В работе<sup>3</sup> охарактеризованы молекулярные и спектральные свойства РОВ вечной мерзлоты и показано их принципиальное отличие от РОВ морских вод. В работе<sup>4</sup> разработан метод выделения РОВ в граммовых количествах с использованием насыпного сорбента Bondesil PPL, который был успешно применен на научно-исследовательском судне. Получены репрезентативные образцы РОВ для Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря, отражающие специфику выноса терригенного и мерзлотного ОБ в шельфовые воды Арктики, что открывает возможность их использования в качестве образцов сравнения для оценки изменений выноса РОВ и изучения его трансформации в системе «река–море» в последующих экспедициях. В работе<sup>5</sup> разработана и валидирована прогностическая модель, связывающая молекулярный состав образцов РОВ со спектральными характеристиками образцов РОВ морской воды. Показана принципиальная возможность использования мониторинга параметров светопоглощения и флуоресценции морской воды для косвенной оценки молекулярного состава РОВ. Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертационной работы вклад Хрептуговой А.Н. является основополагающим.

#### **Апробация диссертационной работы**

Результаты диссертационной работы представлены в виде стендовых и устных докладов на следующих конференциях: Шестая, Девятая и Десятая международные конференции отделения СНГ международного гуминового общества (IHSS) НИТ-2021 (25-29 сентября 2021), НИТ-2024 (25-28 октября 2024, Москва, Россия), НИТ-2025 (25-27 сентября 2025, Сыктывкар, Россия); Международная конференции «21st International Humic Substances Society Conference» (6-11 августа 2023, Сантьяго, Чили) и «22nd Meeting of the International Humic Substances Society» (25-30 августа 2024, Римини, Италия). Результаты исследования представлены в формате лекционного доклада на Международной школе по экологии “International School on Ecology: Waste Management” 13-23 ноября 2023 и 26 – 4 сентября 2024 гг.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122040600057-3.

---

<sup>3</sup> Sobolev, N.A., Larionov, K.S., Mryasova, D.S., **Khreptugova, A.N.**, Volikov, A.B., Konstantinov, A.I., Volkov, D.S., Perminova, I.V. Yedoma Permafrost Releases Organic Matter with Lesser Affinity for Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> as Compared to Peat from the Non-Permafrost Area: Risk of Rising Toxicity of Potentially Toxic Elements in the Arctic Ocean // *Toxics*. – 2023. – Vol. 11, No. 6. – P. 483. – EDN SSAOHP. Импакт-фактор 4.1 (JIF), 0.88 п.л.

<sup>4</sup> **Khreptugova A.N.**, Konstantinov A.I., Mikhnevich T.A., Matsubara F., Gustafsson Ö., Semiletov I.P., Perminova I.V. Onboard Large-Scale Isolation and Characterization of Three Reference DOM Materials from Siberian Arctic Shelf Marine Water // *ACS Omega*. – 2025. – Vol. 10, No. 7. – P. 6406-6418. – EDN NRTRTH. Импакт-фактор 4.3 (JIF), 0.81 п.л.

<sup>5</sup> **Khreptugova, A.N.**, Petrov, K.V., Pechnikova, G.S., Shirshin E.A., Volkov D.S., Volikov A.B., Semiletov I.P., Perminova I.V. Arctic shelf water can be categorized by sampling site linking its optical parameters and molecular composition of SPE-DOM // *Aquatic Sciences*. – 2026. – Vol. 88, No. 45. – DOI 10.1007/s00027-026-01276-5. Импакт-фактор 2.2 (JIF), 1.06 п.л.

### **Публикации**

По материалам диссертационного исследования опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

### **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 239 страницах машинописного текста и включает 105 рисунков, 21 таблицу, 12 приложений (15 таблиц) и список цитируемой литературы, состоящий из 218 наименований.

## 1. Обзор литературы<sup>6</sup>

### 1.1. Арктический регион и климатообразующие процессы

#### 1.1.1. Отложения многолетнемерзлых пород как обширный резервуар захороненного углерода

Арктическая зона — это обширный высокоширотный регион Северного полушария, включающий прибрежные области Евразии и Северной Америки, акваторию Северного Ледовитого океана с островными системами, а также части Атлантического и Тихого океанов. Южная граница региона условно определяется Северным полярным кругом (66° 33' с. ш.), при общей площади порядка 21 млн км<sup>2</sup>. Арктические территории охватывают около 4% поверхности Земли и содержат приблизительно треть глобальных запасов ОУ [1]. Арктический шельф представляет собой крупнейшую и наиболее мелководную зону мирового океана, средняя глубина которой составляет 100 м [2]. Арктический шельф, охватывающий Баренцево море, Карское море, море Лаптевых, Восточно-Сибирское и Чукотское моря, является ключевой зоной пресноводного стока крупных сибирских рек (Обь, Енисей, Лена, Индигирка, Колыма), транспортирующих континентальное ОВ и формирующих стратифицированную структуру водных масс [2,3]. Несмотря на стратегическое значение арктического шельфа как резервуара многолетнемерзлых пород, нефти и газа, его биогеохимические процессы остаются недостаточно изученными из-за тяжёлых природных условий и сезонного ледового покрова [4].

Вечная мерзлота — это многолетнемерзлый грунт с содержанием льда и ОВ, сохраняющий температуру 0°C и ниже не менее двух лет [5]. Её мощность варьирует от 50 до 650 м и определяется рядом факторов — от геоморфологии и гидрологии до климата и

---

<sup>6</sup> При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

**Khreptugova A.N.**, Mikhnevich T.A., Molodykh A.A., Melnikova S.V., Konstantinov A.I., Rukhovich G.D., Volikov A.B., Perminova I.V. Comparative Studies on Sorption Recovery and Molecular Selectivity of Bondesil PPL versus Bond Elut PPL Sorbents with Regard to Fulvic Acids // *Water*. – 2021. – Vol. 13, No. 24. – P. 3553. – EDN JWXWHJ. Импакт-фактор 3.0 (JIF), 0.94 п.л.

Volikov A.B., Sobolev N.A., **Khreptugova A.N.**, Perminova I.V. Static and dynamic sorption of DOM on Bond Elute PPL and Bondesil PPL sorbents: physical-chemical characteristics // *Separation Science and Technology*. – 2023. – Vol. 58, No. 4. – P. 642-653. – EDN MNBCXG. Импакт-фактор 2.3 (JIF), 0.69 п.л.

Sobolev N.A., Larionov K.S., Mryasova D.S., **Khreptugova A.N.**, Volikov A.B., Konstantinov A.I., Volkov D.S., Perminova I.V. Yedoma Permafrost Releases Organic Matter with Lesser Affinity for Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> as Compared to Peat from the Non-Permafrost Area: Risk of Rising Toxicity of Potentially Toxic Elements in the Arctic Ocean // *Toxics*. – 2023. – Vol. 11, No. 6. – P. 483. – EDN SSAOHP. Импакт-фактор 4.1 (JIF), 0.88 п.л.

**Khreptugova A.N.**, Konstantinov A.I., Mikhnevich T.A., Matsubara F., Gustafsson Ö., Semiletov I.P., Perminova I.V. Onboard Large-Scale Isolation and Characterization of Three Reference DOM Materials from Siberian Arctic Shelf Marine Water // *ACS Omega*. – 2025. – Vol. 10, No. 7. – P. 6406-6418. – EDN NRTRTH. Импакт-фактор 4.3 (JIF), 0.81 п.л.

**Khreptugova, A.N.**, Petrov, K.V., Pechnikova, G.S., Shirshin E.A., Volkov D.S., Volikov A.B., Semiletov I.P., Perminova I.V. Arctic shelf water can be categorized by sampling site linking its optical parameters and molecular composition of SPE-DOM // *Aquatic Sciences*. – 2026. – Vol. 88. – P. 45. – DOI 10.1007/s00027-026-01276-5. Импакт-фактор 2.2 (JIF), 1.06 п.л.

растительного покрова. [6]. В зависимости от географического распространения выделяют сплошную (90–100% покрытия), прерывистую (50–90%), островную (0–50%) и изолированную мерзлоту (рис. 1.2) [5]. Несмотря на масштабы, процессы деградации и высвобождения ОУ в Арктической зоне Российской Федерации остаются недостаточно изученными. Это связано с труднодоступностью региона и почти круглогодичным ледовым покровом, что создает неопределенность в оценке вклада арктического ОУ в глобальный цикл углерода.

На рисунке 1.1 представлены ключевые пути мобилизации ОУ в арктических экосистемах, включая процессы транспорта, отложения и эмиссии. Помимо деградации многолетнемерзлых пород, существенный вклад в высвобождение реликтового ОУ вносят сопутствующие процессы: образование таликов [7], развитие термокарста [8], расширение талых озер, миграция южной границы вечной мерзлоты на север [9], береговая эрозия и термоабразия побережий, приводящие к выносу около 46,5 Тг ОУ в год в шельфовые воды [10].

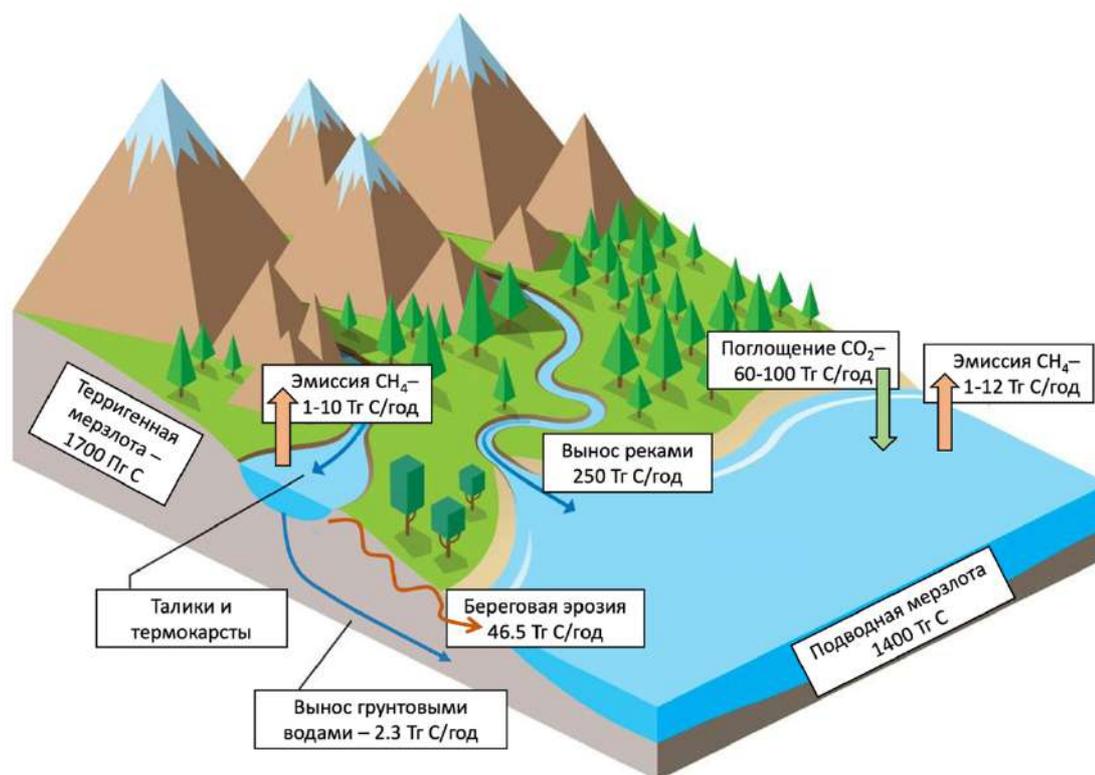


Рисунок 1.1. Круговорот углерода в арктических экосистемах: источники, транспорт и поглощение. Основные пути поступления углерода в прибрежные воды включают речной сток, грунтовые воды и береговую эрозию.

Значительные запасы многолетнемерзлого ОУ сосредоточены в отложениях подводной вечной мерзлоты (1400 Тг С) в шельфовой зоне Арктики, которая охватывает около 80% мерзлотных отложений мирового океана [11]. Подводная вечная мерзлота значительно уязвимее наземной из-за более интенсивной деградации вследствие воздействия геотермального теплового потока и нагрева морской воды в районах речного стока и тектонических разломов [4].

Дестабилизация отложений сопровождается высвобождением захороненного ОВ, что приводит к активизации микробных сообществ, способствующих эмиссии парниковых газов с высокой климатической активностью таких как метана и углекислого газа [12,13]. Последний частично поглощается арктическим океаном (от -66 до -180 Тг С/год) [14], однако сокращение морского ледового покрова приводит к снижению эффективности поглощения CO<sub>2</sub>. В долгосрочной перспективе деградация мерзлотных отложений может запустить самоподдерживающийся цикл потепления благодаря положительной обратной связи "потепление - деградация мерзлоты - включение ОВ в биогеохимический цикл - дополнительная эмиссия CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> - потепление" [15–18].

Помимо отложений глубоководной вечной мерзлоты, АЗРФ представляет собой крупнейший в мире терригенный резервуар ОУ, сосредоточенного в многолетнемерзлых отложениях, с оценочными запасами до  $1700 \cdot 10^{12}$  кг ОУ — около 50% глобального континентального ОУ [19]. В условиях деградации мерзлоты происходит интенсивное высвобождение реликтового ОВ, значительная часть которого поступает в речную сеть и далее в шельфовую зону Арктики (рисунок 1.2). Совокупный годовой вынос углерода по современным оценкам достигает 250 млрд тонн, включая 48,3 млрд тонн (РОВ), 8,9 млрд тонн взвешенного ОУ и 2,3 млрд тонн ОУ, поступающего со стоком грунтовых вод. Таким образом, шельфовая зона Арктики представляет собой обширный резервуар ОУ, аккумулирующий как реликтовое ОВ, захороненное в глубоководных многолетнемерзлых отложениях, так и современное, поступающее с речным стоком сибирских рек, несущих продукты деградации континентальных многолетнемерзлых пород. Сочетание этих двух источников формирует уникальную структуру региона, определяющего решающую роль шельфовой зоны Арктики в глобальном цикле углерода.



Рисунок 1.2. Распространение многолетнемерзлых пород в АЗРФ, основные водосборные бассейны рек и батиметрия прилегающих морей.

Молекулярные характеристики реликтового и современного ОУ существенно различаются вследствие различной степени трансформации: современное ОВ, прошедшее стадию гумификации, обогащено ароматическими и окисленными структурами, тогда как захороненное ОВ сохраняет высокую долю алифатических, биолабиальных соединений с повышенной реакционной способностью и биодоступностью [5,20]. Рост доли реликтового ОУ в составе современного РОВ, обусловленный деградацией многолетнемерзлых пород, приводит к смещению молекулярного профиля РОВ, особенно в прибрежных шельфовых акваториях, где влияние речного выноса наиболее выражено. Эти изменения требуют учёта при интерпретации молекулярных данных и оценке биогеохимической роли РОВ в арктических морях.

В условиях усиливающегося потепления арктического климата остаётся слабо изученной молекулярная динамика поступления и трансформации ОУ, высвобождаемого при деградации мерзлотных отложений, в шельфовой зоне Арктики. Недостаток количественной информации об этих процессах ограничивает точность климатических прогнозов. Комплексный анализ РОУ на молекулярном уровне позволяет выявить ключевые пути его деструкции и биодоступности, включая микробные и фотохимические механизмы. В этой связи особую научную значимость приобретает высокоточное картирование молекулярных характеристик РОУ в арктических водах, как основа для оценки вклада деградации мерзлоты в эмиссию парниковых газов и разработки моделей углеродного цикла.

Таким образом, Арктический шельф РФ представляет собой уникальную геосистему — крупнейшую и наиболее мелководную шельфовую зону мирового океана, одновременно являясь масштабным резервуаром реликтового ОУ многолетнемерзлых отложений и газогидратных залежей. В условиях глобального потепления дестабилизация этих отложений может привести к высвобождению значительных объёмов захоронённого углерода и его включению в современные биогеохимические процессы углеродного цикла. В этой связи особую актуальность приобретает комплексный молекулярный анализ природного ОВ, позволяющий выявить ключевые механизмы его трансформации и биодоступности — как микробного, так и фотохимического происхождения.

### **1.1.2. Формирование состава растворённого органического вещества шельфовых вод Арктики и его динамика под влиянием стока сибирских рек**

В арктическом регионе прослеживаются общие закономерности в выносе растворённого и взвешенного ОВ, однако пространственное распределение этих потоков существенно варьируется. Согласно данным базы CASCADE, крупнейшие сибирские реки являются основными источниками терригенного ОУ, поступающего в шельфовые моря Арктики [21,22]. Вынос терригенного ОУ в российский сектор Арктики в пять раз выше, чем в Северо-Американский, что связано с особенностями гидрологии и структуры водосборов. Реки

Российской Арктики обеспечивают 80% поступления ОУ в Северный Ледовитый океан, из которых 60% составляет почвенный углерод.

Поступление ОВ в шельфовые воды с речным стоком характеризуется сезонностью: весенний паводок обеспечивает поступление более 75% годового стока лигнина, что свидетельствует о значительном поступлении свежего растительного детрита. В зимний период поступающий РОВ характеризуется более высокой степенью деградации, что связано с поступлением ОУ из почв и торфяников [22]. Региональная специфика распределения почвенного ОУ в арктических морях обусловлена различиями в гидрологическом режиме и источниках ОВ. В морях Восточной Арктики (Восточно-Сибирское море и море Лаптевых) вклад почвенного ОУ составляет 47%, тогда как в Карском море этот показатель достигает 60%, что отражает особенности речного стока и состава водосборных бассейнов. В таблице 1.1 систематизированы данные, характеризующие поступление ОВ в арктические реки.

Основной источник РОВ в бассейне реки Обь – Васюганское болото, крупнейшая болотная система Северного полушария, где доминируют сфагновые мхи и ОВ торфяного происхождения [2]. Из литературных данных известно, что молекулярный состав РОВ реки Обь характеризуется низким содержанием лигнин-фенолов древесного происхождения [22,23], а также значительным присутствием углеводов (рисунок 1.3), что свидетельствует о значительной переработке РОВ бактериальными сообществами. Однако после слияния Оби с Иртышом, характеризующимся преимущественно аллохтонным происхождением, наблюдается изменение молекулярного состава РОВ, выражающееся в повышении степени окисленности, увеличении доли гетероциклических соединений, вклада лигнин-фенолов и снижении молекулярного разнообразия [24]. Эти изменения указывают на существенную трансформацию ОВ в речных водах, прежде чем оно достигает шельфовой зоны Карского моря.

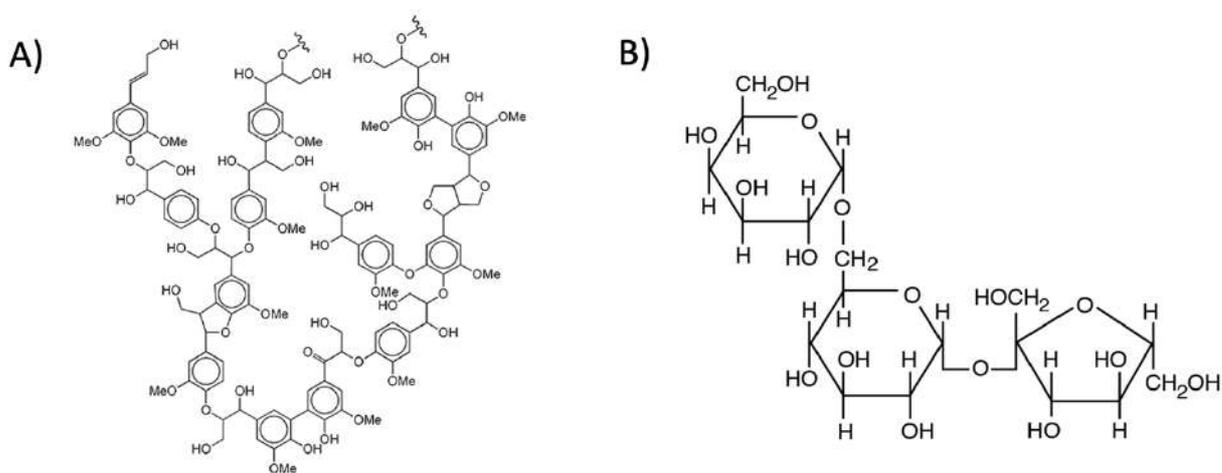


Рисунок 1.3. Структурные формулы представителей классов: а) лигнина, б) углеводов.

Енисей, обладая наибольшим годовым стоком среди арктических рек (636 км<sup>3</sup>/год), характеризуется высокими концентрациями лигнин-фенолов (до 109 мкг/л), что свидетельствует

о значительном поступлении растительного детрита в речную систему. Преобладание ванилиновых лигнин-фенолов и пониженные значения соотношения S/V в составе РОВ реки Енисей указывает на доминирующее влияние голосеменных растений и бореальных лесов в формировании молекулярного состава РОВ. Покрытие водосбора лесами достигает 67%, что делает Енисей вторым по значимости источником лигнина среди арктических рек [22]. Высокое соотношение C/N (28.7) свидетельствует о большей степени трансформированности и ароматичности молекулярного состава РОВ.

Таблица 1.1. Сравнительная характеристика РОВ в арктических реках

Река	Обь	Енисей	Лена	Колыма	Инди́гирка
Основной источник РОВ [25]	Болота, торфяники	Бореальные леса	Бореальные леса, мерзлота	Многолетнемерзлые отложения, тундра	Многолетнемерзлые отложения, тундра
Вынос лигнина с речным стоком, млрд. т/год [11]	21.50	54.30	91.60	6.16	4.20
Площадь мерзлоты в водосборном бассейне, % [21]	~5	40	78-93	~100	~100
Содержание РОУ в период половодья, мг/л [22]	3.6	8.1	10.5	5.6	4.9
SUVA <sub>254</sub> , л/мг·м-1	2.1	3.4	4.2	3.8	3.1
Соотношение C/N [26]	25.3	28.7	30.1	21.4	19.8
Флуоресцентные компоненты FDOM [27]	Преобладание гуминовых веществ	Высокая ароматичность гуминовых веществ	Высокое содержание гуминовых фракций	Низкая ароматичность, значительная доля белковых соединений	Низкое содержание гуминовых веществ, высокая автохтонная продукция

Дегра́дация многолетнемерзлых отложений, интенсифицированная термоабразией побережий Восточно-Сибирского, морей Лаптевых, Чукотского (Россия) и Бофорта (США), мобилизует до 33% терригенного ОУ, поступающего в арктические шельфовые моря. В Восточной Арктике, особенно в бассейнах рек Лена, Инди́гирка и Колыма, вклад мерзлотного

ОУ в общий терригенный поток превышает 50%, что обусловлено экстенсивным распространением криолитозоны: вечная мерзлота охватывает ~93% бассейна Лены и практически 100% водосборов Индигирки и Колымы, где залегают отложения ледового комплекса с концентрацией ОУ  $14 \pm 8$  кг/м<sup>3</sup> [11]. Летний поверхностный и подповерхностный дренаж в этих системах формирует речной сток с аномально высокими концентрациями ОУ, достигающими 60 мг/л [11]. Молекулярный состав РОВ реки Лена, наряду с влиянием мерзлотного ОВ, определяется значительным вкладом лигнин-фенолов из детрита бореальных сосудистых растений [23]. Сезонная динамика проявляется в обогащении РОВ амино- и нейтральными сахарами в период весеннего половодья, что указывает на интенсивную микробную деградацию мерзлотного РОВ в речном стоке. В меженный период состав РОВ сдвигается в сторону рефрактерных форм, устойчивых к биodeградации. РОВ бассейна реки Колыма характеризуется высоким вкладом нейтральных сахаров, что говорит о высокой микробиологической трансформации биолабильного реликтового ОВ возникшего при деградации вечномерзлотных пород. Вклад лигнин-фенолов в РОВ бассейнов рек Индигирка и Колыма является низким, что свидетельствует о слабом поступлении древесного материала [23].

Деградационные процессы в бассейнах рек Лена, Индигирка и Колыма существенно модифицируют молекулярный состав РОВ. Для реликтового РОВ мерзлотных отложений характерен высокий вклад лабильных алифатических компонентов (жирные кислоты, воски, углеводороды), отличающихся повышенной реакционной способностью и подверженных микробной деградации (рисунок 1.4) [11,24]. Экспериментально подтверждено, что 83–97% данных соединений минерализуется в течение 28 суток после высвобождения в естественных условиях [20]. Углеводы, как наиболее лабильная фракция, полностью утрачивают структурную целостность за первую неделю, что определяет их ключевую роль в начальной фазе микробной трансформации РОВ в речно-прибрежных экосистемах. Данные процессы обуславливают интенсивную переработку терригенного РОВ до поступления в морскую среду, что требует учета при интерпретации молекулярного состава шельфовых вод.

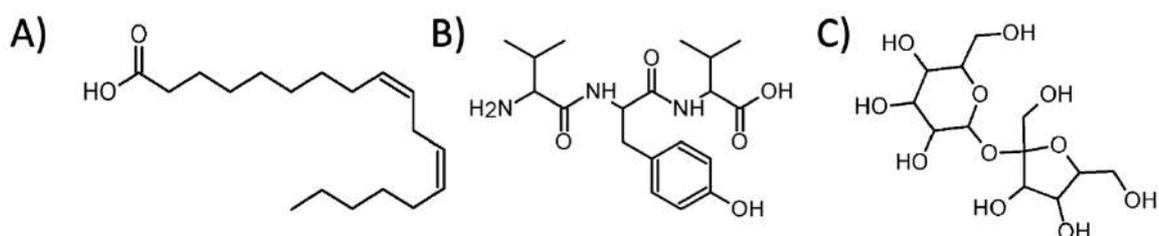


Рисунок 1.4. Структурные формулы классов А) липидов, В) пептидов, С) углеводов в составе многолетнемерзлых пород.

По мере деградации вечной мерзлоты происходит изменение молекулярного состава РОВ, сопровождающееся снижением доли алифатических соединений и углеводов и увеличением

вклада устойчивых ароматических соединений (ГВ и таннинов). Этот процесс приводит к повышенной устойчивости РОВ к микробиологическому разложению в водных экосистемах. Таким образом, трансформация РОВ многолетнемерзлых пород начинается ещё в речных системах, и к моменту поступления в шельфовые воды оно значительно утрачивает алифатическую компоненту вследствие её микробного разложения. В результате этих процессов молекулярный состав РОВ в арктических реках постепенно приближается к характеристикам крупных речных систем, что затрудняет идентификацию реликтового мерзлотного РОУ в морской среде.

Таким образом, арктический шельф представляет собой ключевую зону разгрузки континентального ОБ, обладающего уникальной молекулярной спецификой, связанной с особенностями водосборных бассейнов. В регионах активного таяния многолетнемерзлых пород продукты деградации поступают в шельфовые воды, обогащая углеродный пул биодоступными алифатическими соединениями, углеводами, пептидами и слабоокисленными гетероциклическими структурами, что указывает на вовлечение реликтового ОБ в современный цикл углерода. Однако в настоящее время внимание исследований сосредоточено преимущественно на молекулярной специфике речного РОВ и его водосборных бассейнов, тогда как состояние шельфовой зоны Арктики — наиболее уязвимого региона деградации ОБ — практически не изучено. Отсутствие систематического мониторинга и молекулярного картирования РОВ в шельфовых водах существенно ограничивает понимание роли этого региона в трансформации и мобилизации реликтового ОБ в условиях изменения климата.

### **1.1.3. Роль деградации многолетнемерзлых отложений в эмиссии парниковых газов на Арктическом шельфе**

Шельф морей Восточной Арктики (МВА) представляет собой крупнейший арктический резервуар углерода, содержащий >80% законсервированного ОБ в форме подводной мерзлоты, газогидратов и подстилающего термогенного газа [28]. Метановые гидраты — кристаллические клатраты, стабилизированные при  $T \ll 0^\circ\text{C}$  и  $P \gg 25$  атм в порах мерзлых осадков, — формируются при инкапсуляции  $\text{CH}_4$  в ледяную матрицу. Ранее считавшиеся геохимически инертными из-за непроницаемой структуры [29], глубоководные мерзлотные отложения ныне признаны активным биогеохимическим компонентом. Приближение их температуры к точке таяния, обусловленное прогревом придонных вод речным стоком, индуцирует деградацию клатратов с масштабной эмиссией  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  [13,30]. Эмиссия парниковых газов в Арктике рассматривается как ключевой фактор усиления современного потепления за счёт положительной обратной связи, включающей последовательность процессов: повышение температуры – деградация многолетнемерзлых отложений – мобилизация ОБ – усиление эмиссии  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  – дальнейшее потепление [15–18].

Ранее морской лед ограничивал выбросы метана с арктического шельфа в атмосферу, однако с ускоряющимся потеплением Арктики (прогнозируемое повышение температуры  $\sim 8^\circ\text{C}$  к концу XXI века) сокращение ледового покрова становится неизбежным. В отличие от глубоководных районов, где метан в основном окисляется в толще воды, мелководный шельф Российской Арктики способствует его прямому поступлению в атмосферу [30,31]. По современным оценкам, эмиссия метана в шельфовой зоне Восточной Арктики превышает 8 млрд т/год, при этом ускорение деградации подводной мерзлоты превращает этот процесс в значимый элемент регионального и глобального углеродного цикла [32].

Данные Шаховой и соавт. [28] за 15 лет фиксируют изменчивость потоков  $\text{CH}_4$  на 3–5 порядков, где основным контролирующим фактором является состояние подводной мерзлоты, а не текущий метаногенез. В районах с начальными стадиями деградации мерзлоты потоки остаются низкими ( $\leq 3$  мг/м<sup>2</sup>·сут), умеренные выбросы (3–30 мг/м<sup>2</sup>·сут) отражают вклад современного метана и частичное освобождение реликтовых гидратов, а максимальные потоки (30–176 г/м<sup>2</sup>·сут) связаны с микробной активностью и деградацией гидратов и органики. Дальнейшее потепление может усилить эти процессы, особенно в прибрежных мелководных зонах.

На шельфе Восточной Арктики выявлены зоны аномально высокой эмиссии метана («hot spots»), охватывающие до 10% акватории арктического шельфа и характеризующиеся локализованными выбросами  $\text{CH}_4$  на масштабах от десятков до тысяч метров [12,33,34]. По данным исследования Шаховой и соавт. [28] (рисунок 1.5), пространственное распределение растворённого метана в поверхностных водах существенно варьирует по широтам (рисунок X):  $<10$  нМ в южных районах ( $<65^\circ\text{N}$ ), повышение до  $\sim 70^\circ\text{N}$  в связи с речным стоком и ростом содержания терригенного органического вещества, а на высокоширотном шельфе ( $>70^\circ\text{N}$ ) фиксируются резкие пики  $>100$  нМ, в 10–100 раз превышающие фон, с локальными значениями  $>1000$  нМ, указывающими на мощные выбросы из подводных источников.

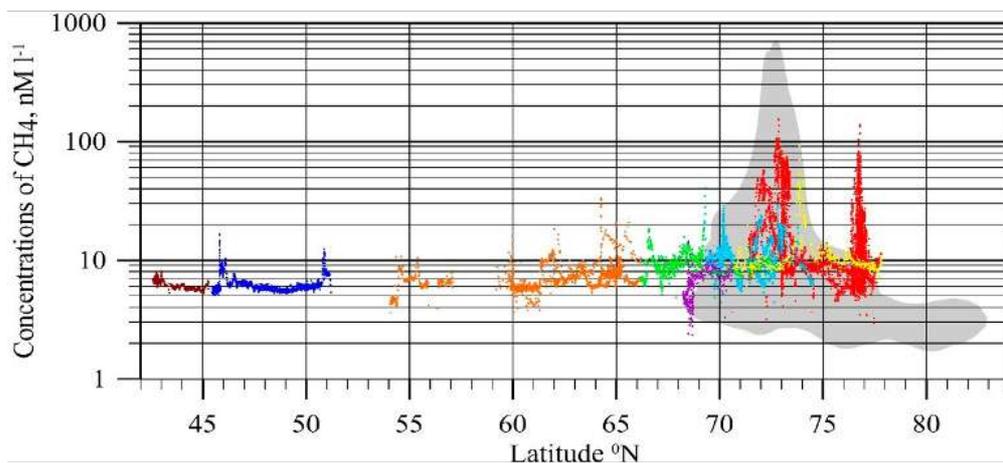


Рисунок 1.5. Распределение растворенного  $\text{CH}_4$  в поверхностных водах шельфовых морей Арктики в осенний период наблюдений 2004-2012 г.: фиолетовый — Баренцево море, желтый - Карское море, красный - море Лаптевых, светло-голубой цвет – Восточно-Сибирское море, зелёный — Чукотское море, оранжевый — Берингово море, тёмно-синий — Охотское море, коричневый — Японское море. Серая зона представляет объединенный набор данных, полученных в поверхностных водах шельфа МВА[28].

Шельфовые МВА, включая моря Лаптевых и Восточно-Сибирское, выступают значимыми источниками атмосферной эмиссии метана, особенно в зонах деградирующей подводной мерзлоты. Концентрации  $\text{CH}_4$  в морской воде в этих регионах превышают фоновые значения в 10–100 раз, достигая 1000 нМ в наиболее активных областях (рисунок 1.5). Море Лаптевых, крупнейший шельфовый регион с интенсивными выбросами, характеризуется очагами с концентрациями до 1000 нМ, обусловленными разрушением ледовых комплексов и береговой эрозией. Восточно-Сибирское море демонстрирует пиковые значения 50–300 нМ, что связано с высокой степенью деградации подводной мерзлоты. Для Карского моря характерны умеренные уровни эмиссии с локальными «горячими точками» до 100 нМ под влиянием речного стока.

В настоящее время проводятся активные исследования, направленные на выявление источников эмиссии метана на шельфе МВА и механизмов, обуславливающих его высвобождение. В работе Овердуина и соавт. [35] проанализированы ключевые механизмы поступления метана из подводной вечной мерзлоты арктического шельфа, на примере центральной части шельфа моря Лаптевых. Изотопный анализ свидетельствует о его множественном происхождении, включая биогенный, термогенный и абиогенный пути формирования [36]. Микробиологический метаногенез является ключевым механизмом образования метана в анаэробных условиях талых многолетнемерзлых отложений [37], где метаногенные археи преобразуют реликтовое ОВ двумя основными путями, описанными в работе Хейса и соавт.[37] :

Гидрогенотрофный метаногенез, доминирующий при низком рН и ограниченной доступности ОВ, основан на восстановлении  $CO_2$  водородом по реакции:



Метан, образующийся при этом процессе, характеризуется значительной изотопной лёгкостью ( $\delta^{13}C$  от -110 до -60‰) и преобладает на ранних этапах деградации мерзлоты, когда доступное органическое вещество ограничено.

По мере повышения рН и накопления органических кислот, в частности ацетата, возрастает роль ацетокластического пути, в котором образование метана происходит при разложении ацетата:



Этот процесс приводит к формированию метана с более тяжёлым изотопным составом ( $\delta^{13}C$  от -70 до -30‰) и становится преобладающим при увеличении доступности органического субстрата в ходе прогрессирующей деградации мерзлоты.

Важным источником метана также является дестабилизация газогидратов, устойчивых при низких температурах и высоком давлении согласно работе Макса и соавт. [38], распад которых в условиях потепления и деградации мерзлоты сопровождается реакцией:



приводящей к высвобождению метана в поровое пространство осадков. При этом деградация мерзлоты способствует повышению проницаемости осадков, облегчая миграцию как биогенного, так и термогенного метана из глубинных горизонтов.

**Анаэробное окисление метана (АОМ) в зоне сульфатно-метанового перехода (SMTZ)** является основным биогеохимическим барьером, ограничивающим поступление метана в водную толщу, протекая по механизму [35]:



и контролируется консорциумом метанотрофных архей и сульфатредуцирующих бактерий. Однако при высоких потоках газа, характерных для мелководного арктического шельфа, скорость рециркуляции воды может быть недостаточной для полного окисления метана, что позволяет значительной доле  $CH_4$  миновать окислительные барьеры. В частности, в условиях Восточно-Сибирского шельфа до 10–50% выделяющегося метана способно достигать атмосферы, усиливая парниковый эффект в Арктическом регионе [4,39].

Формирование таликов в деградирующих многолетнемерзлых отложениях создает каналы для миграции глубинного термогенного метана к поверхности, особенно в зонах активных тектонических разломов, что способствует поступлению  $CH_4$  из глубоких резервуаров в донные

горизонты [35,40]. Выделение метана в процессе деградации подводной мерзлоты определяется взаимодействием микробиологических, геохимических и геофизических факторов, определяющих его последующую трансформацию и транспорт. В зависимости от гидрологических условий и интенсивности потока газа метан может частично окисляться в придонных водах или достигать атмосферы, усиливая парниковый эффект и климатическую обратную связь в Арктике.

Таким образом, особенность арктического шельфа заключается в его ключевой роли в эмиссии парниковых газов, что делает этот регион уникальным с точки зрения экологической обстановки и глобального цикла углерода. В условиях деградации подводной вечной мерзлоты шельфовая зона становится источником древнего углерода, вовлекаемого в активный биогеохимический цикл и преобразующегося в парниковые газы. При этом молекулярный состав РОВ, как носителя информации о происхождении и трансформации ОУ, способен служить основой для разработки молекулярно-основанного мониторинга эмиссии парниковых газов. Однако в настоящее время практически отсутствуют исследования, направленные на установление взаимосвязи между молекулярным составом РОВ и эмиссией парниковых газов на шельфе, что существенно ограничивает возможности прогнозирования метановых выбросов и оценки вклада арктических систем в глобальные климатические изменения.

## **1.2. Молекулярные и спектральные характеристики растворенного органического вещества в природных водах**

### **1.2.1. Молекулярная специфика растворенного органического вещества и процессы трансформации**

Северный Ледовитый океан получает около 10% мирового речного стока, главным образом через крупные сибирские и североамериканские реки (Обь, Енисей, Лена и др.), ежегодно приносящие ~2350 км<sup>3</sup> пресной воды [37]. Речной сток играет ключевую роль в биогеохимии Арктики, обеспечивая перенос ОВ в растворённой и взвешенной форме, влияя на стратификацию и тепловой режим шельфовых морей [41,42]. Растворённое органическое вещество (РОВ) традиционно определяется как фракция, проходящая через фильтр 0,45 мкм [42], однако унифицированного протокола фильтрации не существует: наряду с мембранными фильтрами используют стекловолоконные (0,7 мкм) и стерилизующие фильтры (0,2 мкм) [43], что требует учёта методологических различий при интерпретации данных. Вещество, не проходящее через этот фильтр, называется взвешенным органическим веществом (ВОВ) (рисунок 1.6). Ежегодный терригенный приток органического углерода в арктические шельфовые воды составляет 18–26 млрд тонн в виде РОВ и 4–6 млрд тонн в виде ВОВ, что указывает на преобладание растворённой фракции. При этом арктические воды характеризуются

крайне низким содержанием неорганических питательных веществ, а основная часть азота и фосфора поступает в органически связанной форме [44].

Трансформация ОВ в эстуариях арктических рек сопровождается эффектом маргинального фильтра, приводящему к осаждению >90% взвешенного ОВ и 20–40% растворённого ОВ за счёт флокуляции глинистых частиц и коллоидов гуминовыми веществами и микробными экзополимерами [11]. Несмотря на эффективную фильтрацию взвесей, растворённая фракция ОВ практически беспрепятственно поступает в шельфовые воды, где характеризуется выраженным терригенным сигналом: повышенным соотношением C/N, ароматичностью и обеднением по  $\delta^{13}\text{C}$  [45]. Концентрация РОВ в морских водах не превышает значений 0.5-1 мг/л в открытом океане и 3-5 мг/л в прибрежных зонах [42].

РОВ формируется как гетерогенный супрамолекулярный ансамбль продуктов окисления биополимеров (лигнин, целлюлоза, белки), стабилизированный слабыми межмолекулярными взаимодействиями [46,47]. В отличие от генетически детерминированных биомолекул, его образование носит стохастический характер, определяемый селекцией структур, устойчивых к биодegradации. Преимущественно низкомолекулярный состав РОВ крупных арктических рек отражает биогеохимические процессы водосборов [48,49], фиксируя стадии мобилизации-трансформации ОВ и служа индикатором климатозависимых изменений [50,51]. Данные свойства позволяют использовать молекулярные маркеры РОВ для оценки потоков терригенного ОВ в Северный Ледовитый океан и прогнозирования его трансформации в морских экосистемах Арктики. Фенольные компоненты РОВ, как правило, более устойчивы к биодegradации [45], особенно по сравнению с алифатическими соединениями, так как только специализированные микроорганизмы (в основном, грибы [52]) способны их разлагать.

Формирование РОВ в морской среде представляет собой результат взаимодействия автохтонных и аллохтонных источников, различающихся по происхождению, молекулярной структуре и степени трансформации. Автохтонная составляющая РОВ синтезируется *in situ* в результате биологических процессов, включая экзосекрецию высокомолекулярных соединений фитопланктоном, клеточный лизис и микробное разрушение частиц органического детрита [53–55], что обуславливает преобладание в её составе растворимых углеводов, аминокислот и липидов [42] (рисунок 1.6). Аллохтонное РОВ транспортируется с континентальным стоком и отражает биогеохимические особенности наземных экосистем: состав почвенного углерода, тип растительного покрова, режим осадков и гидроморфологию водосборного бассейна [56,57]. Эта фракция отличается высоким содержанием гуминовых соединений и конденсированных ароматических структур, обуславливающих её вклад в хромофорную часть РОВ (CDOM) [58,59]. Аллохтонное ОВ тяготеет к конденсированным ароматическим/полифенольным СНО-структурам, тогда как автохтонное представлено гетероатомными

алифатическими/полуфенольными формами с высокими значениями Н/С, продуцируемыми в результате микробной трансформацией [60].

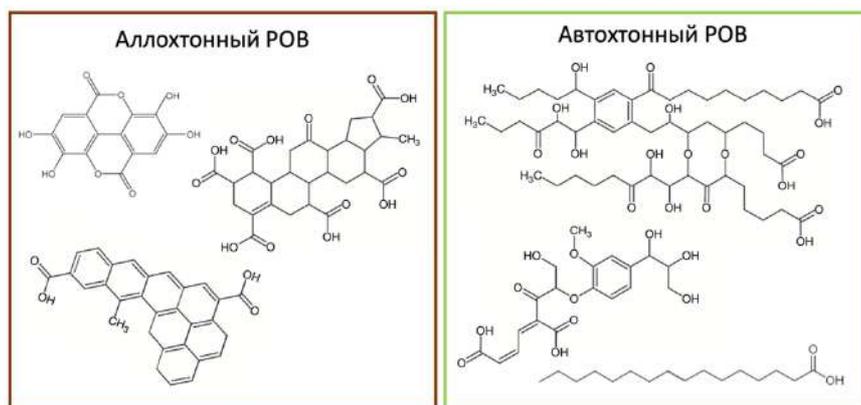


Рисунок 1.6. Молекулярные структуры, характерные для аллохтонного и автохтонного РОВ

В многочисленных исследованиях лигнин используется в качестве универсального биомаркера терригенного ОВ в прибрежных и шельфовых водах [61–63], включая Арктический регион, благодаря его уникальности для сосудистых растений и отсутствию в морском биосинтезе (рисунок 1.7) [64]. Его разветвлённая структура из р-гидроксикоричных спиртов (кониферилового, р-кумарового, синапилового) определяет высокую специфичность к растительным источникам и позволяет количественно оценивать вклад наземного материала в состав РОУ. Соотношения С/V (циннамил/ванилил) используют для оценки древесные и недревесных компонентов растительного материала, S/V (сирингил/ванилил) для лиственных и хвойных источников [22,65].

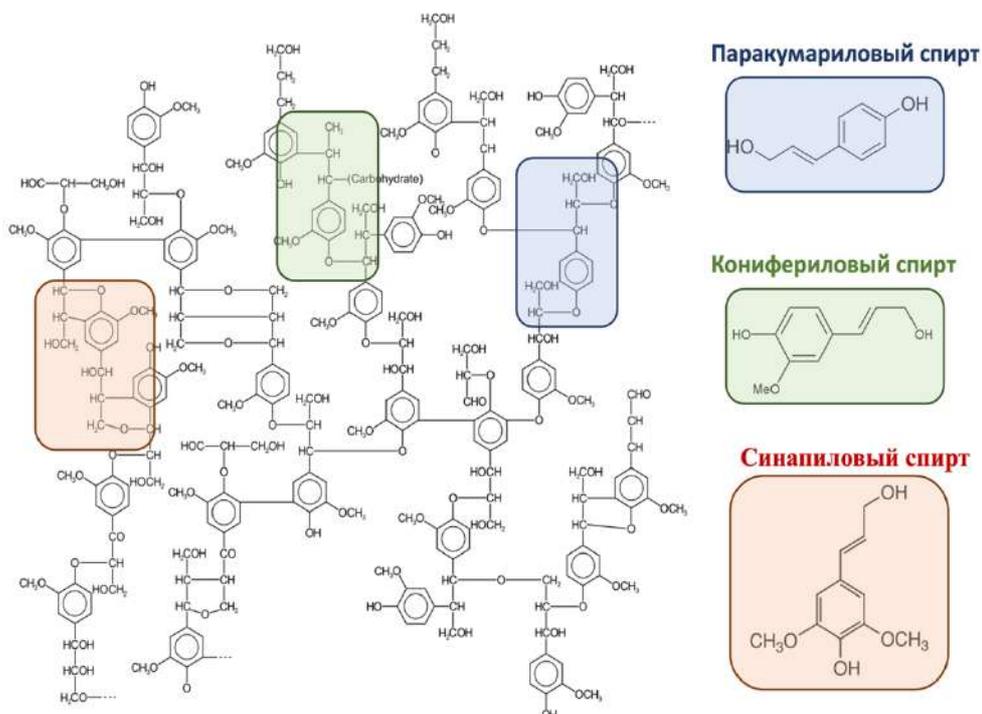


Рисунок 1.7. Фрагмент макромолекулы лигнина, включающий три мономера, формирующих его структуру в различных конфигурациях.

Однако использование лигнина в качестве биомаркера имеет важные ограничения. Он отражает лишь растительный компонент терригенного ОВ, не учитывая вклад почвенного, микробного или ОВ мерзлотного происхождения, характерных для арктических систем. В морской среде лигнин подвергается химической трансформации: увеличение солёности индуцирует переход от высокомолекулярных фракций к низкомолекулярным с повышением степени окисленности вследствие фотохимических и микробных процессов [66]. Низкие концентрации лигнина в морской воде требуют использования чувствительных аналитических методов, что ограничивает рутинное применение метода в мониторинговых исследованиях.

Приоритетную роль липидных (терпеноидных) структур в составе РОВ установил Дж. Линхеер, показавший в работе [67] аномально высокое содержание четвертичного углерода в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах РОВ из эфлюента свалок, озерной и подземной вод при минимальном вкладе лигнина. Комплексный анализ (термохемолит, масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением) подтвердил алифатическую природу этих структур, происходящих из бактериальных и водорослевых терпеноидных прекурсоров, характерных для данных экосистем. В то же время, в РОВ реки Суванни с доминированием лигнинных прекурсоров четвертичный углерод  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектра был преимущественно обусловлен карбоксильными и карбонильными группами [67], демонстрируя зависимость состава РОВ (соотношение ароматических/алициклических окисленных соединений) от специфики биологических источников и экосистемных условий.

В обзоре строения пресноводного РОВ Линхеер и Круэ [68] описывают его как сложную смесь функционализированных (карбоксо-, гидроксо-, амидо-, кето-группы) ароматических и алифатических углеводов, агрегирующих посредством водородных связей, гидрофобных взаимодействий и катионных мостиков, где ключевой структурный компонент (пик  $m/z$  329) содержит полициклическое ядро с карбоксильными (-COOH) и гидроксильными (-OH) группами. Авторы представили упрощенную схему многостадийной масс-спектрометрической фрагментации предложенной молекулы РОВ, демонстрирующую происхождение от глубоко окисленного лигнинового прекурсора и экспериментально подтвердившую сохранение ароматического ядра на всех стадиях деградации несмотря на потерю функциональных групп (рисунок 1.8).

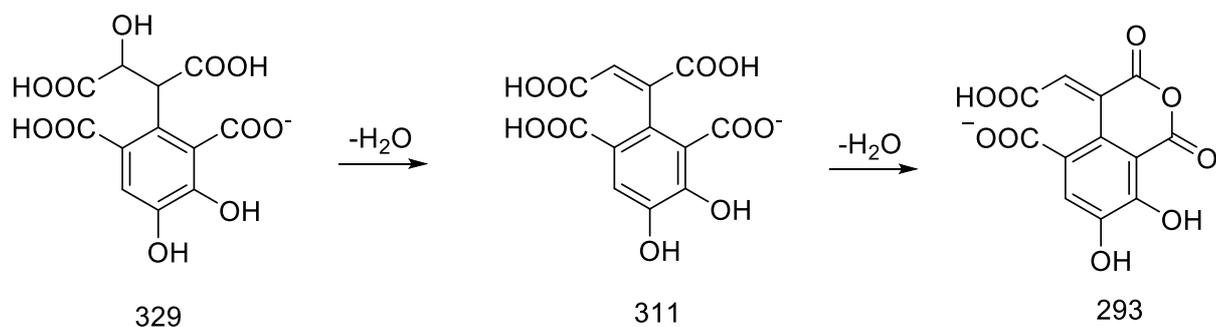


Рисунок 1.8. Гипотетическое исходное соединение для РОВ на основе результатов масс-спектрометрии с реакциями фрагментации стадий. [68]

Параллельно с обзором Линхеер и соавт. [69] опубликовали фундаментальное исследование РОВ Великого соленого озера, выполнив его препаративное фракционирование на семь фракций, дифференцированных по полярности и заряду, и предложив молекулярные структуры для каждой выделенной фракции (рисунок 1.9).

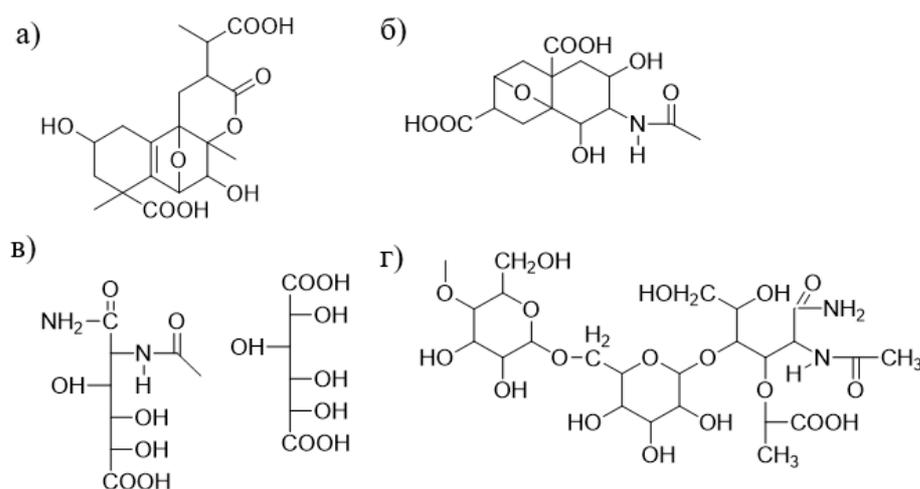


Рисунок 1.9. Структурные модели фракций РОВ из Великого солёного озера [69]: а) гидрофобные кислоты, б) амфифильное РОВ, в) гидрофильная и нейтральная кислоты, г) коллоидная фракция.

Выбор Великого Солёного озера обусловлен его экстремальной солёностью, втрое превышающей океаническую, что определяет преобладание полярных соединений в составе РОВ. Молекулярные формулы, представленные на рисунке 1.7 и полученные по данным элементного анализа,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и масс-спектрометрии с электрораспылением, демонстрируют характерные структурные мотивы для каждой фракции: конъюгированные алициклические каркасы для гидрофобных кислот, линейные терпеноидные структуры для амфифильных соединений и полисахаридные/аминогликозидные мотивы для нейтральной и коллоидной фракций. Все структуры характеризуются высокой степенью функционализации (-COOH, -OH), что сочетает структурную стабильность с высокой реакционной способностью РОВ.

Параллельно исследованиям Линхеера фундаментальный вклад в понимание структуры алифатических компонентов морского РОВ внес Херткорн, определивший в 2006 г. [70] карбоксил-обогащенные алициклические молекулы (Carboxyl-Rich Alicyclic Molecules, CRAM) как ключевой устойчивый к деградации компонент океанического РОВ, повсеместно распространенный в толще океана и доминирующий в глубоководных районах с временем пребывания до тысяч лет. CRAM характеризуются как сложная смесь высококарбоксилированных конденсированных алициклических структур, впервые детально охарактеризованных Херткорном с соавт. [70] методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией в электроспрее, выявившими разветвленные алициклические каркасы с экстремально высокой функционализацией карбоксильными группами (соотношение карбоксильный С/алифатический С = 1:2–1:7). Предложенные модельные структуры (рисунок 1.10) подтверждают преобладание полициклических систем с разветвленной топологией над линейными, что отражается в параметрах эквивалента двойных связей: DBE/C = 0.30–0.68; DBE/H = 0.20–0.95; DBE/O = 0.77–1.75.

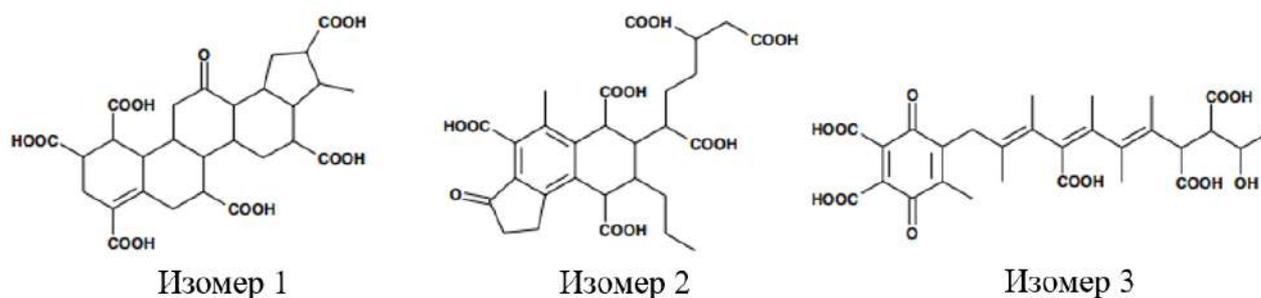


Рисунок 1.10. Изомерные структуры богатых карбоксильными группами алициклических соединений (CRAM) – специфических молекулярных компонентов океанического РОВ, предложенные в работе [70].

Работа Херткорна получила широкое признание в научном сообществе, инициировав идентификацию CRAM не только в океаническом, но и в пресноводном РОВ [71]. Лехтенфельд с соавт. [72] ввели концепцию "острова стабильности" (island of stability, IOS), определяющего когорту из 361 молекулярной формулы, обладающей максимальной устойчивостью к деградации в океанической среде, характеризующейся узким диапазоном атомных соотношений (Н/С ~1.17, О/С ~0.52) и молекулярными массами (~360 и ~500 Да), способными сохраняться в океане свыше 24 000 лет и формирующими долговременный фон РОВ, что отражает конечную стадию трансформации ОБ, достигающего химической инертности вследствие высокой степени окисления и структурной устойчивости. Представленное на рисунке 1.11 распределение молекулярных формул в координатах Н/С – О/С с цветовой кодировкой расчетного времени пребывания подтверждает кластеризацию наиболее устойчивых соединений (жёлтые/красные

точки) в узкой области, где черный эллипс очерчивает более широкий класс CRAM-подобных молекул, а красный выделяет строго определенную область островка стабильности (IOS) как его наиболее резистентного к деградации молекулярного ядра.

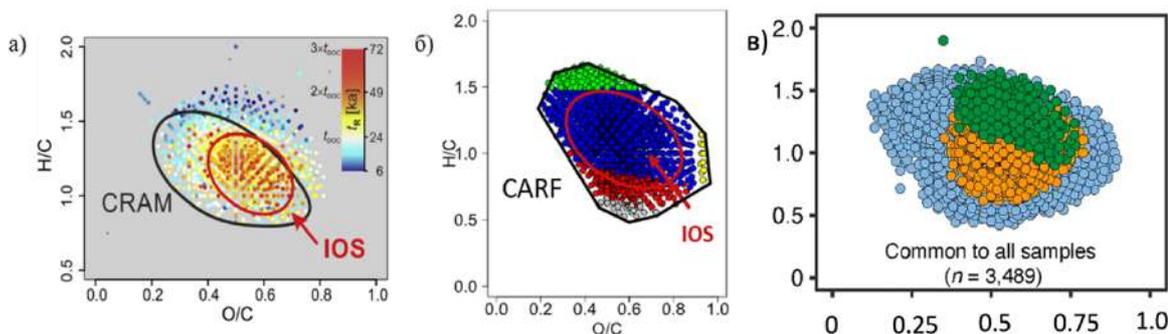


Рисунок 1.11. Диаграмма Ван-Кревелена: а) карбоксил-обогащенные алициклические молекулы CRAM и острова стабильности IOS [72], б) Модифицированный рисунок [25] CARF и IOS, в) молекулярный «консенсус-пул» болотистых экосистем [73]

Ключевое значение для настоящего исследования имеет концепция «базового отпечатка пальцев арктических рек» (Core Arctic Riverine Fingerprint, CARF), предложенная Бенке с соавт. [25] и представляющая собой универсальный молекулярный паттерн РОВ, идентифицированный во всех крупных арктических реках (Обь, Енисей, Лена, Колыма, Юкон, Маккензи), состоящий из 1328 молекулярных формул (рисунок 1.11), детектируемых в пробах РОВ круглогодично на протяжении шестилетнего мониторинга, причем 79% формул пула молекулярных формул арктических рек (CARF) совпадают с молекулярным пулом острова стабильности (IOS) и также преимущественно представлены карбоксил-обогащенными алициклическими молекулами (CRAM), что подчеркивает критическую роль CRAM в долгосрочном депонировании ОУ в океане.

В исследовании Курека и соавт. [73] предложен консервативный «консенсус-пул», состоящий из 3489 молекулярных формул РОВ, детектируемых во всех типах водно-болотных угодий США ( $n = 66$ ), методологически основанный на интеграции данных МС-ИЦР ПФ и спектрофотометрии (рисунок 1.11 в). Данный пул демонстрирует транзитную устойчивость при переносе от болот через речные системы в шельфовые зоны, что определяет его как универсальный молекулярный индикатор вклада влажных экосистем в речное и прибрежное РОВ. Пул РОВ великих сибирских рек (CARF) включал 95% формул, представленных в молекулярном «консенсус-пуле», что подчеркивает существенное влияние болотистых экосистем на речное РОВ.

Логическое обоснование химизма образования и устойчивости CRAM к биodeградации дано в фундаментальной работе группы Н. Херткорна [74], где впервые детально описано формирование CRAM (рисунок 1.12) как результат синергии процессов окислительной

деароматизации (ODA) полифенольных прекурсоров (лигнинов, танинов) и последующего окисления промежуточных продуктов.

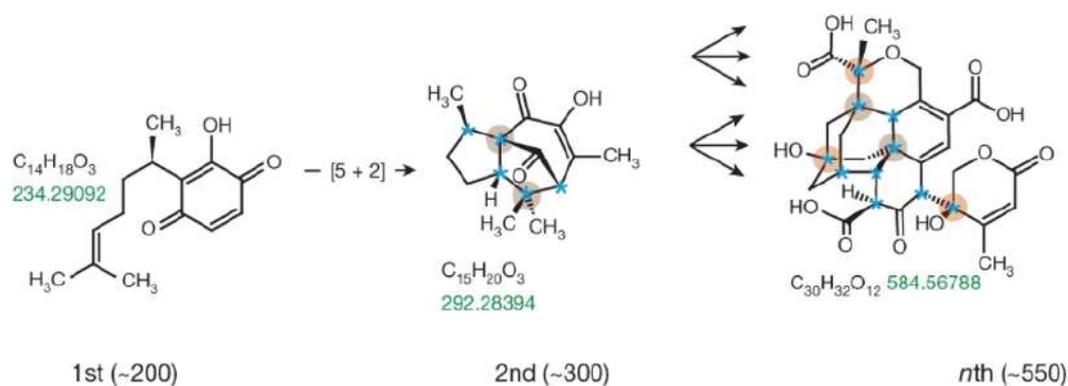


Рисунок 1.12. Постадийная схема реакций образования CRAM по механизму ODA и последующего окисления [74].

Процесс окислительной деароматизации трансформирует ароматические структуры в реакционноспособные циклогексадиеноны, вовлекаемые в каскад циклоприсоединений (Дильс-Альдера), формируя сложные алициклические каркасы с обилием четвертичных углеродов ( $OC_4C_3$ ), последующее окисление которых (кислородом, УФ, микробными ферментами) индуцирует образование карбоксильных групп ( $-COOH$ ) и генерацию CRAM, где обогащенность четвертичным углеродом детерминирует не только резистентность к биodeградации, но и хеморазнообразию ансамбля РОВ.

Помимо алициклических структур, морское РОВ включает лабильные (углеводы), полулабильные и нелабильные компоненты (чёрный углерод) [75], охватывая широкий диапазон молекул, различающихся по полярности; тогда как глубинные воды обогащены CRAM [70], поверхностные содержат до 50% полисахаридов [76], особенно в зонах апвеллинга, при этом Дитмар с соавт. [77] идентифицировали дополнительный класс устойчивых структур – термогенное РОВ, охарактеризованное методами МС-ИЦР ПФ и ЯМР (рисунок 1.13).

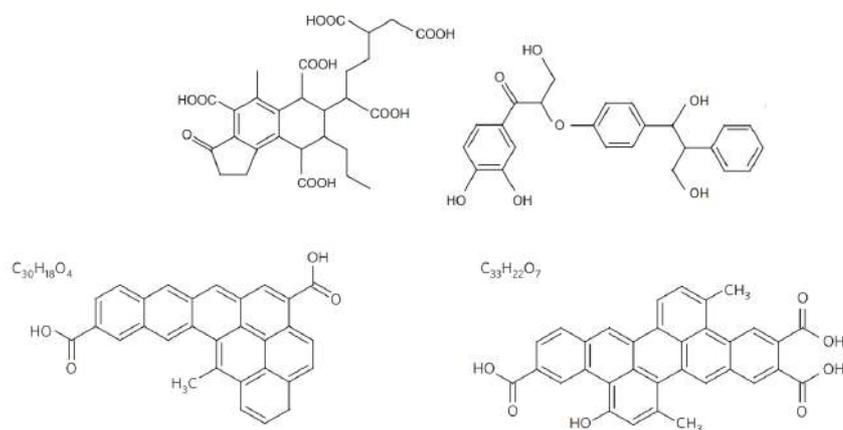


Рисунок 1.13. Вероятные структуры термогенного РОВ в глубоком океане. [77]

Молекулярный состав РОВ в переходных зонах «река-море» изучен менее детально, чем морского или речного РОВ [78], однако систематические исследования выявляют его специфику: анализ РОВ эстуария «черной» реки Элизабет (Вирджиния, США) методами ВЭЖХ/МС показал доминирование низкомолекулярных соединений в гидрофильной и высокомолекулярных — в гидрофобной фракциях [79], причем сравнение с древесными экстрактами подтвердило лигнин-производные соединения как ключевой компонент рефрактерного РОВ шельфа, трансформация которого [80] обусловлена не только микробиологической активностью, но и фотохимическими процессами. Исследования Слейтера и соавт. [81] также указывают на присутствие пирогенного черного углерода в составе терригенного РОВ, тогда как в работе Пересыпкина [82] подчеркнута роль растворенного лигнина как основного молекулярного маркера терригенного вклада, демонстрируя данные по сибирским рекам и арктическому шельфу, где его время жизни в зонах смешения сокращается до дней/месяцев (против лет в реках) вследствие осаждения при росте солености и фотолитической деградации до биодоступных низкомолекулярных продуктов.

Поведение РОВ в системе «река–море» продолжает вызывать научную дискуссию, особенно в контексте его молекулярной трансформации на границе континентально-морских экосистем. Данные по сибирским рекам (Лена–море Лаптевых; Обь/Енисей–Карское море) свидетельствуют о консервативном поведении РОВ с линейным снижением концентраций вдоль градиента солёности (рисунок 1.14) [44,83–85], что предполагает его инертность к физико-химическим изменениям. Также, в работе Зарка и Дитмара [86] при анализе РОВ морских глубин, прибрежных зон и пресных озёр установлено, что консервативный молекулярный матрикс в составе РОВ представлен карбоксил-обогащенными алициклические молекулами (CRAM, диагностируемыми по потерям  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  при  $m/z$  365–383) и линейными терпеноидными дериватами (MDLT), где свыше 40% молекулярных формул демонстрируют кросс-системную стабильность – присутствие во всех изучаемых экосистемах. Это указывает на необратимую конвергенцию структурного разнообразия под действием универсальных трансформационных факторов среды: фотохимическое окисление [87], микробный метаболизм [88], сорбцию/десорбцию на минералах [50] и флокуляционное осаждение, генерирующих биогеохимически инертный матрикс из карбоксилированных алициклов и терпеноидов.

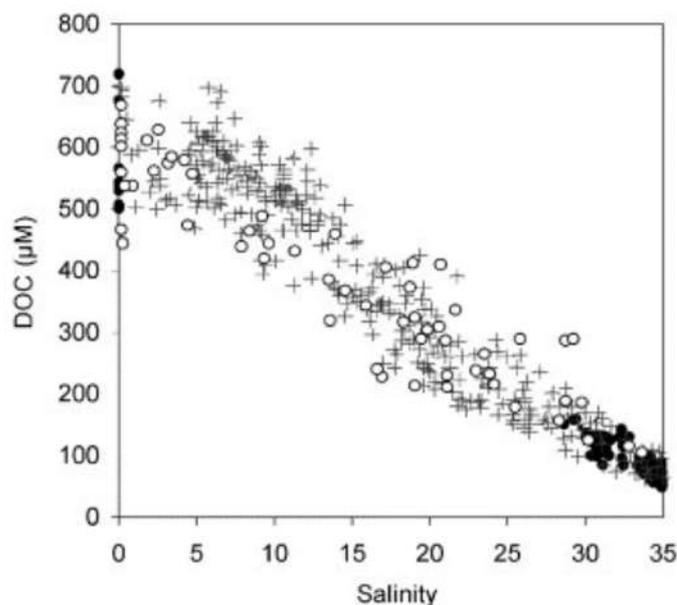


Рисунок 1.14. Зависимость концентрации РОУ (DOC) от солёности в восточной части Арктического океана. Данные для реки Лена/море Лаптевых: белые точки [84], чёрные точки [85]. Данные для рек Обь и Енисей/Карское море: крестики [83]. Адаптировано из Dittmar и Kattner [44].

Арктический РОВ характеризуется высокой долей биолабильных компонентов [89], демонстрируя неконсервативное поведение за счет взаимодействия с биотическими и абиотическими факторами, что опровергает гипотезу инертности. Также, при анализе поведения РОВ в морской воде критически значима сезонная динамика: весенний паводок поставляет лабильные фракции, подверженные быстрому разложению, тогда как в летнем стоке доминируют рефрактерные соединения [90], что требует учёта временной изменчивости при оценке вклада речного РОВ в углеродный цикл Арктического шельфа.

Таким образом, в настоящее время одной из ключевых научных проблем является отсутствие надежных молекулярных маркеров, позволяющих отслеживать и количественно оценивать экосистемные процессы в шельфовой зоне РФ. Это связано с высокой молекулярной сложностью природного РОВ, представляющего собой гетерогенный ансамбль липидных, терпеноидных, лигниноподобных, полифенольных, углеводных и пептидных структур. Современные представления о механизмах устойчивости РОВ к биodeградации указывают на ключевую роль окислительной деароматизации, в ходе которой фенольные компоненты (лигнины, танины) преобразуются в устойчивые алициклические структуры. Однако молекулярная специфика этих процессов в шельфовых водах АЗРФ практически не изучена. В этой связи комплексный молекулярный анализ РОВ шельфовых вод рассматривается как необходимое направление для выявления маркерных соединений и построения моделей, позволяющих осуществлять мониторинг деградации многолетнемерзлых пород и

прогнозировать связанные с этим изменения в биогеохимическом углеродном цикле арктических экосистем.

### 1.2.2. Методы выделения растворенного органического вещества

Определение структурных характеристик РОВ имеет ключевое значение для прогнозирования экологического состояния водных систем. Это требует эффективного выделения РОВ из природных источников и его последующей подготовки к анализу: концентрирования и очистки от неорганических ионов для обеспечения точности высокочувствительных методов. Для данных целей применимы методы твердофазной экстракции (ТФЭ)[91], ультрафильтрации [92] и обратного осмоса совместно с электродиализом[93].

Комбинированный метод обратного осмоса и электродиализа обеспечивает концентрирование пробы РОВ и ее обессоливание [94,95]. Приложенный электрический потенциал индуцирует миграцию ионов через чередующиеся катионо- и анионообменные мембраны: анионы движутся к аноду через положительно заряженные мембраны, катионы — к катоду через отрицательно заряженные. С помощью обратного осмоса осуществляется предварительное концентрирование, благодаря электродиализу — финальное обессоливание. Эффективность экстракции РОВ данным методом достигает ~60% [94].

Ультрафильтрация разделяет компоненты по молекулярному размеру, выделяя молекулы РОВ из морских и пресных вод [96]. Гидростатическое давление пропускает воду, соли и низкомолекулярную органику через полупроницаемую мембрану (диаметр пор 1-15 нм), задерживая и концентрируя высокомолекулярные фракции [97]. Метод применим к гидрофильным и гидрофобным компонентам РОВ, однако обладает низкой эффективностью экстракции ~30% [96]. Дополнительные ограничения включают вариабельность молекулярных характеристик экстрактов, зависящую от материала мембраны и размера пор.

Твердофазная экстракция (ТФЭ) с селективными сорбентами в настоящее время является преобладающим методом выделения РОВ из природных вод, обеспечивая эффективность экстракции ~60% [91]. Наиболее распространенные сорбенты включают оксиды, активированный уголь и полимерные смолы. Среди последних широко востребованы сополимеры метилметакрилата и дивинилбензола, такие как Amberlite XAD-8 и XAD-16. Международное гуминовое общество (IHSS) рекомендует XAD-8 в качестве стандартного сорбента для выделения гуминовых веществ из пресных вод (рисунок 1.15) [98]. Данный сорбент характеризуется сферическими частицами с диаметром пор ~250 Å, удельной поверхностью ~140 м<sup>2</sup>/г и объемом пор ~0.8 см<sup>3</sup>/г [99].

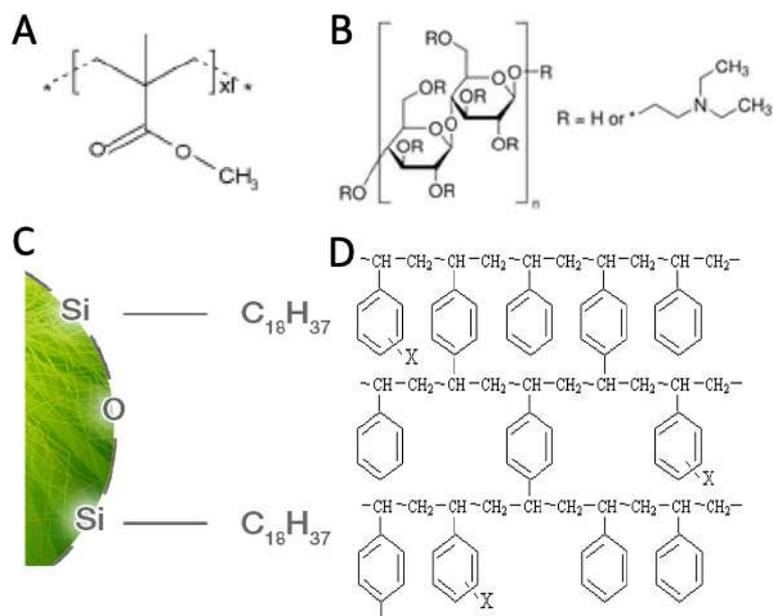


Рисунок 1.15. А) Структура полимерного фрагмента сорбента XAD-8 В) Структура сорбционного фрагмента ДЭАЭ-целлюлозы[100] С) Структура фрагмента поверхности сорбента  $C_{18}$  [101] D) Структура сополимера дивинилбензола и полистирола, образующего сорбент PPL

Ионообменные смолы для сорбции РОВ предлагают преимущества, включая высокую эффективность и отсутствие необходимости в органических растворителях. Однако им свойственны необратимая сорбция и снижение эффективности в присутствии неорганических ионов. Гидрофильная смола Amberlite XAD-8 (сшитый полиметакрилат) проявляет высокое сродство к окисленным ароматическим структурам [98], но эффективность извлечения варьируется (25–60%) в зависимости от состава воды [99]. Ее ключевое преимущество — способность извлекать фульвокислоты и слабогидрофобные высокомолекулярные соединения благодаря полярности. Несмотря на преимущества, XAD-8 в настоящее время снята с производства и является недоступной для приобретения.

Наиболее эффективным методом выделения РОВ из пресных вод является анионообменная сорбция, например, на диэтиламиноэтил-целлюлозе (DEAE-целлюлоза) (рис. 1.16) [100]. Эффективность достигает 80–100%, обеспечивая почти полное извлечение фракции РОВ. Ключевое преимущество — сорбция в широком диапазоне pH (2.0 – 9.5) без подкисления. Однако эффективность резко падает при высоких концентрациях конкурирующих неорганических анионов (напр.,  $Cl^-$ ), а также отмечается склонность сорбента к деградации [100].

Сорбент  $C_{18}$ , представляющий собой силикагель, модифицированный октадецильными группами ( $C_{18}H_{37}$ ), формирует гидрофобную углеводородную фазу и является перспективным для выделения РОВ. Он эффективно извлекает гидрофобные соединения (эффективность до 70%). Физические характеристики: сферические частицы ( $\varnothing$  40 мкм), диаметр пор 60 Å, удельная поверхность 475 м<sup>2</sup>/г (рис. 1.16) [101].

В настоящее время, для ТФЭ РОВ из морских и пресных вод широко применяется сорбент PPL (сополимер стирола-дивинилбензола), предоставляемый компанией Agilent Technologies (рис. 1.16) [91]. Сорбент представляет собой сферические частицы диаметром 125 мкм, с пораами размером 150 Å и обладает площадью поверхности 600 м<sup>2</sup>/г [99]. Эффективность экстракции достигает >60% для прибрежных и >40% для глубоководных проб [46]. PPL проявляет высокое сродство к алифатическим структурам. Ключевое отличие от XAD-8 — элюирование метанолом (вместо 0.1 М NaOH), обеспечивающее выделение протонированной форму РОВ, что исключает контаминацию щелочными металлами. Исследования, выполнение нашей научной группой ранее [101] выявили эффект молекулярной селективности при использовании сорбентов для выделения РОВ из одного и того же образца природной воды: PPL преимущественно извлекает алифатические компоненты, тогда как XAD-8 — ароматические. Данный фактор требует учета методологической предвзятости при интерпретации молекулярного состава РОВ в геохимических и экологических исследованиях.

После фундаментальной работы Диттмара [46], сорбент PPL стал широко применяемым стандартным сорбентом для экстракции РОВ. Его применение в ТФЭ способствует стандартизации исследований молекулярного состава РОВ и повышению воспроизводимости межлабораторных данных. Однако сорбент PPL коммерчески доступен лишь в предупакованных картриджах Bond Elut, максимальная масса сорбента которого 5 г, что позволяет извлекать около 100 мг РОВ. Для масштабирования экстракции и повышения производительности предпочтительна насыпная форма сорбента Bondesil PPL (Agilent Technologies, USA). Bondesil PPL демонстрирует сорбционные свойства, близкие к Bond Elut PPL. Сравнительные исследования молекулярной селективности сорбентов методом МС-ИЦР ПФ [99] подтверждают сопоставимую молекулярную природу экстрактов, сорбционные характеристики и эффективность экстракции ( $60 \pm 3\%$ ) для обеих форм сорбента.

Параметры экстракции РОВ — концентрация образца, скорость потока, нагрузка на сорбент и масштабирование процесса — критически влияют на состав элюата. Игнорирование этих факторов может привести к ошибочной интерпретации молекулярного состава РОВ [99,102,103]. Согласно исследованиям, максимальная эффективность извлечения (до 89%) достигается при концентрации РОУ 20 мг/л, скорости потока 0.5 мл/мин и соотношении РОУ/сорбент 1:800, что подтверждено комбинацией методов МС-ИЦР ПФ и ЯМР в работе Ли и соавт. [102]. При этом высокая нагрузка на сорбент подавляет экстракцию ключевых компонентов, таких как ароматические структуры, углеводы и эфиры. Тогда как оптимальное соотношение РОУ/сорбент 1:100 обеспечивает наибольшую репрезентативность молекулярного состава экстракта относительно натурального образца [102]. Отдельно следует отметить, что для

морских вод рекомендуемым соотношением, обеспечивающим высокую эффективность экстракции, является 1:40 или эквивалентное значение 2 ммоль РОУ (24 мг) на 1 г сорбента [104].

Возрастающая потребность в масштабируемых методах выделения препаративных количеств РОВ из природных вод сталкивается с ограниченностью существующих подходов. Необходимость получения значительных объемов РОВ для детального молекулярно-структурного анализа и создания стандартизированных молекулярных референсов остается не полностью решенной задачей, несмотря на отдельные значимые исследования в этой области. В работе Грина и соавт. [105] было продемонстрировано применение ТФЭ с использованием двух колонок, наполненных 500 г сорбента Bond Elut PPL каждая, для экстракции РОВ из 3000 л морской воды. В результате экстракции было выделено 10,3 г РОВ из поверхностных и глубинных вод при экстремально низких значениях нагрузки на сорбент 6 мг/г или 0,006%, что говорит о высоких трудозатратах и неэффективном выделении препаративных образцов РОВ. Фелгейт и соавт. [106] сообщили о выделении 1,06 г РОВ из 1500 л придонной морской воды, отобранной на западном побережье Швеции, с использованием 2398 г сорбента C<sub>18</sub>. В исследовании, проведенном в рамках диссертационной работы, было показано, что препаративные количества РОВ возможно извлечь из природных вод при использовании существенно меньшего объема сорбента Bondesil PPL, что может значительно снизить затраты на экстракцию РОВ на исследовательских судах.

Таким образом, метод ТФЭ остается ключевым методом концентрирования РОВ, однако его применение сопряжено с существенными ограничениями. Селективность экстракции критически определяется природой сорбента, нагрузкой на сорбент, матричными эффектами и параметрами процесса выделения (рН раствора, скорость потока и др.). Ключевой вызов — неизбежное искажение молекулярного состава РОВ в зависимости от выбора сорбента и условий, что требует осторожности при интерпретации геохимических данных. Дальнейшее развитие метода должно быть направлено на создание стандартизированных протоколов и материалов, сочетающих высокую емкость и селективность.

### **1.2.3. Изучение строения растворенного органического вещества методами магнитного резонанса высокого разрешения**

Наиболее мощным методом для изучения молекулярного состава РОВ на уровне индивидуальных молекулярных компонентов является масс-спектрометрия ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МС-ИЦР ПФ) [107–109]. При использовании мягких методов ионизации, таких как электрораспыление (ЭР), молекулярные компоненты ГВ ионизируются без фрагментации, что позволяет получить информационно-насыщенные масс-спектры (сотни тысяч сигналов), состоящие только из молекулярных ионов (Рисунок 1.17) [110,111]. Растворители, используемые при ионизации ЭР, включают метанол,

ацетонитрил, изопропиловый спирт и воду. Добавки, такие как  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{AcO}$  (при съемке в отрицательном режиме) и  $\text{AcOH}$ ,  $\text{HClO}_4$  (при съемке в положительном режиме), могут улучшить ионизацию образцов [38].

Благодаря сверхвысокому разрешению (1 000 000 при  $m/z = 400$  и магнитной индукции 12 Тл) и высокой точности определения масс (менее 0.5 м.д.), почти каждому пику в масс-спектре МС-ИЦР ПФ можно однозначно присвоить молекулярную формулу (рисунок 1.16). Для этого используется решение линейного Диофантова уравнения (1.5) с точными значениями масс атомов C, H, O, N и S, согласно IUPAC [112]:

$$M = C \cdot 12,0000 + H \cdot 1.00782 + O \cdot 15.99491 + N \cdot 14.00307 + S \cdot 31.97207, \quad (1.5)$$

Где коэффициенты C, H, O, N, S представляют собой целые числа, которые соответствуют количеству атомов C, H, O, N и S в органических молекулах соответственно. Для определения этих коэффициентов используются общие правила о составе органических молекул, которые накладывают ограничения на значения, принимаемые этими коэффициентами в уравнении [113,114]. Несмотря на идентификацию молекулярных формул, метод МС-ИЦР ПФ не разрешает изомерную неоднородность компонентов ГВ, где каждому спектральному пику соответствует множество структурных изомеров [115,116].

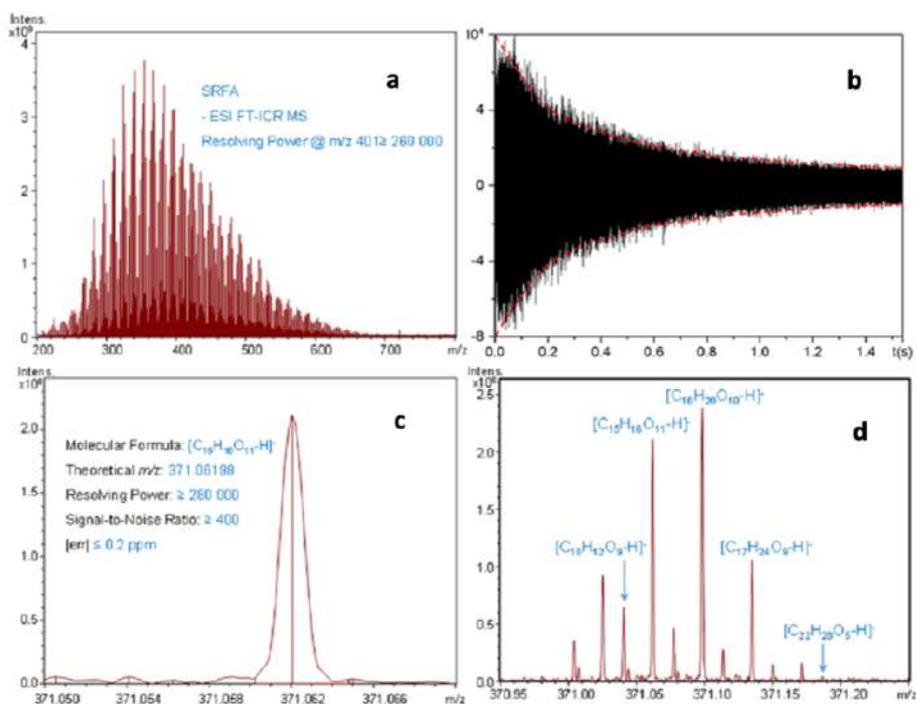


Рисунок 1.16. а) Типичный масс-спектр ГВ (ФК реки Суванни – международного стандарта), полученный методом ЭР МС-ИЦР ПФ б) спад свободной индукции, Фурье преобразованием которого был получен данный масс-спектр; в); пик в диапазоне  $m/z$  371,05-371,07, для которого приписана брутто-формула  $[\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{11}\text{-H}]$  д) диапазон  $m/z$  370,95-371,25 с приписанными формулами [117].

Двумерная диаграмма ван Кревелена, отображающая зависимость атомных соотношений Н/С и О/С (Рисунок 1.17), представляет собой широко распространённый метод визуализации данных МС-ИЦР ПФ при исследовании природного ОВ, первоначально предложенный Ким и соавт. в качестве стандартизированного подхода [118]. Данная методика служит эффективным инструментом для оценки относительного вклада разнообразных молекулярных компонентов ГВ, включая насыщенные, конденсированные ароматические, высокоокисленные и слабоокисленные соединения.

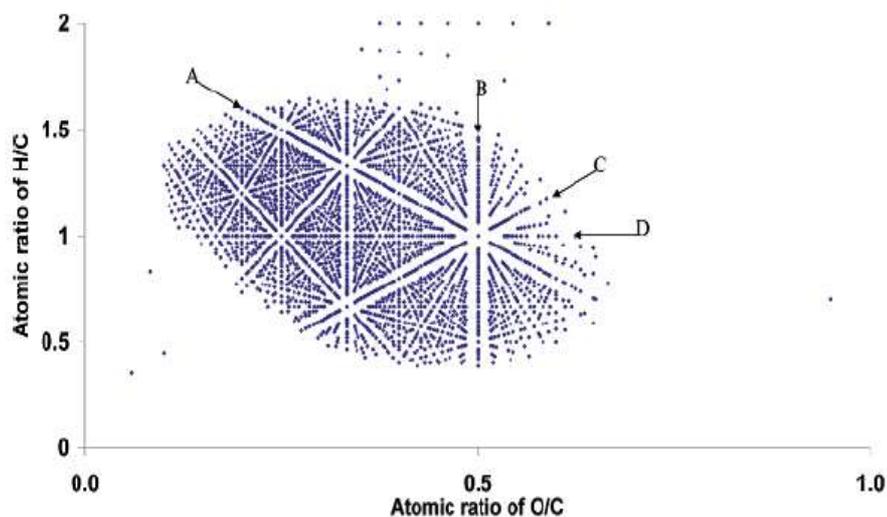


Рисунок 1.17. Диаграмма ван Кревелена. Линии на графике соответствуют процессам (А)- метилирование, деметилирование, удлинение алкильной цепи; (В) – гидрирование, дегидрирование; (С) – гидратация, конденсация; (D) – окисление или восстановление [40]

Однако установленные ограничения метода — неспособность дифференцировать структурные изомеры, обобщённый характер структурной информации, выводимой исключительно из элементного состава, а также отсутствие учёта молекулярной массы — актуализируют применение альтернативной интерпретационной стратегии. В рамках современного подхода молекулярное пространство на диаграмме ван Кревелена интерпретируется как совокупность дискретных точек, соответствующих установленным биомолекулярным прекурсорам (лигнин, таннины, липиды, пептиды, углеводы, аминокислоты и иные; рисунок 1.18), что позволяет осуществлять классификацию образцов на основе относительного распределения доминирующих прекурсоров в химическом пространстве и тем самым обеспечивает углублённый анализ молекулярного состава ОВ [119,120].

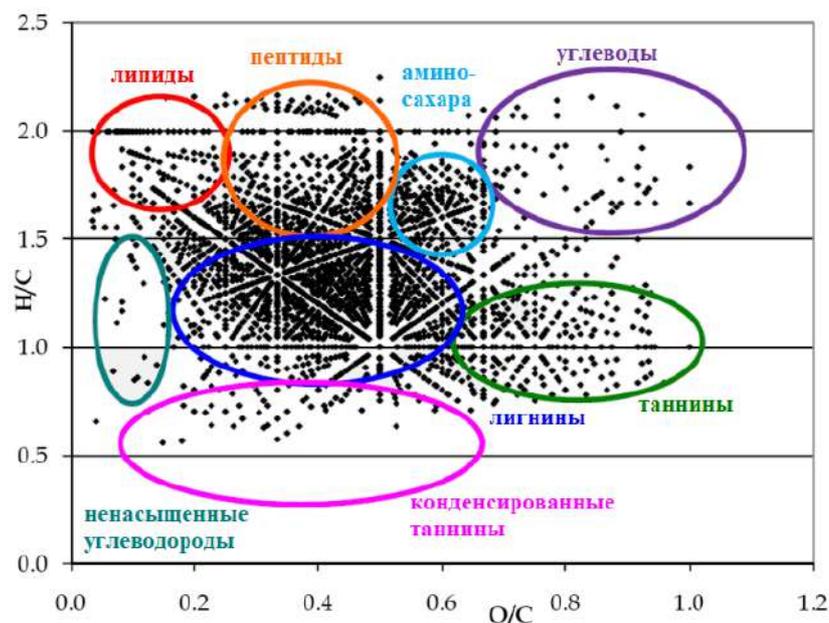


Рисунок 1.18. Разбиение диаграммы ван Кревелена по основным бимолекулярным прекурсорам ГВ [108].

В целях установления корреляций между структурными особенностями и свойствами РОВ в диссертационной работе использован подход количественной интерпретации диаграмм ван Кревелена, предложенный нашей научной группой (Perminova, 2019) [121], и предназначенный для вычисления дескрипторов молекулярного состава РОВ. Данная методика предполагает разбиение поля диаграммы ван Кревелена на двадцать ячеек и расчет плотности заселённости каждой ячейки. Полученные значения соответствуют вкладу молекулярных компонентов, ассоциированных с хемотипом данной ячейки, в общий молекулярный ансамбль РОВ. Расположение хемотипов идентифицировали с помощью базы данных CACTUS (Рисунок 1.19).

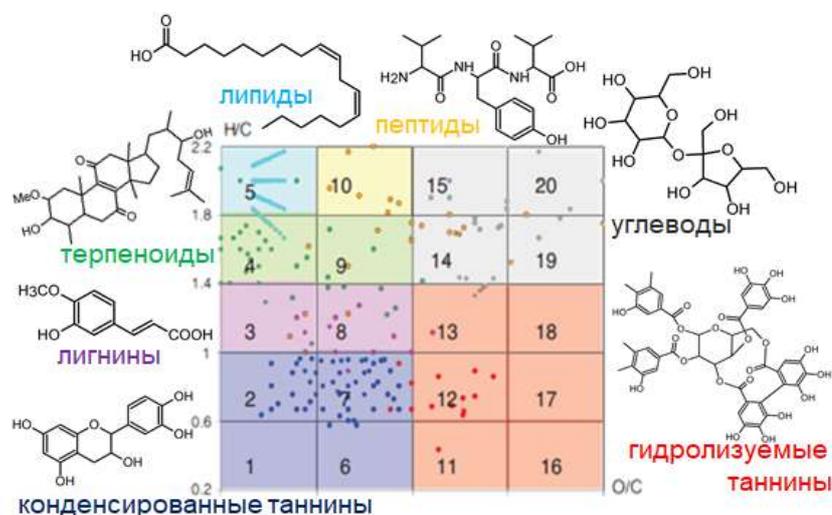


Рисунок 1.19. Хемотипирование диаграммы ван Кревелена путем разбиения молекулярного пространства на 20 ячеек, соответствующих 7 биомолекулярным хемотипам [121].

Плотность заселенности каждой ячейки ( $D_i$ ) рассчитывали с использованием следующей формулы:

$$D_i = \frac{N_i}{N} \quad (1.6)$$

где  $D_i$  - плотность заселённости  $i$ -й ячейки ( $i = 1-20$ );  $N_i$  - количество молекулярных формул в ячейке,  $N$  - общее количество точек (формул), нанесенных на диаграмму ван Кревелена.

Плотности заселения ячеек диаграммы ван Кревелена формируют репрезентативные дескрипторы молекулярного пространства РОВ, применимые для построения прогностических моделей, устанавливающих взаимосвязь молекулярного состава с конкретными экосистемными процессами, а также для проведения сравнительного и классификационного анализа образцов РОВ [99,121,122].

Кроме плотности заселенности, в качестве ключевых молекулярных дескрипторов выступают количество эквивалентов двойных связей (DBE), определяющий сумму колец и ненасыщенных связей в молекуле, и индекс ароматичности (AI), рассчитанные согласно работе Коха и соавт. [123], где DBE рассчитывается по уравнению

$$DBE = 1 + \frac{1}{2} \cdot (2 \cdot C - H + N + P) \quad (1.7)$$

$$AI = \frac{1+C-O-S-0.5 \cdot H}{C-O-S-N-P} \quad (1.8)$$

Где C, H, N, O, P количество атомов в молекулярной формуле.

За последние два десятилетия осуществлен масштабный массив комплексных исследований РОВ крупнейших арктических речных систем (Лена, Колыма, Енисей, Обь–Иртыш) в среднем/нижнем течениях и эстуариях с применением интеграции спектральных, химических и изотопных методик [24,124,125]. РОВ, высвобождаемое при деградации многолетнемерзлых пород, характеризуется присутствием специфических молекулярных компонентов, включая доминирование алифатических углеводородных структур ( $H/C > 1.2$ ), характеризующихся высоким вкладом гетероциклических соединений, насыщенных азотом и серой. Поступление реликтового ( $>20$  тыс. лет) РОВ в речные системы сопровождается его повышенной лабильностью и интенсивной микробной деструкцией. Экспериментальные исследования талых вод отложений едомы выявили потерю  $\sim 50\%$  РОУ в течение менее 7 суток при скоростях деградации РОВ  $0.19-0.12$  сут $^{-1}$ , что показано в работе Спенсера и соавт [20]. Чрезвычайная биодоступность мерзлотного РОВ подтверждается снижением скорости его распада до  $0.09$  сут $^{-1}$  к 28-му дню эксперимента. Столь быстрая трансформация молекулярного состава объясняет различия между молекулярными характеристиками РОВ в источниках термокарста и РОВ, транспортируемым крупными арктическими реками в океанический бассейн [20,126]. Предполагаемым механизмом, детерминирующим ускоренную микробную

ассимиляцию, является криодеструкция клеточных мембран при фазовых переходах вода–лед, повышающая доступность субстрата для бактериальных консорциумов. Деградация большинства уникальных молекулярных формул, специфичных для мерзлотного РОВ, в ходе биотрансформации свидетельствует об их ограниченном переносе в гидрологической системе сибирских рек. Эти наблюдения подчеркивают потенциал использования молекулярных характеристик для отслеживания соединений РОВ вечной мерзлоты в потоках арктических рек.

Различия молекулярного «отпечатка пальца» тающей вечной мерзлоты от аллохтонного речного РОВ также показано в работе Дубиненкова и соавт. [125]. РОВ многолетнемерзлых пород характеризуется доминированием азотистых гетероциклических формул (CHON, CHONS) с повышенными Н/С (1.3–1.8) и пониженными О/С (0.2–0.4), отражающих иммобилизованные пептидоподобные, терпеноидные и углеводные фрагменты в органоминеральных комплексах; умеренной степенью окисления вследствие длительной анаэробной изоляции; значимым вкладом флуоресцентных компонентов пика С (лигниновый) и Т (триптофановый) с максимумом синей эмиссии (260–280 нм). В отличие от этого, РОВ р. Лена демонстрирует преобладание высокоокисленных СНО-формул (О/С >0.5, Н/С 0.8–1.4), обусловленных гидролизуемыми таннинами и фенольными кислотами подзолистых почв; доминирование гуминоподобной флуоресценции (PARAFAC C1, 60–70% FDOM) в верхнем течении с ростом автохтонных компонентов C2/C4 к дельте; высокие SUVA<sub>254</sub>, указывающие на ароматичность и полидисперсность гуминовых фракций, а также сниженную молекулярную массу относительно мерзлотного аналога. Различия в молекулярном составе объясняются условиями формирования: анаэробная консервация в мерзлоте стабилизирует рефрактерные соединения, тогда как в речных экосистемах происходит интенсификация процессов трансформации лабильного алифатического ОВ.

В работе Перминовой [24] показана качественная перестройка молекулярного пула при впадении притоков (на примере р. Иртыш в р. Обь), водосборные территории которого характеризуются гумидным климатом и мягкими термическими режимами, выражающаяся в снижении доли полифенольных структур при параллельном нарастании алифатических биодоступных фракций. Данные изменения интенсифицируют бактериальную деструкцию и фотохимическую трансформацию речного РОВ и взвешенного ОВ. Дополнительно отмечается накопление в водной толще рек, дренирующих криолитозону, абразионного материала аллохтонного генезиса, контрастирующего по составу с ОВ болотных экосистем.

Хемотипирование молекулярного пространства диаграммы ван Кревелена для гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), выделенных из отложений едомы (консервативное ОВ) и термокарстовых отложений аласа, выявило динамику эволюции молекулярного состава ОВ (рисунок 1.20). Согласно данным Жеребкера с соавт. [127], ФК едомы демонстрируют

доминирование ненасыщенных окисленных соединений, тогда как ГК представлены преимущественно насыщенными и ароматическими структурами с возрастанием доли азотсодержащих алифатических компонентов в глубинных горизонтах.

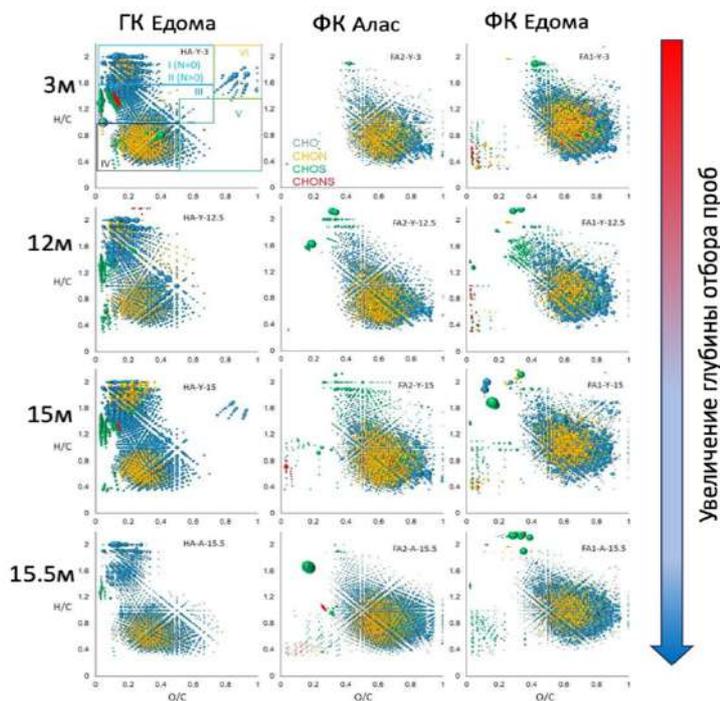


Рисунок 1.20. Диаграммы ван Кревелена для образцов ГК и ФК, выделенных из отложений Аласа и Едомы, отобранных на расстоянии 3, 12 и 15 м от активного поверхностного слоя [127].

Окисленные и более гумифицированные ГК аласов, напротив, обеднены алифатическими фрагментами, но обогащены конденсированными и гидролизуемыми таннинами. Установленные различия отражают процессы трансформации ОВ при формировании термокарстовых озер, где интенсивная микробная деградация азотистого ОВ, эмитируемого из деградирующей едомы, приводит к иммобилизации гидролизуемых форм. Рельефно выраженная эволюция молекулярного ансамбля, детерминированная факторами среды, особенно значима для низкодеградированных фракций ГК в сравнении с окисленными ФК. Таким образом, молекулярный анализ реликтового мерзлотного ОВ и идентификация уникальных маркеров посредством хемотипирования обеспечивают прогностический потенциал для оценки климаторегулирующих последствий эмиссии углерода при деградации криолитозоны.

В работе Курека и соавт. [60] молекулярный состав РОВ использовали в качестве экосистемного метаболома для сравнения молекулярных характеристик автохтонного и аллохтонного РОВ. Аллохтонный РОВ характеризуется доминированием формул состава СНО (>80%), значительной долей конденсированных ароматических и полифенольных структур ( $\Sigma \approx 15\%$ ), низким содержанием алифатических соединений (5–10%), высокой ароматичностью ( $SUVA_{254} > 2 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $AI_{mod} > 0.50$ ), низкими Н/С (~1.1), умеренной молекулярной массой (~500 Da), пологими спектральными наклонами  $S_{275-295}$ , низким флуоресцентным индексом FI

(1.40–1.55) и преобладанием гуминоподобной флуоресценции (пик А). Для автохтонного РОВ характерен высокий вклад структур состава CHON/CHOS (15–25%), алифатических ( $\leq 10\%$ ) и высокоокисленных соединений, низкая ароматичность ( $A_{\text{mod}} < 0.50$ , повышенные Н/С  $\sim 1.2$ – $1.3$ ), высокий индекс флуоресценции FI (1.55–1.65), доминирование белковоподобных флуорофоров (пики В, Т) и повышенную полидисперсность.

Анализ ландшафтных различий в работе Курека и соавт. [73] показал, что РОВ лесных и кустарниковых болот обогащён конденсированными ароматическими и полифенольными соединениями, что подтверждается высокими значениями  $SUVA_{254}$  и пологими спектральными наклонами  $S_{275-295}$  — признак доминирования лигниноподобных фракций растительного происхождения. В то же время влажные луга и заросли трав характеризуются увеличенным содержанием высокоокисленных ненасыщенных соединений (до 65 %), повышенным вкладом азот- и серосодержащих гетероциклических формул (CHON, CHOS) и более крутыми спектральными наклонами, что отражает существенную роль автохтонной микробной продукции. Для мониторинга качественного состава поступающего РОВ, в работе был предложен расчет соотношения вклада молекул CRAM совместно с конденсированными ароматическими компонентами ко вкладу высокоокисленных ненасыщенных алифатических молекул, в первую очередь продукты микробного метаболизма и автохтонной биопродукции. Соотношение классов формул позволяет оценить «аллохтонное» (терригенное) или «автохтонное» происхождение РОВ.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что МС-ИЦР ПФ представляет высокоточный инструментальный метод, обладающий исключительной разрешающей способностью и точностью при исследовании молекулярного состава РОВ. Применение данного подхода позволяет детально охарактеризовать молекулярную специфику ОВ, выявлять классы соединений и потенциальные маркерные структуры, что делает МС-ИЦР ПФ мощным аналитическим инструментом для изучения экосистемных процессов в Арктике. Однако метод сопряжён с рядом существенных ограничений: высокая стоимость исследований, сложность пробоподготовки, требующей обессоливания образцов с использованием ТФЭ из-за низких концентраций РОВ при высокой солевой нагрузке, приводящей к матричным эффектам. Кроме того, обработка и интерпретация данных требует высокой квалификации. На этом фоне значимыми преимуществами обладают спектральные методы, такие как спектроскопия поглощения и флуоресценции, обеспечивающие интегральную характеристику РОВ и позволяющие проводить *in situ* анализ непосредственно в природной среде без трудоёмкой пробоподготовки. В отличие от масс-спектрометрии, спектральные методы являются неразрушающими и позволяют осуществлять оперативный мониторинг динамики РОВ в водных системах. МС-ИЦР ПФ следует рассматривать как метод молекулярного профилирования и

поиска потенциальных молекулярных маркеров экосистемных процессов, в то время как спектральные методы представляют собой перспективный инструмент для их мониторинга и оперативной оценки изменений в составе РОВ непосредственно в полевых условиях.

#### **1.2.4. Изучение спектральных характеристик растворенного органического вещества и подходы к обработке данных**

Для характеристики РОВ широко применяются методы абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. В зависимости от спектральных свойств в УФ-видимой области РОВ подразделяется на хромофорное (CDOM) - английское наименование colored dissolved organic matter, и флуоресцентное (FDOM) fluorescent dissolved organic matter. Хромофорное РОВ — фракция РОВ, поглощающая электромагнитное излучение в УФ (200–400 нм) и видимом (400–800 нм) диапазонах [128]. Несмотря на недостаточную изученность молекулярного состава хромофорного РОВ, его вклад в пул РОУ достигает ~70% [129]. Основными хромофорами, ответственными за поглощение в УФ-области ( $\lambda < 400$  нм), являются ароматические структуры различной степени замещения: моно- и полигидроксилированные фенолы, ароматические карбоновые кислоты, конъюгированные системы, характерные для гуминовой фракции ОВ [130]. Диагностическая значимость хромофорного РОВ подтверждается возможностью его детектирования методами спутникового дистанционного зондирования [131]. Особенно высокая концентрация хромофорного РОВ наблюдается в Северном Ледовитом океане, субарктическом севере Атлантического и Тихого океанов, в то время как в субтропических районах она снижается [132]. Это обусловлено большим поступлением хромофорного РОВ с речным стоком и его неэффективным фоторазложением в условиях ограниченного поступления света [133].

Для хромофорных соединений длина волны поглощения и коэффициент экстинкции возрастают по мере увеличения системы сопряжённых связей или при наличии электронодонорных групп в ароматических кольцах [134]. Спектры поглощения хромофорного РОВ не имеют чётких полос и представляют собой совокупность поглощения множества соединений в составе ОВ. При этом интенсивность поглощения монотонно возрастает в направлении более коротких длин волн (Рисунок 1.21). Исследования Стаббинса и соавт. [133] показывают, что высокая степень конденсации ароматических колец и большая молекулярная масса почвенных ГК коррелируют с увеличением поглощения в видимой области спектра.

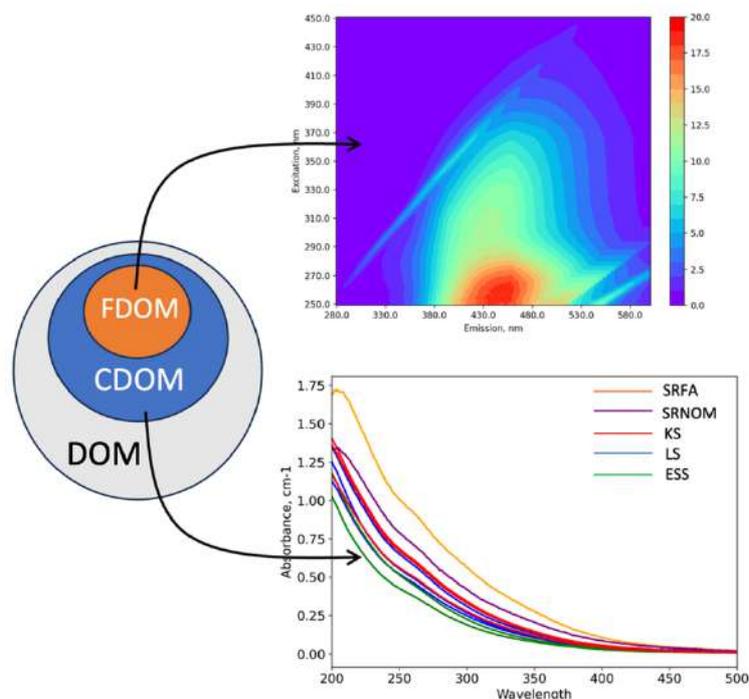


Рисунок 1.21. Спектрально активные пулы хромофорного и флуоресцентного РОВ как подфракции общего РОВ [134].

Спектроскопические методы не позволяют получить детальную информацию о молекулярном составе хромофорного РОВ. Однако, анализ спектров поглощения позволяет рассчитывать спектральные дескрипторы, отражающие структурные особенности РОВ. Эти параметры используются для косвенной оценки молекулярного состава и позволяют проводить предварительную идентификацию источников ОБ [130,135]. Одним из таких параметров является  $E_2/E_3$  (отношение плотностей оптического поглощения при 250 и 365 нм), которое коррелирует со средним размером молекул РОВ: при увеличении молекулярной массы значение  $E_2/E_3$  уменьшается [130].

$$E_2/E_3 = \frac{A_{265}}{A_{365}} \quad (1.9)$$

В исследовании Чин и соавт. [136] показано, что параметр  $E_4/E_6$  (отношение плотностей оптического поглощения при 465 и 665 нм) отражает степень гумификации РОВ, а также связан с молекулярной массой ГВ, содержанием карбоксильных групп и степенью окисления.

$$E_4/E_6 = \frac{A_{465}}{A_{665}} \quad (1.10)$$

Для гуминовых кислот (ГК) значение  $E_4/E_6 < 5.0$ , тогда как для фульвокислот (ФК) оно варьируется от 6.0 до 8.5. В случае РОВ низкие значения поглощения при 665 нм ограничивают его использование для оценки гумификации, поэтому для этих целей применяется поглощение при 254 нм [136].

В работе Вейчара и соавт. [137] было установлено, что плотность оптического поглощения при 254 нм, нормированная на содержание органического углерода (мг/л), представляет собой

специфический УФ-коэффициент поглощения ( $SUVA_{254}$ , л/мгС×см), который коррелирует с общей ароматичностью, определённой методом  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии. Аналогичные дескрипторы были предложены для нормированной плотности оптического поглощения при 280, 350 и 370 нм ( $SUVA_{280}$ ,  $SUVA_{350}$ ,  $SUVA_{370}$ ).

$$SUVA_{254} = \frac{A_{254}}{C_{POY}} \quad (1.11)$$

где  $A_{254}$  –плотность поглощения при длине волны 254 нм, отн.ед.,  $C_{POY}$  – концентрация органического углерода, мг/л.

Флуоресцентное РОВ является подмножеством хромофорного и характеризуется испусканием энергии после поглощения (FDOM, fluorescent dissolved organic matter) [22]. Спектры флуоресценции РОВ имеют характерный вид (рисунок 1.22).

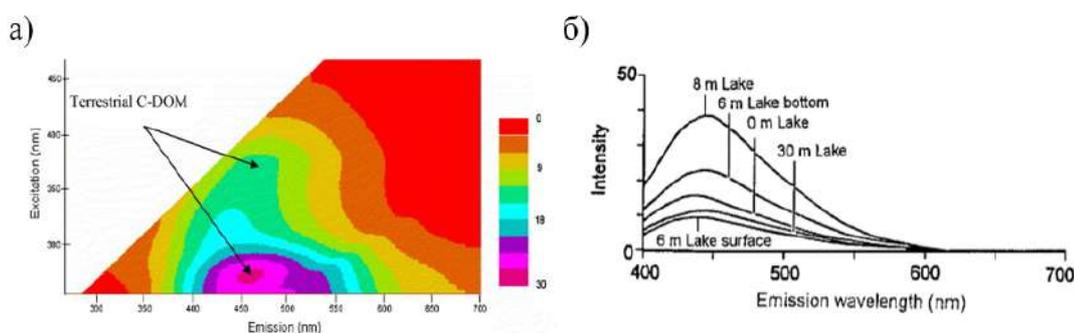


Рисунок 1.22. Типичный вид спектров флуоресценции FDOM: а) 2D-спектр флуоресценции образцов, собранных на шельфе Маккензи [138], б) 1D-спектры флуоресценции РОВ при длине волны возбуждения 370 нм проб воды из региона Бунгер-Хиллз в Антарктиде [139].

Для описания спектров флуоресценции в литературе предлагаются различные дескрипторы. Как и в случае хромофорного РОВ, положения пика в матрице флуоресценции зависит от степени ароматичности и конъюгации молекул в составе РОВ [140]. Флуоресцентные спектры гумусоподобных и терригенных фракций демонстрируют максимум эмиссии на больших длинах волн (>400 нм), тогда как морское РОВ характеризуются эмиссией флуоресценцией на меньших длинах волн (<400 нм) [140]. Обширный массив данных, получаемых при анализе спектров ЕЕМ, зачастую представляется в виде интенсивностей отдельных пар длины волн возбуждения и испускания, которые коррелируют с определёнными классами соединений [140,141].

В работе Жолнай и соавт. [142] впервые предложен расчёт индекса гумификации (humification index, HIX) в качестве показателя ароматичности РОВ. Индекс HIX рассчитывается по уравнению (4) как отношение интегралов спектральных диапазонов 434–480 и 300–346 нм при длине волны возбуждения 255 нм:

$$HIX = \frac{\sum_{434}^{480} I_{(ex.255)}}{\sum_{300}^{345} I_{(ex.255)}} \quad (1.12)$$

Расчет параметра  $BIX$  основан смещении спектров испускания флуоресцирующих молекул в составе РОВ по мере увеличения вклада ароматических структур. Более высокие значения указывают на возрастающую степень гумификации [143].

Биологический индекс ( $BIX$ ) используется для оценки степени вклада автохтонного ОВ. Он определяется как соотношение интенсивностей белковоподобной и гуминоподобной флуоресценции при длине волны возбуждения 310 нм. Если значение  $BIX$  превышает 1, это указывает на преимущественно автохтонное происхождение РОВ и наличие свежих органических соединений.  $BIX$  рассчитывается как отношение интенсивностей флуоресценции при 380 и 430 нм. [144]

$$BIX = \frac{I_{(ex.310,em.380)}}{I_{(ex.310,em.430)}} \quad (1.13)$$

Индекс флуоресценции (Fluorescence Index, FI) представляет собой отношение интенсивностей флуоресценции при длинах волн излучения 450 нм и 500 нм, измеренных при длине волны возбуждения 370 нм [139]. Данный показатель был модифицирован [145] и стал определяться как соотношение интенсивностей при длинах волн 470 нм и 520 нм при том же возбуждении — 370 нм. Расчёт осуществляется согласно уравнению (6):

$$FI = \frac{I_{(ex.370,em.470)}}{I_{(ex.370,em.520)}} \quad (1.14)$$

FI определяет источник РОВ, который является либо автохтонного (высокий FI ~ 1,8, за счет высвобождения ОВ бактерий и водорослей), либо аллохтонного происхождения (низкий FI ~ 1,2, наземные растения и ОВ почвы). [143]

Анализ матриц возбуждения-испускания, проведённый Манном и соавт. [126] для реки Колыма, показал, что во время весеннего половодья увеличивается поступление терригенного РОВ, обогащённого гуминовыми соединениями с высокими значениями  $SUVA_{254}$  и низким индексом флуоресценции (FI), что свидетельствует о доминировании ароматических структур. В то же время подлёдные воды Колымы демонстрируют противоположные характеристики, включая высокий вклад алифатических соединений с низкой молекулярной массой, что может быть связано с более интенсивной микробной переработкой ОВ условиях ограниченного стока.

Показатель асимметрии флуоресценции, определяемый при длине волны возбуждения 350 нм, представляет собой широко используемый спектрально-аналитический параметр (рисунок 1.23). Для количественной интерпретации спектральных характеристик применялось вычисление индексов асимметрии при 280 нм ( $ASM_{280}$ ) и 350 нм ( $ASM_{350}$ ) [142]. Данные показатели рассчитывались как соотношение интегральных интенсивностей эмиссии в следующих спектральных областях:

$$\bullet \quad Asm_{280} = \frac{\int_{350}^{400} I}{\int_{475}^{535} I} \quad (1.15)$$

$$\bullet \quad Asm_{350} = \frac{\int_{440}^{480} I}{\int_{550}^{600} I} \quad (1.16)$$

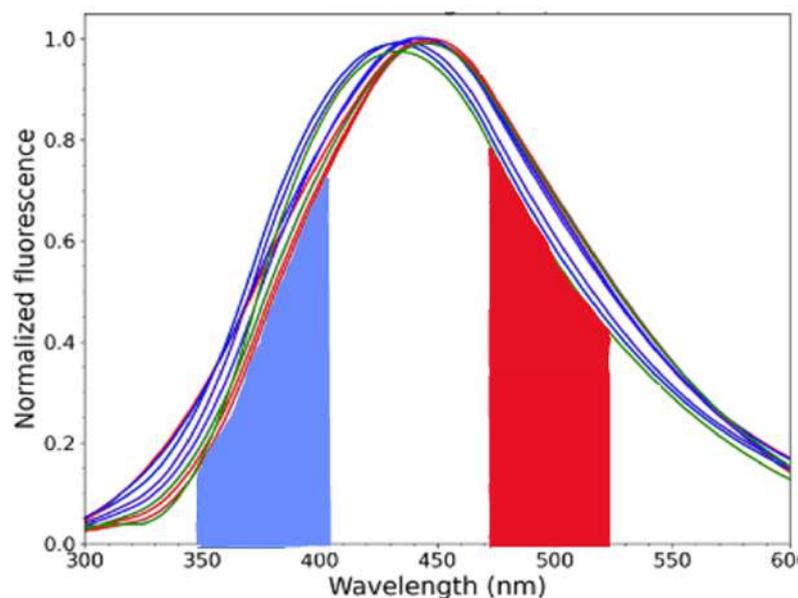


Рисунок 1.23. Спектр флуоресценции при  $\lambda_{ex}$  350 нм.

Параметр  $ASM_{280}$  количественно характеризует вклад белковоподобных флуорофоров в спектрах РОВ, преимущественно триптофаноподобного типа, чья флуоресценция характеризуется возбуждением при 280 нм и эмиссией в диапазоне 300–400 нм. Параметр  $ASM_{350}$  отражает соотношение интенсивности флуоресценции в коротковолновой ("синей") и длинноволновой ("красной") областях спектра: увеличение значения  $ASM_{350}$  коррелирует со снижением содержания высококонъюгированных структур, для которых характерен сдвиг флуоресценции в длинноволновую область. В современных исследованиях коэффициент асимметрии флуоресценции активно применяется для оценки соотношения красного и синего сдвигов в одномерных флуоресцентных спектрах, что позволяет определять вклад гуминоподобных веществ с повышенной степенью сопряжения и ароматичности в процессах фракционирования [146]. Кроме того, данный подход был использован для анализа влияния озонирования на молекулярный состав органического вещества [147].

Согласно Коубл [140], флуоресцентные пики в составе матрицы возбуждения-эмиссии РОВ подразделяют на белковоподобные и гуминоподобные. Белковоподобная флуоресценция характеризуется узкими пиками на более коротких длинах волн и включает тирозиноподобный, триптофаноподобный и фенилаланиноподобный пики (В, Т и N) [134,141]. Гуминоподобная флуоресценция проявляется на больших длинах волн испускания, формируя пики А, С и М [140] (рисунок 1.24).

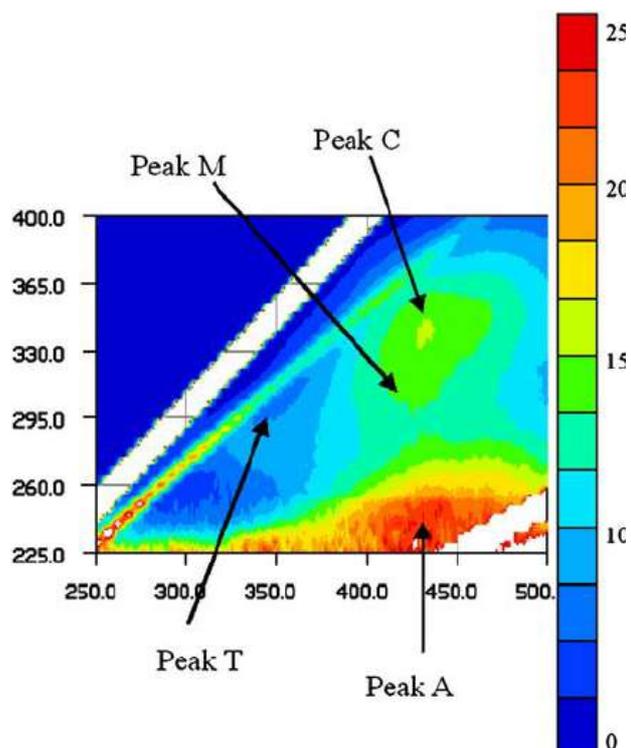


Рисунок 1.24. Спектр возбуждения-эмиссии флуоресценции образца РОВ с отмеченными флуорофорами [140].

Терригенные гуминовые вещества отличаются более длинноволновыми максимумами возбуждения и испускания, что обусловлено высоким содержанием ненасыщенных ароматических структур и большей молекулярной массой РОВ (таблица 1.2) [140]. Для обработки матриц возбуждения-эмиссии применяют различные статистические методы, включая иерархическую кластеризацию [148], частичную регрессию методом наименьших квадратов [149] и анализ главных компонент [150]. Эти методы позволяют выделить спектральные особенности, провести идентификацию флуоресцентных сигналов и определить вклад различных компонентов в суммарный спектр испускания.

Таблица 1.2. Спектральные характеристики основных флуоресцентных компонентов, идентифицированных согласно работе Коубл [141].

Название пика	Возбуждение, Ex. (nm)	Испускание, Em. (nm)	Источник флуоресценции
B	275	305	Тирозиноподобный пик
T	275	340	Триптофаноподобный пик
N	280	370	Фенилаланиноподобный пик
A	260	400-460	ГВ терригенного происхождения
M	290-310	370-410	ГВ морского происхождения
C	320-360	420-460	ГВ терригенного происхождения
D	390	450	ФК почв [151]
E	390	500	ФК почв [151]

Альтернативным подходом для установления источника происхождения РОВ является разделение комплексного флуоресцентного сигнала РОВ на независимые компоненты (флуорофоры) с применением метода параллельного факторного анализа (PARAFAC), что позволяет выделить и охарактеризовать основные структурные группы флуоресцентного ОБ [148–150].

Принцип параллельного факторного анализа (PARAFAC) был впервые формализован в работе Харшмен [152] и внедрён в биогеохимию РОВ более 20 лет назад [150]. PARAFAC представляет собой многомерный метод анализа данных, который позволяет разложить сложные трёхмерные массивы данных, такие как матрицы возбуждения-эмиссии на их основные компоненты и соответствующие концентрации. Это облегчает идентификацию и количественное определение соединений-флуорофоров. Во флуоресцентной спектроскопии метод PARAFAC (Parallel Factor Analysis) позволяет разложить флуоресцентный сигнал на три независимые характеристики: спектр эмиссии, спектр возбуждения и концентрационный профиль (рисунок 1.25).

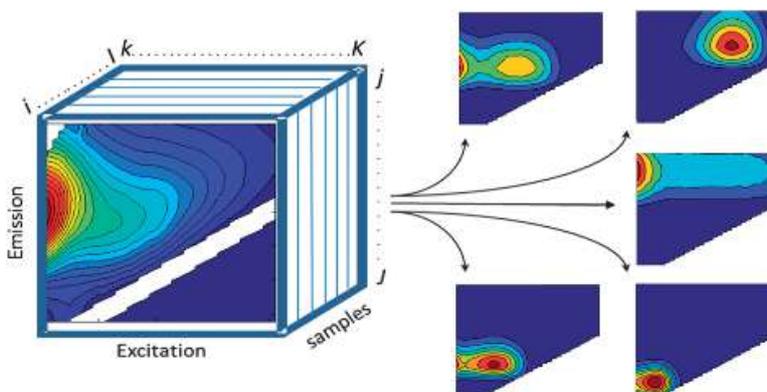


Рисунок 1.25. EEM банк данных, сгруппированный в виде трехмерных спектров, и разложенный на компоненты с помощью PARAFAC на пять компонентов [153].

Принцип метода PARAFAC на вариативности, трилинейности и аддитивности [148]. Вариативность подразумевает, что флуоресцентные соединения обладают уникальными спектрами без полной корреляции по интенсивности. Трилинейность означает, что спектры эмиссии не зависят от длины волны возбуждения, а интенсивность флуоресценции линейно изменяется с концентрацией. Аддитивность предполагает, что суммарный сигнал представляет собой линейную суперпозицию вкладов отдельных компонентов, что позволяет количественно оценивать их спектральные характеристики.

PARAFAC-модель математически описывается следующим уравнением:

$$X_{ijk} = \sum_{f=1}^F A_{if} B_{jf} C_{kf} + e_{ijk} \quad (1.17)$$

В модели PARAFAC каждый элемент данных  $X_{ijk}$  представляет собой точку в матрице, где для ЕЕМ-спектров индекс  $i$  соответствует длинам волн возбуждения,  $j$  – длинам волн эмиссии, а  $k$  – анализируемым образцам. Каждый компонент модели ( $f$ ) описывается тремя векторами:  $A$  – спектром возбуждения,  $B$  – спектром эмиссии, и  $C$  – концентрационным профилем. Остаточный сигнал, не объяснённый моделью, содержится в  $e_{ijk}$ . Аппроксимация данных осуществляется с использованием алгоритма чередующихся наименьших квадратов, при котором модель уточняется до тех пор, пока улучшение (уменьшение остаточного сигнала  $e_{ijk}$ ) между итерациями не опустится ниже заданного критерия сходимости.

Современные исследования выявили региональную специфику флуоресцентных свойств РОВ в Арктике. Анализ 140 ЕЕМ-матриц (PARAFAC) показал различия между морем Лаптевых и Восточно-Сибирским морем: Восточно-Сибирское море характеризуется обогащением белковыми и морскими гуминоподобными компонентами, свидетельствующими о значительном вкладе автохтонных источников в шельфовой зоне. Внутри Восточно-Сибирского моря выявлен запад-восточный градиент: доминирование гуминоподобных флуорофоров на западе сменяется ростом белковых соединений на востоке, что коррелирует с градиентами биопродуктивности [26,154].

Исследование Уолкера и соавт. [155] охватило пять крупных арктических рек (Маккензи, Обь, Енисей, Лена, Колыма). Выявленные различия в флуоресцентных характеристиках РОВ связаны с различиями в растительном покрове, топографии и гидрологии водосборов. Например, Лена и Енисей, дренирующие преимущественно хвойные леса (лиственничные бореальные экосистемы), характеризуются высоким содержанием гуминоподобных веществ с преобладанием ароматических структур. В бассейне реки Обь, из-за развитой системы торфяников, происходит интенсивное удаление лабильных фракций РОВ, что ведёт к преобладанию стойких соединений с гуминоподобной флуоресценцией. В реке Маккензи, напротив, значительное количество озёр способствует пролонгированному микробному

разложению сосудистых растительных остатков, что определяет большой вклад белковоподобной флуоресценции.

Таким образом, методы флуоресцентной спектроскопии и спектрофотометрии представляют собой перспективный инструмент для изучения процессов трансформации ОВ в Арктике. Их основным преимуществом является неразрушающий характер анализа, возможность *in situ* измерений непосредственно в зоне отбора проб, а также потенциал к применению в системах дистанционного зондирования для крупномасштабного мониторинга. Эти методы обеспечивают оперативное получение интегральной информации о состоянии РОВ, что особенно важно в труднодоступных и динамично изменяющихся арктических экосистемах. Вместе с тем, спектральные методы не характеризуют структурные особенности РОВ. В этой связи установление взаимосвязей между спектральными параметрами и молекулярным составом РОВ представляет собой ключевое направление развития. Поиск и валидация таких связей позволят существенно повысить информативность и прогностический потенциал спектральных методов для оценки состава, источников и степени трансформации РОВ в водах арктического шельфа. Это откроет возможность для дистанционного мониторинга деградации многолетнемерзлых пород, эмиссии реликтового углерода и связанных с ними изменений в углеродном балансе региона.

#### **1.2.5. Определение структурно-группового состава растворенного органического вещества методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса**

Спектроскопия ядерного-магнитного-резонанса (ЯМР) на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  предоставляет детальные данные о структурных характеристиках РОВ. Использование протонного магнитного резонанса (ПМР) при анализе РОВ заключается в количественном выделении и анализе сигнальных групп, соответствующих структурно схожим атомам водорода [156]. Однако данные с высоким разрешением доступны только для извлекаемой фракции ОВ [157,158]. Методология  $^1\text{H}$  ЯМР сопряжена со специфическими ограничениями, включая зависимость химических сдвигов от используемого растворителя и интерференцию сигналов остаточных протонов растворителя [159]. Выбор растворителя критически определяется растворимостью образца: апротонные растворители (например,  $\text{DMCO-d}_6$ ) фиксируют сигналы обменных протонов (-ОН, -СООН, -NH групп), а последующее добавление  $\text{D}_2\text{O}$  позволяет дифференцировать их от скелетных протонов, что объясняет широкое применение систем  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$  и  $\text{DMCO-d}_6$  в исследованиях почвенного и водного ОВ [159]. Сравнительный анализ  $^1\text{H}$  ЯМР спектров стандартного образца речного РОВ, выделенного из реки Суванни, США, полученных в  $\text{DMCO-d}_6$  и  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$  (рисунок 1.26) выявил общую схожесть спектральных профилей, за исключением области  $\sim 11\text{--}14$  м.д., где  $\text{DMCO-d}_6$  регистрирует сигналы карбоксильных протонов, а также критические артефакты: в  $\text{DMCO-d}_6$  сигналы остаточных протонов растворителя маскируют

протоны карбоксил-обогащенных алициклических молекул (CRAM), тогда как в D<sub>2</sub>O/NaOD доминирующий сигнал остаточной воды требует специального подавления.

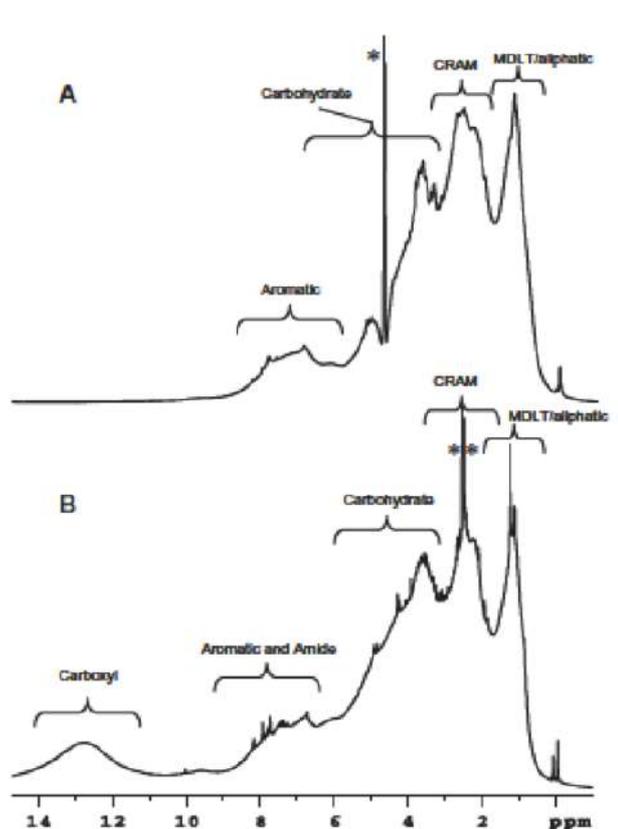


Рисунок 1.26. Спектры <sup>1</sup>H ЯМР полученные для образцов РОВ из реки Суванни (А) В растворителе D<sub>2</sub>O/NaOD и (В) В растворителе ДМСО-d<sub>6</sub> [159].

Анализ ПМР-спектров в D<sub>2</sub>O морского РОВ в работе Фелгейта и соавт.[106] выявляет ярко выраженный алифатический характер РОВ: ключевыми компонентами являются насыщенные карбоксильными группами алициклические фрагменты (CRAM) и полисахариды, тогда как содержание ароматических и белковых структур остаётся незначительным. В <sup>1</sup>H-спектрах преобладают резонансы метиленовых и метильных протонов в области 0,6–1,3 ppm, а также сигналы N/O-замещённых алифатических протонов (1,3–2,9 ppm), что соответствует CRAM-молекулам и остаткам аминокислот. Широкая эмиссия O-алкильных протонов (2,9–4,1 ppm) дополнительно подтверждает высокую долю углеводных соединений в образцах.

В работе Херткорна и соавт. [157] использовали одномерную <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопию для структурной характеристики РОВ океанических вод, с акцентом на изучение его рефрактерного компонента — карбоксилсодержащих алициклических молекул (CRAM) (рисунок 1.27). Показано, что CRAM представляют собой сложную смесь насыщенных алициклических соединений с множеством карбоксильных групп, практически лишённых ароматических структур. Также была установлена высокая степень разветвлённости и разнообразие карбоновых окружений в их структуре, что объясняет их устойчивость к биodeградации. Было показано, что в глубоководных образцах РОВ доля CRAM существенно

выше по сравнению с поверхностными водами. Таким образом, ЯМР-спектроскопия в данном исследовании показала свою эффективность как структурно-ориентированного метода для идентификации, количественной оценки и молекулярной характеристики рефрактерного компонента РОВ океана.

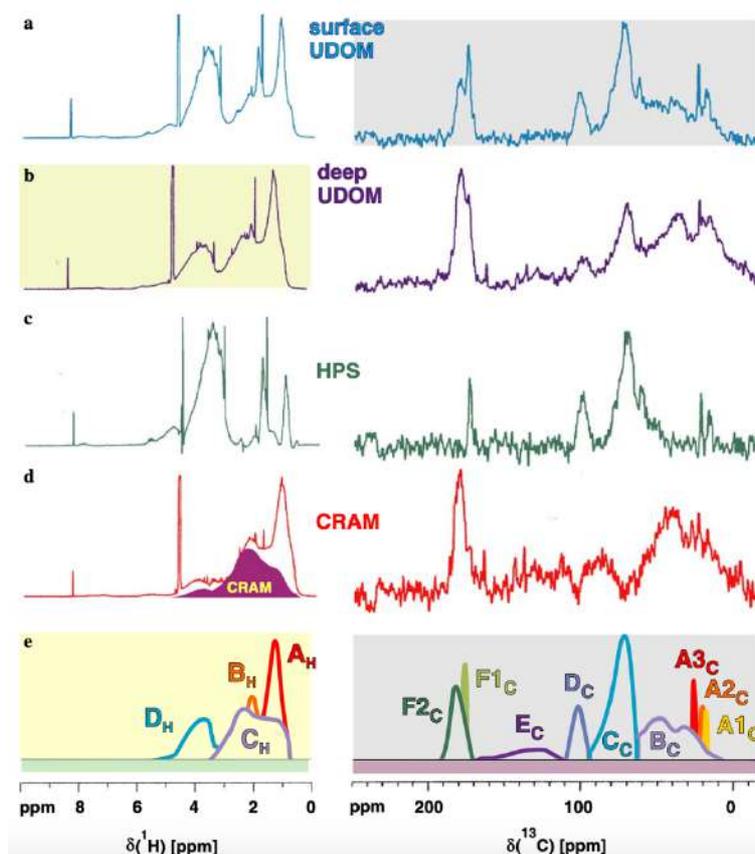


Рисунок 1.27. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР (слева) и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (справа) для а) РОВ поверхностных вод, б) РОВ глубинных вод с) сложных полисахаридов в составе РОВ д) карбоксилсодержащих алициклических молекул (CRAM) е) модельные спектры РОВ. Адаптировано из работы Херткорна и соавт. [157]

Ключевое структурное доминирование алициклических карбоксилсодержащих молекул (CRAM) в составе океанического РОВ по мере углубления от поверхности до дна было также отмечено в более поздней работе Херткорна и соавт. [157] при исследовании структурного состава методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, а также двумерной ЯМР-спектроскопии (COSY, TOCSY, HSQC, HMBC). По мере углубления в океанической водной колонне вклад алициклических структур возрастает, подтверждая их устойчивость к биодegradации и важную роль в формировании стабильного рефрактерного пула РОВ.

Исследование трансформации речного РОВ методом  $^1\text{H}$ -ЯМР [160] выявило после микробиологической деградации и минерализации ОВ характерное увеличение доли ароматических структур при снижении содержания легкоусвояемых углеводов — основного бактериального субстрата. Для РОВ консервативных отложений вечной мерзлоты (Едома) метод

$^1\text{H}$ -ЯМР подтвердил преобладание алициклических алифатических соединений в работе Перминовой и соавт. [161]. Ключевым индикатором структурных изменений в указанной работе выступало соотношение алкильных протонов ( $\text{CH}_n$ ,  $\delta=0.0-1.95$  ppm) к протонам, находящимся в альфа-положении к углероду алифатических структур ( $\alpha\text{-CH}_n$ ,  $\delta=1.95-2.9$  ppm). Данное соотношение отражает: 1) баланс между неокисленным гидрофобным ядром РОВ и полярными разветвленными алифатическими структурами; 2) степень гумификации молекулярного ансамбля, характеризующую вклад мало трансформированных алифатических фрагментов относительно остаточных окисленных структур (результат микробного окисления). Значения параметра  $\text{CH}_n/\alpha\text{-CH}_n$  для мерзлотного ОВ Едомы (1.6-2.4) указывают на его низкую трансформированность. РОВ р. Колыма демонстрирует снижение соотношения (1.6-1.9) вследствие роста доли  $\alpha\text{-CH}$ . Минимальные значения (0.9-1.6) для стандартного РОВ р. Суванни подтверждают его высокую степень трансформированности.

Природное органическое вещество разного генезиса демонстрирует гетерогенное распределение скелетных протонов в углеродном каркасе молекул. Количественные соотношения этих протонов, служащие ключевыми индикаторами для идентификации ГВ, систематизированы в Таблице 1.3 [69]. Например, ГК почв и торфа характеризуются повышенными значениями индекса  $\text{C}_{\text{Ar-H}}/\text{C}_{\text{Alk-H}}$ , отражающего доминирование ароматических структур над алифатическими, тогда как морские фульвокислоты (ГФК) практически лишены сигналов ароматических протонов.

Таблица 1.3. Распределение скелетных протонов в структурно-групповом составе ГВ, выделенных из разных природных объектов [69]

	$\text{C}_{\text{Ar-H}}/\text{C}_{\text{Alk-H}}$	$\text{CH}_n\text{-O}/\text{CH}_n$
ФК почв	$0,15\pm 0,04$	$0,42\pm 0,25$
ГК почв	$0,30\pm 0,09$	$1,02\pm 0,39$
ГК торфа	$0,25\pm 0,07$	н/д
ГФК речных вод	$0,09\pm 0,02$	$0,77\pm 0,27$
ГФК грунтовых вод	$0,14\pm 0,05$	$0,34\pm 0,22$
ГФК морских вод	$0,02\pm 0,01$	н/д

Спектроскопия  $^{13}\text{C}$ -ЯМР характеризует молекулярную структуру РОВ, идентифицирует функциональные группы и определяет их химическое окружение. Спектры ОВ из различных природных источников демонстрируют диагностические особенности, отражающие генезис материала. Полидисперсность и химическая гетерогенность образцов РОВ обуславливают низкое спектральное разрешение: вместо дискретных пиков наблюдаются широкие резонансы, представляющие суперпозицию сигналов. Ключевые диагностические области включают: незамещенные алифатические атомы углерода (0-50 ppm), алифатические атомы углерода, замещенные гетероатомами (50-100 ppm), незамещенные ароматические атомы углерода (100-

145 ppm), ароматические кислород-замещенные атомы углерода (145-165 ppm), углерод карбоксильных групп (165-187 ppm) и углерод карбонильных групп (187-220 ppm) [69].

Анализ спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР для образца РОВ морского происхождения в работе Фелгейта и соавт. [106] также подтвердил его алифатический характер. Наиболее интенсивные резонансы находятся в диапазоне незамещенного алкильного углерода 0–45 ppm, за ними следуют сигналы, связанные с гетероатом-замещенный алифатический углерод (45–65 ppm), и О-алильных углеродов полисахаридов (65–95 ppm). Аномерные карбоновые центры в области 95–110 ppm указывают на присутствие углеводных остатков, тогда как резонансы углерода ароматических (110–145 ppm) и фенольных (145–165 ppm) областей выражены слабо. Пики 165–220 ppm свидетельствуют о наличии карбоксильных и амидных групп. Такая спектральная картина отчетливо демонстрирует доминирование карбоксилированных алифатических и углеводных структур при низком содержании ароматических и белковых компонентов.

Сезонная динамика структурно-группового состава РОВ, изученная Кайзером и соавт. [162] методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР экстрактов ТФЭ, демонстрирует стабильный вклад карбоксильного углерода (160–190 ppm) на фоне доминирования алифатических структур и углеводов при минимальной ароматичности; обнаружение фенольных сигналов свидетельствует о вкладе лигнина. Фотодеградация РОВ (река Суванни, озеро Пони) методами  $^{13}\text{C}$ -ЯМР и  $^1\text{H}$ -ЯМР [163] подтверждает расщепление ароматических конъюгатов до низкомолекулярных карбоксилированных/гидроксилированных продуктов. Комплексные исследования морского РОВ методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР в работе Херкторна и соавт. [157] идентифицировали карбоксил-обогащенные алициклические молекулы (CRAM) как универсальные компоненты водной толщи, со структурным соотношением карбоксильный/алифатический углерод = 1:(2–7). CRAM проявляют свойства сильных металл-связывающих лигандов, чья множественная координация с катионами потенциально индуцирует гелеобразование и модулирует биодоступность микроэлементов.

В работе Ли и соавт. [164] метод  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения применяли для структурного анализа различных фракций речного РОВ, выделенных ступенчатой ТФЭ. Показано, что основную массу вещества (до 97% DOC) составляют молекулы с алифатическими и насыщенными алициклическими (CRAM) структурами, дополняемыми незначительным вкладом ароматических компонентов. Наиболее гидрофильные фракции обогащены алициклическими кислотами, тогда как гидрофобные фракции представляют собой малофункционализированные алифатические соединения. Работа демонстрирует молекулярную сложность и структурную неоднородность РОВ, где ключевую роль играют алициклические структуры.

Параметр  $\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$ , предложенный Перминовой и соавт. (1999) [165], представляет собой отношение суммы интегралов ароматических углеродных резонансов ( $^{13}C \delta$  108–165 ppm) к алифатическим ( $^{13}C \delta$  0–108 ppm) в спектре гуминовых веществ. Ароматические сигналы включают углероды без заместителей (108–145 ppm) и с кислородсодержащими группами (145–165 ppm), тогда как алифатические охватывают как простые алкильные C (0–50 ppm), так и C, связанные с гетероатомами (50–108 ppm).

Данный индекс одновременно отражает степень конденсации полиароматических ядер («ароматическую зрелость») и баланс гидрофобных/гидрофильных фрагментов алкильного окружения. В работе показано, что  $\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$  является наиболее надёжным предиктором констант связывания гидрофобных органических загрязнителей (например, пирена) гуминовыми веществами ( $R^2$  до 0,83). Экологическое применение этого соотношения включает построение QSAR-моделей для прогноза сорбционной способности РОВ, классификацию источников органики (высокие значения характерны для терригенных, низкие – для автохтонных фракций) и мониторинг биогеохимической трансформации ОВ по градиентам течения рек и шельфа. Таким образом,  $\Sigma C_{Ar}/\Sigma C_{Alk}$  может выступать в качестве универсального интегрального маркера структурной и функциональной динамики РОВ в природных водных экосистемах.

### **1.3. Использование спектральных и молекулярных параметров РОВ для анализа экосистемных процессов**

#### **1.3.1. Спектральные свойства растворенного органического вещества и их связь со структурой**

В последние годы спектральные методы становятся неотъемлемой частью комплексного анализа структуры РОВ, а их сочетание с высокоразрешающей масс-спектрометрией и ЯМР-спектроскопией позволяет разработать подходы для качественного и количественного картирования источников, путей трансформации и экологического состояния РОВ в водных экосистемах. УФ-видимая спектроскопия фиксирует поглощение светом конъюгированных  $\pi$ -систем — ароматических колец и поликонъюгированных цепей — присущих лигниновым и полифенольным соединениям, где параметр  $SUVA_{254}$  служит надёжным прокси для ароматичности. Спектральный наклон  $S_{275-295}$ , определяемый крутизной логарифмической зависимости абсорбции в УФ-диапазоне, отражает средний размер и степень конъюгации молекул: более пологие уклоны указывают на крупные, высококонъюгированные ароматические фракции, тогда как крутые — на низкомолекулярные, вероятно автохтонные компоненты.

Междисциплинарный подход последних лет позволили надёжно связывать спектры возбуждение–эмиссия и классические спектральные индексы с конкретными молекулярными дескрипторами РОВ [166], [167]. В таблице 1.4 приведены ключевые спектральные параметры ( $SUVA_{254}$ ,  $E_2/E_3$ ,  $ASM_{350}$  и PARAFAC-компоненты) и их проверенные корреляции с показателями

молекулярной массы, ароматичности и элементного состава РОВ, полученными методами МС-ИЦР ПФ, ГПХ,  $^{13}\text{C}$ - и  $^1\text{H}$ -ЯМР.

Таблица 1.4. Обнаруженные корреляционные взаимосвязи спектральных параметров с молекулярными структурами.

Параметр	Молекулярно-массовый параметр	Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) или $r$	Кол-во образцов ( $n$ )	Источник
$\text{SUVA}_{254}$ (UV-Vis)	$^{13}\text{C}$ аром. (ЯМР)	$R^2 = 0,97$	13	[136]
$\text{SUVA}_{254}$ (UV-Vis)	Относительное содержание ароматических формул (МС ИЦР ПФ)	Экспоненциальная	37	[168]
$\text{SUVA}_{254}$ (UV-Vis)	DBE (МС ИЦР ПФ)	$R^2 = 0,94$	5	[168]
$\text{SUVA}_{280}$ (UV-Vis)	$M_n$ и $M_w$ (ГПХ)	$R^2 = 0,97$	12	[169]
$E_2/E_3$	$\log(M_n)$ (ГПХ)	$R^2 = 0,70$ , отрицательная корреляция	40	[170]
$E_2/E_3$	$^{13}\text{C}$ аром. (ЯМР)	$R^2 = 0,78$ , отрицательная корреляция	39	[171]
$S_{275-295}$	ММ (ГПХ)	Более крутые наклоны (высокие значения $S$ ) связаны с меньшей ММ	37	[172]
$S_{275-295}$	Ароматичность	Отрицательная корреляция	-	[173]
НІХ (флуориметрия)	Ароматичность ( $^1\text{H}$ ЯМР)	Положительная корреляция	-	[174]
Квантовый выход (флуориметрия)	$M_n$ и $M_w$ (ГПХ)	Отрицательная корреляция	10	[175]
НІХ (флуориметрия)	$C/N$	$r = -0,63$	-	[176]
НІХ (флуориметрия)	$C_{ар}$ (ИК-Фурье спектроскопия)	$r = 0,71$	-	[176]

Так,  $\text{SUVA}_{254/280}$  демонстрирует устойчивую положительную связь с ароматичностью, определенной методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $R^2 > 0,8$ ) [137], и с долей конденсированных ароматических фракций, выявленных методом МС-ИЦР ПФ [168], — однако он не различает вклады разных ароматических классов и игнорирует влияние алифатических структур. Показатель  $E_2/E_3$  надёжно отрицательно коррелирует с молекулярной массой и ароматичностью [171], что делает его быстрым прокси для оценки массы молекул, но он проявляет низкую чувствительность ко вкладу менее конденсированных кислородсодержащих фрагментов. Наклон спектра поглощения  $S$  отражает обратную зависимость от молекулярной массы и ароматичности [135], однако чувствителен к матричным эффектам осадков и органоминеральным взаимодействиям.

Флуоресцентные индексы HIX и FI также демонстрируют связь с ароматичностью [174], но их зависимость от молекулярной массы и влияние условий возбуждения и калибровки приборов делают эти параметры неоднозначными. Таким образом, для надёжного картирования РОВ требуется интеграция нескольких спектральных показателей с высокоточными молекулярными методами.

Флуоресцентная спектроскопия выделяет характерные зоны возбуждения–эмиссии (В/Т, А/С, D/E, N, таблица 1.5), соответствующие белковым (аминокислотным), лигниновым, гуминовым и фитопланктонным флуорофорам, однако точная интерпретация молекулярного сигнала возможна только при использовании методов МС-ИЦР ПФ и ЯМР-спектроскопии. В матрицах возбуждение–эмиссия (ЕЕМ) РОВ традиционно выделяют несколько «спектральных пиков», каждый из которых отражает присутствие в смеси определённых структурных дескрипторов:

Пики А и С отражают слабokonъюгированные ароматические структуры и частично окисленные производные лигнина, характерны для эстуариев рек, прибрежных морских зонах и болотных экосистемах. Эти флуорофоры включают кетоны, фенилкумарины, хиноны и кумарины, а также флавоноиды (кверцетин и др.), чья конъюгированная структура при возбуждении даёт эмиссию в 380–450 нм, причём в кислой среде протонированные лактонные кольца усиливают пики А/С [177]. Галловая ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  260/320–360 нм) и салициловая ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  296/408 нм) кислоты выступают ключевыми маркерами этих фракций, обеспечивая сильную флуоресценцию благодаря развитой конъюгированной системе [178]. Типичные спектры 3D флуоресценции для исследуемых флуорофоров с нанесёнными молекулярными маркерами представлены на рисунке 1.28.

Таблица 1.5. Спектральные характеристики основных флуоресцентных компонентов и характеристика молекулярных структур, ответственных за флуоресценцию.

Пик	$\lambda_{ex}$ (нм)	$\lambda_{em}$ (нм)	Тип флуорофора	Структурная характеристика
B	275	305	Тирозиноподобный пик [140]	Аминокислоты и белковые фрагменты
T	275	340	Триптофаноподобный пик [140]	Аминокислоты и белковые фрагменты
N	280	370	Фенилаланиноподобный пик [151]	Флавины и их производные
A	260	400-460	ГВ терригенного происхождения [140]	Слабоконъюгированные ароматические структуры
M	310	400	ГВ морского происхождения [140]	Алициклические молекулы с карбоксильными группами
C	340	450	ГВ терригенного происхождения [140]	Слабоконъюгированные ароматические структуры
D	390	450	ФК почв [151]	Поликонъюгированные ароматические структуры
E	390	500	ФК почв [151]	Поликонъюгированные ароматические структуры

Компонент М характеризуется возбуждением в диапазоне 320–360 нм и эмиссией 400–460 нм и отражает автохтонное морское РОВ, отличающееся более низкой ароматичностью и вкладом полярных гидроксильных и карбоксильных групп. В отличие от зрелых терригенных ГВ, компонент М представлен сравнительно низкомолекулярными, устойчивыми к дальнейшей деградации производными лигнина и микробной биопродукции, включая алициклические СРАМ-молекулы, насыщенные карбоксильными группами [179]. Ключевыми низкомолекулярными структурными маркерами служат коричная ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} \approx 290/350-400$  нм) и феруловая ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} \approx 300-325/410-430$  нм) кислоты, чья флуоресценция обусловлена взаимодействием карбоксильных и фенольных групп [179].

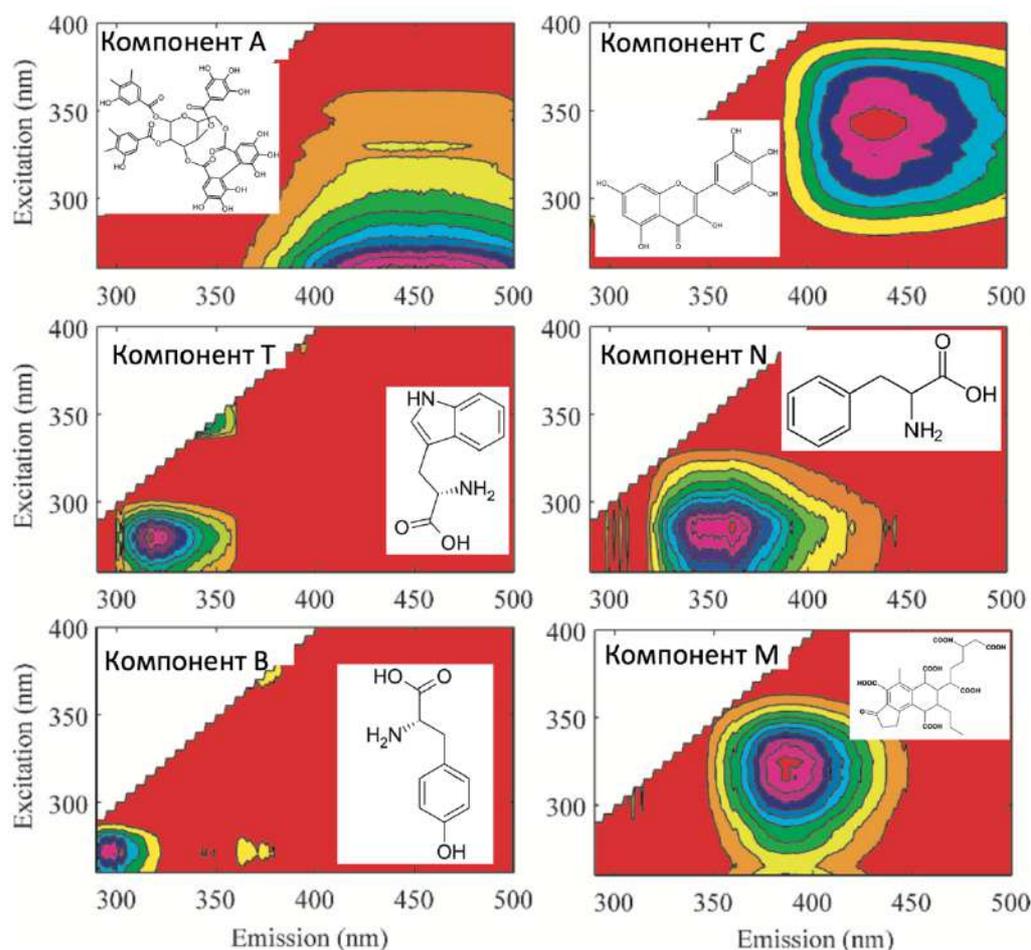


Рисунок 1.28. Матрицы возбуждения-эмиссии, полученные для флуорофоров в составе РОВ с нанесенными предполагаемыми молекулярными структурами, ответственными за флуоресценцию. Адаптировано из работы Ямашита и соавт. [180].

Пики В (275/305 нм) и Т (275/340 нм) отражают преимущественно флуоресценцию аминокислот и белковых остатков: свободный тирозин (–ОН-фенольный фрагмент) даёт максимум эмиссии ~305 нм, а триптофан (индольное кольцо) — ~340 нм. Протеиноподобную флуоресценцию впервые описала Коубл и соавт.[141] для Чёрного моря, а затем аналогичные пики зарегистрированы в пресноводных [145], морских [141], эстуарных [178] и сточных водах. В натуральных образцов РОВ эти сигналы часто перекрываются, что приводит к тушению флуоресценции и переносу энергии от тирозина к триптофану. Кроме того, низкомолекулярные фенолы (р-крезол, галловая кислота) и танины характеризуются флуоресценцией в этом же диапазоне, создавая сложный фон.

Пик N связан с фитопланктонными флуорофорами, главным образом флавинами и их производными. Эти азотсодержащие ароматические соединения характеризуются пролонгированной эмиссией при длинных волнах (~370 нм) и служат маркерами автохтонной биопродукции в водных массах.

Пики D (390/450 нм) и E (390/500 нм) характерны для зрелых гуминоподобных фракций. Эти поликонъюгированные ароматические системы формируются посредством переносно-зарядных взаимодействий между хиноновыми донорами и фенольными акцепторами [179]. В результате образуются фотостабильные флуорофоры, характеризующиеся широкополосной эмиссией в видимом диапазоне. Аналоги таких спектров наблюдаются и в лигносульфонатах – побочном продукте целлюлозно-бумажной промышленности.

Таким образом, в настоящее время для шельфовой зоны отсутствуют систематизированные данные о взаимосвязях между молекулярным составом РОВ и его спектральными характеристиками. Этот пробел ограничивает применение спектроскопических методов в качестве инструментов для оценки источников, структуры и степени трансформации ОВ в системе выносов «река – море». Установление взаимосвязей между молекулярными и спектральными параметрами РОВ представляется ключевым направлением развития исследований арктических шельфовых экосистем. Такие работы позволят использовать спектральные методы не только для экспресс-анализа, но и как прокси-индикаторы молекулярного состава ОВ, повысив их прогностическую ценность. Разработка и внедрение подобных подходов откроют возможности для дистанционного мониторинга процессов деградации подводной вечной мерзлоты, эмиссии парниковых газов и изменений углеродного цикла в регионе, обладающем высокой уязвимостью к климатическим изменениям.

### **1.3.2. Взаимосвязь молекулярных характеристик растворенного органического вещества и гидрохимических параметров: подходы к обработке данных**

Методологический прорыв в исследовании взаимосвязей между гидрохимическими процессами и молекулярным составом РОВ был впервые представлен в работе Келлераман и соавт. [181]. Они предложили системный многоступенчатый подход, в котором интенсивности ключевых гидрохимических параметров (РОУ, рН, температура и др.) статистически коррелировали с сумм-нормированными интенсивностями молекулярных формул, зарегистрированных методом МС-ИЦР ПФ. С помощью математического пересечения 120 формул в составе масс-спектров выделено 981 «консервативных» молекул, присутствующей не менее чем в 90 % образцов. Далее составлена матрица корреляций между нормированной интенсивностью формул в масс-спектрах и значениями ключевых гидрохимических параметров, что позволило выявить статистически значимые связи между биогеохимическими детерминантами и структурными фрагментами РОВ. Для оценки корреляций применяли непараметрический критерий Спирмена, а результаты визуализировали на диаграммах ван Кревелена, акцентируя внимание на реактивности полифенольных, алифатических и азотосодержащих фракций (рисунок 1.29).

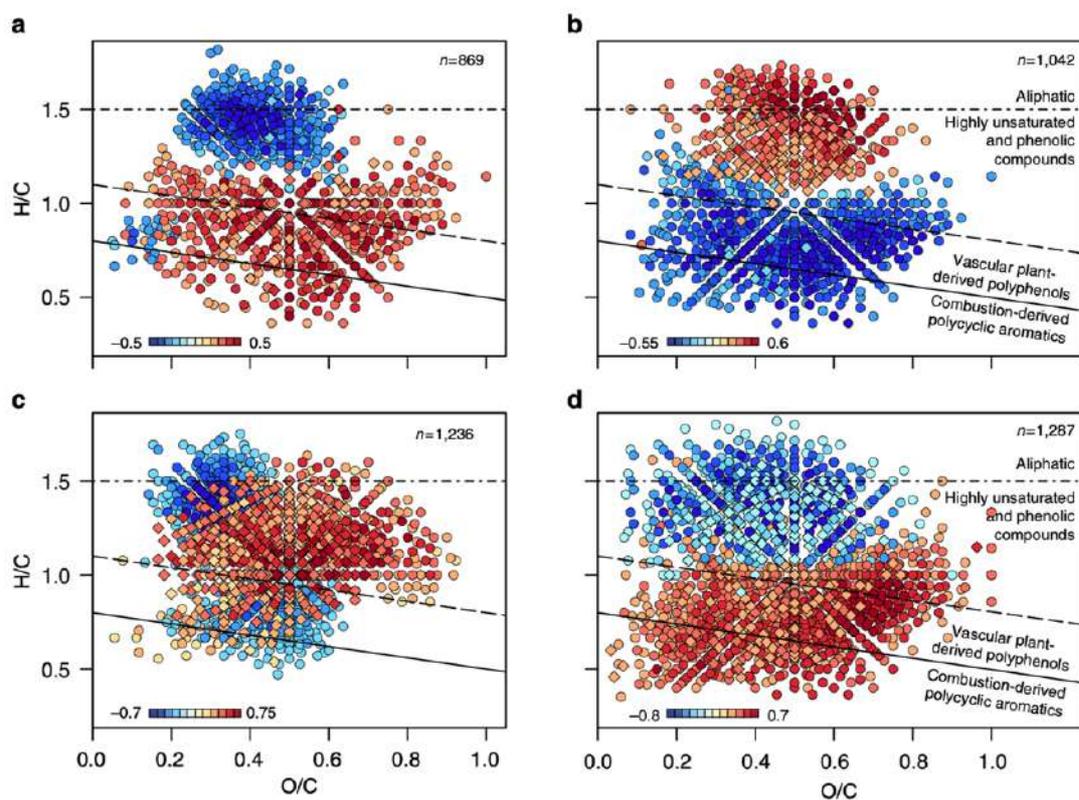


Рисунок 1.29. Значимые коэффициенты ранговой корреляции Спирмена ( $P < 0,02674$ ) для отдельных молекул в составе РОВ с факторами окружающей среды (а) среднегодовым количеством осадков, (б) временем задержки воды, (с) среднегодовой температурой и (д) индексом химического разнообразия [181].

Показано, что в пресноводных экосистемах молекулярный состав РОВ чувствительно реагирует на изменения осадков: при их увеличении в воде нарастает доля растительных полифенолов, что усиливает светонепроницаемость и дефицит кислорода, подавляя образование первичной продукции (рисунок 1.32). Напротив, при уменьшении осадков относительное содержание алифатических фракций возрастает, а насыщенные полиароматические и полифенольные соединения демонстрируют повышенную скорость молекулярной деградации. Более того, прогнозируемое потепление климата и рост среднегодовых температур будут способствовать накоплению в водных системах меньших молекул — ненасыщенных и высокоокисленных органических соединений.

При использовании предложенного подхода в работе Келлерам и соавт. [51] при анализе 120 образцов поверхностных вод озер установлена корреляционная взаимосвязь между ароматическими молекулами (низкое  $H/C$ , высокое  $O/C$ ,  $AI > 0,5$ ) и «терригенными» спектральными показателями — высокой абсорбцией при 254 нм ( $A_{254}$ ,  $SUVA_{254}$ ), индексом гуминовой флуоресценции ( $HIX$ ) и компонентами PARAFAC C1 и C3. Напротив, молекулы с большим содержанием азота и высоким  $H/C$  ( $> 1,5$ ), характерные для автохтонного

органического вещества, коррелируют с биологическим индексом (BIX), флуоресцентным индексом (FI), крутым спектральным наклоном  $S_{250-600}$  и компонентами PARAFAC C2 и C6.

В работе Перминовой и соавт. [24] посредством корреляционного анализа Спирмена установлено, что вариабельность гидрохимических параметров рек Обь и Иртыш (рН, концентрации карбонатов/гидрокарбонатов) главным образом связана с соотношением в РОВ лигниноподобных фракций низкой степени окисления ( $H/C > 1$ ,  $O/C < 0,5$ ) и конденсированных, сильно окисленных таннинов ( $H/C < 1$ ,  $O/C > 0,5$ ). Повышение рН и щелочности коррелирует с ростом фенольных лигнинопроизводных, что отражает их протолитические свойства, тогда как плотность оптического поглощения при 254 нм и содержание РОУ усиливаются вместе с долей окисленных ароматических молекул (гидролизуемые таннины), поступающих преимущественно из бассейна р. Иртыш.

В последние годы при анализе комплексных данных о молекулярном составе и спектральных свойствах РОВ всё шире применяются методы многофакторной статистики и машинного обучения [73,182–185]. Метод главных компонент (МГК, principal component analysis PCA) позволяет свести многомерный набор дескрипторов (таких как молекулярные индексы  $H/C$ ,  $O/C$ , DBE, классовый состав  $CHO/CHON$  и спектральные показатели  $SUVA_{254}$ ,  $E_2/E_3$ ,  $ASM_{350}$  и др.) к нескольким осям, на которых сосредоточена основная часть вариабельности. Нанесение образцов в пространство координат PC1–PC2 выявляет главные факторы, разграничивающие образцы РОВ по свойствам, а также отражает степень его биогеохимической трансформации. В работе Курека и соавт. [73] с помощью метода МГК удалось различить группы образцов по типу растительного покрова и географическому положению: образцы лесных и пастбищных влажных зон значительно отличались от образцов травянистых шельфовых и эстуарных систем, тогда как гидрологический режим и глубина отбора (поверхностная вода против поровых вод) не давали однозначного разделения. Применение метода МГК к комплексу молекулярных и спектральных характеристик РОВ в работе Келлерман и соавт. [185] выявлено чёткое разделение образцов на три кластера: субгляциальный сток, характеризующийся высокой ароматичностью и низким содержанием гетероатомов; речные пробы с умеренной ароматичностью и обогащением алифатических и N/S-фракций; и супрагляциальные образцы с минимальной ароматичностью, но максимальным вкладом алифатических и пептидоподобных соединений.

В современных задачах кластеризации наряду с иерархическими, плотностными (DBSCAN) и спектральными методами широко применяют прототипные алгоритмы, прежде всего кластеризацию методом k-средних. Его ключевыми преимуществами являются простота реализации и интерпретации, высокая вычислительная эффективность и масштабируемость, а также возможность заранее фиксировать число групп. Однако метод k-средних оптимален лишь для равномерных «сферических» кластеров, чувствителен к выбору начальных центров и

подвержен искажениям при наличии шума или сложной топологии данных. Применение иерархической кластеризации с визуализацией в виде дендрограммы в работе Слейтера и соавт. [177] привело к чёткой классификации образцов РОВ по их происхождению. На основе расчета молекулярных параметров ( $O/C_{(w)}$ ,  $H/C_{(w)}$ ,  $DBE_{(w)}$  и др.) 38 образцов РОВ были разделены на два главных кластера: «речные» пробы и «эстуарно-океанические». Высокая воспроизводимость методики МС-ИЦР ПФ подтверждалась плотным объединением повторных анализов одних и тех же проб ( $r > 0,95$ ).

Иерархическая кластеризация с построением дендрограммы в работе Джаффе и соавт. [186] позволила чётко разграничить пробы РОВ при использовании спектральных дескрипторов ( $SUVA_{254}$ , FI, максимума флуоресценции и спектрального наклона) на три кластера, соответствующих пресноводным участкам, мангровым эстуариям и зарастающим болотистым участкам. При замене этих параметров на относительные доли флуоресцентных компонентов PARAFAC дендрограмма дала ещё более чёткое разделение. Эти результаты продемонстрировали высокую чувствительность спектральных дескрипторов к источникам и биогеохимическим особенностям РОВ, обосновав применение дендрограмм для классификации проб по происхождению и биогеохимическим условиям среды.

Таким образом, для достоверной идентификации источников РОВ в арктических водах необходим комплексный подход, сочетающий молекулярные и спектральные дескрипторы, а также математические подходы к обработке данных. Молекулярные характеристики позволяют раскрыть биогеохимическую природу и степень трансформации ОБ, тогда как спектральные параметры обеспечивают возможность оперативного и пространственно-непрерывного мониторинга непосредственно в условиях шельфовых экосистем. Решение данной задачи представляется особенно актуальным в условиях Арктики как ключевого климаторегулирующего региона планеты. Применение методов многомерной статистики, таких как метод главных компонент и кластерный анализ, позволяет повысить надёжность классификации источников РОВ, обеспечивая дифференциацию их генезиса и минимизацию влияния аналитических артефактов и матричных эффектов.

\*\*\*

Обзор литературы показал, что важным нерешенным аспектом мониторинга нарастающих изменений в экосистеме шельфа Арктики в условиях меняющегося климата является отсутствие систематических изысканий по установлению взаимосвязи между «молекулярной кухней ОУ» - процессами трансформации ОБ, связанными с деградацией мерзлоты и эмиссией парниковых газов, и макропоказателями прогностических климатических моделей. При этом удалось установить, что наиболее мощными методами мониторинга молекулярной трансформации ОБ является МС-ИЦР ПФ и спектроскопия ЯМР, а также большой потенциал имеют и гораздо более

дешевые и экспрессные спектральные методы. Тем самым наиболее перспективным подходом для осуществления системного мониторинга изменений климата в Арктике на молекулярном уровне представляется мониторинг молекулярного состава РОВ, для которого существуют стандартные методики выделения, и хорошо разработана методическая база определения его молекулярного состава методом МС-ИЦР ПФ. Условием установления надежных корреляционных взаимосвязей между молекулярным составом РОВ и климатическими факторами является формирование выборки препаратов РОВ, отражающих действие того или иного климатического фактора, Принимая во внимание данные обстоятельства, работа была направлена на формирование представительных выборок препаратов РОВ, адекватных поставленной задаче – установить взаимосвязь двух главных факторов Арктического региона – деградации мерзлоты (вынос великих Сибирских рек) и эмиссии метана с молекулярным составом РОВ в регионе; анализу молекулярного состава и спектральных характеристик полученных выборок РОВ и установлению корреляционных взаимосвязей между параметрами молекулярного строения РОВ и климатическими факторами региона

## 2. Материалы и методы<sup>7</sup>

### 2.1. Реактивы

В ходе работы были использованы реактивы: этанол х. ч. («КОНСТАНТА ФАРМ М», Россия), HCl осч. («Сигма Тек», Россия), метанол HPLC grade (для активирования картриджей: «Baker», США; для анализа на МС-ИЦР ПФ: LichroSolve «Merck», Германия).

В качестве стандартного образца для определения растворенного органического углерода использовался гидрофталаат калия («Sigma Aldrich», США).

Для лабораторного эксперимента по сравнению сорбционных характеристик сорбентов использовался коммерчески доступный препарат "Fulvagra" фульвокислот, выделенных из торфа (производство Humintech, Германия).

Для регистрации спектров ЯМР использовали диметилсульфоксид-d<sub>6</sub> (ДМСО) 99,9% и NaOD (0.3M) + D<sub>2</sub>O ("Sigma-Aldrich", Германия).

### 2.2. Оборудование

Для фильтрации воды для выделения препаративных образцов РОВ использовались предварительно прокаленные (450° С, 4 часа) стекловолоконные фильтры Whatman 293 мм GF/F (размер пор 0.7 мкм) (Cytiva, Великобритания).

Фильтрацию морской воды для выделения РОВ в аналитических количествах осуществляли при использовании колбы Бунзена, вакуумного насоса и стекловолоконных фильтров Whatman GF/F 47 мм 0,7 мкм, предварительно прокаленных в течении 4 часов при 450°С.

---

<sup>7</sup> При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

**Khreptugova A.N.**, Mikhnevich T.A., Molodykh A.A., Melnikova S.V., Konstantinov A.I., Rukhovich G.D., Volikov A.B., Perminova I.V. Comparative Studies on Sorption Recovery and Molecular Selectivity of Bondesil PPL versus Bond Elute PPL Sorbents with Regard to Fulvic Acids // *Water*. – 2021. – Vol. 13, No. 24. – P. 3553. – EDN JWXWHJ. Импакт-фактор 3.0 (JIF), 0.94 п.л.

Volikov A.B., Sobolev N.A., **Khreptugova A.N.**, Perminova I.V. Static and dynamic sorption of DOM on Bond Elute PPL and Bondesil PPL sorbents: physical-chemical characteristics // *Separation Science and Technology*. – 2023. – Vol. 58, No. 4. – P. 642-653. – EDN MNBCXG. Импакт-фактор 2.3 (JIF), 0.69 п.л.

Sobolev N.A., Larionov K.S., Mryasova D.S., **Khreptugova A.N.**, Volkov A.B., Konstantinov A.I., Volkov D.S., Perminova I.V. Yedoma Permafrost Releases Organic Matter with Lesser Affinity for Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> as Compared to Peat from the Non-Permafrost Area: Risk of Rising Toxicity of Potentially Toxic Elements in the Arctic Ocean // *Toxics*. – 2023. – Vol. 11, No. 6. – P. 483. – EDN SSAOHP. Импакт-фактор 4.1 (JIF), 0.88 п.л.

**Khreptugova A.N.**, Konstantinov A.I., Mikhnevich T.A., Matsubara F., Gustafsson Ö., Semiletov I.P., Perminova I.V. Onboard Large-Scale Isolation and Characterization of Three Reference DOM Materials from Siberian Arctic Shelf Marine Water // *ACS Omega*. – 2025. – Vol. 10, No. 7. – P. 6406-6418. – EDN NRTRTH. Импакт-фактор 4.3 (JIF), 0.81 п.л.

**Khreptugova, A.N.**, Petrov, K.V., Pechnikova, G.S., Shirshin E.A., Volkov D.S., Volikov A.B., Semiletov I.P., Perminova I.V. Arctic shelf water can be categorized by sampling site linking its optical parameters and molecular composition of SPE-DOM // *Aquatic Sciences*. – 2026. – Vol. 88. – P. 45. – DOI 10.1007/s00027-026-01276-5. Импакт-фактор 2.2 (JIF), 1.06 п.л.

Пробы воды для выделения граммовых количеств РОВ отбирали в бак из высокоплотного полиэтилена (HDPE) объемом 1000 л (Werit, Германия). Подачу воды в лабораторию осуществляли по армированным шлангам со скоростью 20 л/мин при помощи насоса с лопастями из нержавеющей стали (Telfa, 380V).

Для перемешивания пробы воды использовался большой миксер (Gigant Professional MX-130 (В), Россия).

Фильтрат отбирали в 60 мл темные флаконы из высокоплотного полиэтилена (Thermo Scientific, Nalgene) для исследования спектральных характеристик.

Для определения РОУ фильтрат отбирали в стеклянные сосуды емкостью 22 мл (Thermo Scientific), доводили рН до 2 и хранили в холодильнике.

Для отбора проб РОВ в аналитических количествах использовались картриджи Bond Elut PPL (Agilent Technologies, США) с массой сорбента 0,5 и 5 г и объемом 3 и 60 мл, соответственно.

Картриджи для экстракции создавались путем наполнения пустой пробирки 60 мл (Agilent Technologies, США) 15 г насыпного сорбента Bondesil PPL (Agilent Technologies, США). Объем морской воды поступал на катриджи с сорбентом с постоянной скоростью 100 - 120 мл/мин с помощью перистальтического насоса (Fisherbrand, Германия).

Для приготовления растворов в лаборатории использовали систему водоподготовки Millipore Simplicity 185, обеспечивающую высокую степень очистки воды.

Массу образцов измеряли с точностью до 0.00005 г на аналитических весах OHAUS Explorer EX125.

Центрифугирование выполняли на центрифугах В 4i (Thermo, Франция) и MiniSpin (Eppendorf, Германия).

Сушку образцов осуществляли с использованием роторного испарителя Laborota 4000 (Heidolph, Германия) и установки для лиофильной сушки Scientz-18ND Top Press multi-manifolds (Scientz, Китай).

Для измерения рН растворов применяли рН-метр 713 pH Meter (Metrohm, Швейцария) с универсальным стеклянным электродом.

Для растворения твердых образцов РОВ использовали ультразвуковую баню Sonorex Super RK102H (Bandelin, Германия).

Для измерения концентрации органического углерода использовался анализатор общего органического углерода TOC-L CSN (Shimadzu, Япония).

Для записи масс-спектров сверхвысокого разрешения применялся масс-спектрометр ионного циклотронного резонанса solariX 15 T (Bruker Daltonics, Германия) в Центре коллективного использования при ИОХ РАН.

Запись спектров ядерного магнитного резонанса ( $^{13}\text{C}$  ЯМР) проводилась на приборе "Avance 400" с рабочей частотой для ядер  $^{13}\text{C}$  100 МГц и шириной развертки спектра 425 м.д.

Для измерения спектров оптического поглощения использовался спектрофотометр Cary 50 Probe (Varian, США) с применением световода и погружной кюветы длиной оптического пути 1 см в диапазоне 200-800 нм.

Запись спектров флуоресценции осуществлялась с использованием спектрофлуориметра HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-Tau-3 Lifetime System в диапазоне длин возбуждения 230-500 нм с шагом 2 нм и испускания 250-750 с шагом 1 нм, временем накопления сигнала в точке 0,1с и размером щели 4 нм.

Исследование содержания элементов в пробах проводилось при помощи элементного анализатора PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O.

Для лабораторного эксперимента по сравнению сорбционных характеристик сорбентов использовались упакованные картриджи для твердофазной экстракции Bond Elut PPL в объемах 3 мл (содержащие 500 г сорбента) и картриджи с насыпным сорбентом Bondesil PPL, созданные путем помещения 500 мг насыпного сорбента в пустой картридж (Agilent Technologies, США). Этот сорбент представляет собой поверхностно модифицированный сополимер полистирола и дивинилбензола.

Экстракцию проводили с использованием вакуумного коллектора (Phenomenex, Торранс, Калифорния, США), оснащенного вакуумным насосом Portlab N86KTE 18 (Knauer, Берлин, Германия).

### **2.3. Методика препаративного выделения РОВ на борту НИС «Академик Мстислав Келдыш»**

Препаративное выделение РОВ было осуществлено для трех регионов исследования в рамках экспедиции АМК-82 2020 года: Карское море (KS), с влиянием стоков рек Обь и Иртыш ( $^{\circ}\text{N } 77^{\circ}57'39''$ ;  $^{\circ}\text{E } 73^{\circ}10'4''$ ; St. 6932); море Лаптевых (LS) с влиянием реки Лена ( $^{\circ}\text{N } 73^{\circ}59'25''$ ;  $^{\circ}\text{E } 130^{\circ}4'9''$ ; St. 6980); и Восточно-Сибирского море (ESS) с совместным влиянием стоков рек Индигирка и Лена ( $^{\circ}\text{N } 72^{\circ}29'59''$ ;  $^{\circ}\text{E } 150^{\circ}29'42''$ , St. 6969) (рисунок 3.48). Все исследуемые поверхностные воды имели одинаковый pH (7,9), соленость изменялась в диапазоне от 21,1 до 23,3 ‰, а температура варьировала от 5,3 $^{\circ}\text{C}$  (в регионе Карского моря) до 1,4 и 1,3 $^{\circ}\text{C}$  (в регионе шельфа МВА).

Пробы морской воды для выделения препаративных количеств РОВ отобраны с помощью непрерывной системы отбора морской воды, реализованной на научно-исследовательском судне «Академик Мстислав Келдыш», и состоящей из стальной трубы диаметром 0,18 м, погруженной глубину 2,5 м. После отбора проб, вода поступала в бак из высокоплотного полиэтилена, после

чего вода поступала в судовую лабораторию по армированным шлангам при помощи насоса с лопастями. Схема установки для экстракции граммовых количеств РОВ представлена на рисунке 2.2.

Фильтрация морской воды осуществлялась при использовании установки для фильтрации, выполненной из нержавеющей стали и оснащенной двумя фильтродержателями (рисунок 2.1), в которые помещались фильтры. Дополнительно, 60 мл фильтрата отбирали для исследования спектральных характеристик РОВ. После фильтрации, вода перекачивалась в 1000 л резервуар, находившийся на открытой палубе, для хранения образца воды при средней температуре воздуха 2°C. Экстракция РОВ была проведена согласно основным принципам экстракции с использованием сорбентов для ТФЭ, описанным в работе Диттмара и соавторов [104].

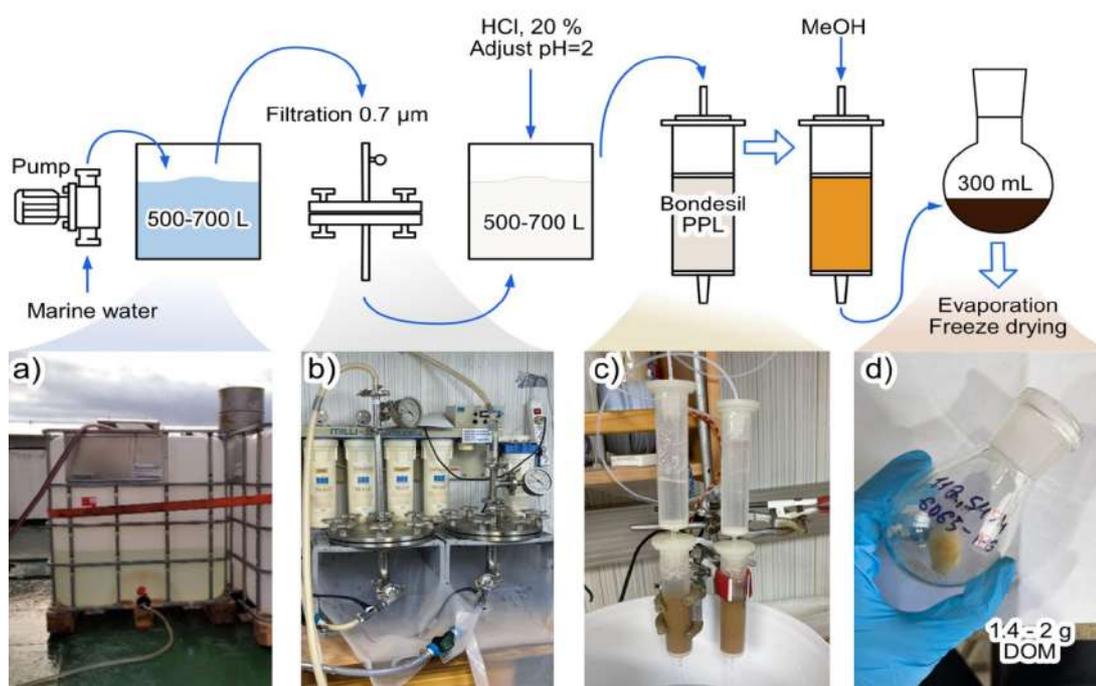


Рисунок 2.1. Схема выделения препаративных количеств РОВ из морской воды.

Для процесса экстракции отфильтрованная морскую воду подкисляли до pH 2 с помощью 20% HCl и тщательно перемешивали с использованием миксера. Для экстракции РОВ из морской воды применялись картриджи для ТФЭ объемом 60 мл, заполненные сорбентом Bondesil PPL в соотношении 15 г на 1 г сорбента, основываясь на загрузке 0,1 г РОВ на 1 г сорбента. Экстракцию РОВ производили на двух параллельно установленных картриджах с сорбентом Bondesil PPL (рисунок 2.1 c). Объем морской воды поступал на картриджи с сорбентом с постоянной скоростью 100 - 120 мл/мин. После прохождения половины объема пробы, два параллельных картриджа заменяли на два новых для поддержания высокой эффективности сорбции сорбента

Bondesil PPL. После завершения экстракции картриджи обессоливали с использованием воды MiliQ с pH 2 и высушивали сорбент потоком воздуха.

#### 2.4. Методика концентрирования выделения РОВ в аналитических количествах из морской воды

В ходе работ произведён отбор около 560 проб морской воды и 170 образцов РОВ, выделенных с использованием ТФЭ-картриджей Bond Elut PPL. Пробы морской воды отбирали батометрами Нискина емкостью 10 литров с горизонтов, выбранных по результатам гидрологического зондирования. Средний объем профильтрованной воды с одного горизонта составлял ~ 5 л. Данные о гидрологических показателях (температура, соленость и плотность) для проб морской воды были любезно предоставлены руководителем экспедиции – чл.-корр. РАН Семилетовым И.П.

Выделение РОВ ТФЭ морских вод проводили согласно методике предложенной Диттмаром и др. в работе [104] с использованием картриджей Bond Elut PPL. Этап отбора проб (рисунок 2.2) был проведен на корабле, последующее выделение проводилось в лаборатории. Схема процедуры ТФЭ РОВ представлена на рисунок 2.2а.

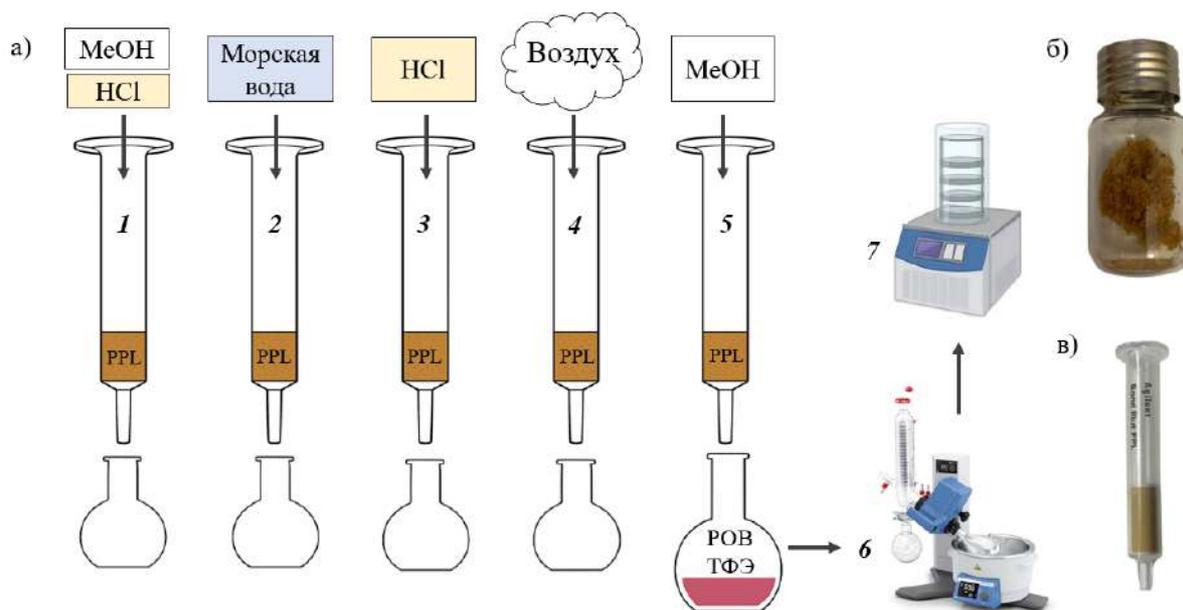


Рисунок 2.2. а) Схема процедуры ТФЭ. Стадии: 1 – активация картриджа, 2 – пропускание образца, 3 – обессоливание образца, 4 сушка, 5 – элюирование РОВ с картриджа метанолом, 6 – испарение на роторе, 7 – лиофилизация; б) типичный вид выделенного РОВ; в) картридж Bond Elut PPL.

Согласно рекомендациям производителя, картриджи (рисунок 2.2в) активировали 1 объёмом заполнения метанолом непосредственно перед использованием и затем пропускали дистиллированную воду pH = 2 (0,01 М HCl) для повышения эффективности экстракции органических кислот и фенолов (рисунок 2.2). Образцы морской воды пропускали через картриджи с помощью перистальтического насоса или гравитации при скорости потока, не

превышающей 10 мл/мин. Перед элюированием картриджи обессоливали с использованием не менее чем 2 объемов картриджа 0,01 М HCl (рисунок 2.2, шаг 3), высушивали (рисунок 2.2, шаг 4). В лабораторных условиях образцы РОВ элюировали при использовании метанола. Процесс экстракции контролировался путем измерения плотности оптического поглощения при длине волны 254 нм с помощью спектрофотометра и продолжался до достижения у экстракта плотности 0,10-0,15. Полученный экстракт упаривали на роторном испарителе при температуре 40°C (рисунок 2.2, шаг 6). Высушенный образец затем растворяли в воде MilliQ и лиофильно высушивали с помощью сублимационной сушилки (рисунок 2.2, шаг 7). Полученные высушенные образцы помещали в герметичный сосуд и хранили в морозильной камере при -18 °C в темноте. Высушенные препараты представляли собой порошки желто-коричневого цвета (рисунок 2.2б).

### **2.5. Методика измерения содержания РОУ в пробах морской воды**

Определение содержания РОУ проводили с использованием метода высокотемпературного каталитического окисления и последующей недисперсионной инфракрасной спектроскопии на приборе TOC-L-CSN. режиме невыдуваемого органического углерода (NPOC) со скоростью барботирования пробы 75 мл/мин в течение 8 мин. Финальные концентрации РОУ были получены как среднее значение измерений в трех повторностях. В случае, если стандартное отклонение или коэффициент вариации превышали 0,5  $\mu\text{M}$  или 2 % соответственно, проводили до двух дополнительных анализов для исключения выбросов.

Для обнаружения предела и количественного определения РОУ были измерены пробы чистой воды и стандарт гидрофталата калия. Предел обнаружения ( $3\sigma$  пробы) составлял 7  $\mu\text{M}$ , а предел количественного определения ( $9\sigma$  пробы) составлял 21  $\mu\text{M}$  с точностью  $\pm 5\%$ .

### **2.6. Методика элементного анализа экстрактов РОВ**

Перед началом анализа прибор был подготовлен путем последовательного введения навески 2 мг сульфаминовой кислоты ( $n = 3$ ) и 2 мг цистина ( $n = 8$ ) в оловянных капсулах. Взвешивание проводилось на аналитических весах AND VM-22G с дискретностью 0.001 мг. Затем определяли фоновый сигнал элементов путем введения пустых оловянных капсул в прибор до установления стабильных значений фонового сигнала. После этого прибор калибровали с использованием стандарта цистина с массой навески от 2.2 до 2.8 мг.

Интенсивность сигнала калибровочного образца цистина (за вычетом фонового сигнала) пересчитывали на процентное содержание элементов в образце, а именно: C – 29.99%, H – 5.03%, N – 11.66% и S - 26.69%. Эти значения использовали для расчета K-фактора (калибровочного фактора), который вводился в программное обеспечение прибора для автоматического пересчета результатов процентного содержания элементов в реальных образцах. Расчет K-фактора и

процентного содержания элементов выполнялся автоматически программным обеспечением прибора с использованием соответствующих уравнений 2.1 и 2.2.

$$KfE = ((ER-ZR-EBl)*100) / (m* \%ESTD) \quad (2.1)$$

$$\%E = ((ER-ZR-EBl)*100) / (m*KfE) \quad (2.2)$$

где KfE – калибровочный фактор элемента (С, Н или N), ER – интенсивность сигнала элемента, ZR – интенсивность сигнала предыдущего элемента (фона), Ebl – интенсивность сигнала бланка, m – масса навески (мкг), %ESTD – истинное содержание элемента в стандартном образце, %E – содержание элемента в исследуемом образце.

Процедуры анализа фоновых значений и калибровки анализатора проводились непосредственно до и после измерения реальных проб. Для анализа реальных проб выбирали навеску, учитывая ожидаемое содержание элементов (в данном случае полностью органическая матрица требовала введения не более 2.5 мг образца). Для повышения эффективности и полноты сгорания элементов увеличивали стандартное время сжигания на 1 секунду и время введения кислорода на 1 секунду после введения капсулы с пробой в прибор. При анализе реальных проб значения 3 параллельных измерений усредняли и получали среднее значение содержания элементов и стандартное отклонение результатов измерения для каждого элемента.

## **2.7. Методика регистрирования спектров поглощения и флуоресценции и обработка данных**

Спектры поглощения исследуемых препаратов регистрировали в диапазоне 200-800 нм с шагом 1 нм. Базовую линию при регистрации измеряли по деионизированной воде. Запись спектров поглощения морской воду осуществляли при использовании 10 см кварцевой кюветы, спектры поглощения образцов РОВ регистрировали в 1 см кварцевой кювете.

На основе спектров поглощения рассчитывали основные спектральных дескрипторы. Параметр  $E_2/E_3$  рассчитывали как отношение плотностей оптического поглощения при 250 и 365 нм, которое коррелирует со средним размером молекул РОВ [130]:

$$E_2/E_3 = \frac{A_{265}}{A_{365}} \quad (2.3)$$

Параметр  $E_4/E_6$  рассчитывали как соотношение плотностей оптического поглощения при 465 и 665 нм:

$$E_4/E_6 = \frac{A_{465}}{A_{665}} \quad (2.4)$$

Параметр  $SUVA_{254}$  (л/мгС×см) рассчитывали как плотность оптического поглощения при 254 нм, нормированная на содержание РОУ (мг/л):

$$SUVA_{254} = \frac{A_{254}}{C_{POY}} \quad (2.5)$$

Матрицы возбуждения-испускания для образцов морской воды регистрировали в диапазоне длин волн возбуждения 230-500 нм с шагом 2 нм и испускания 250-750 с шагом 1 нм,

временем накопления сигнала в точке 0,1с и размером щели 4 нм. Калибровку прибора проводили по деионизированной воде. Для проведения сравнительного анализа спектральных характеристик образцов морской воды, была выполнена нормализация объединённой выборки спектральных данных. Процесс нормализации спектров флуоресценции включал несколько последовательных этапов, направленных на повышение точности данных и уменьшение влияния артефактов, таких как экстремальные выбросы и пики, связанные с рассеянием света. Из каждого спектра вычитали сигнал холостого образца, представленного деионизированной водой, что минимизировало влияние полос рассеяния и фоновых сигналов [153]. Далее была выполнена коррекция эффекта внутреннего фильтра (IFE), вызванного поглощением возбуждающего света хромофорами. Для этого применялась матрица поправочных коэффициентов, рассчитанная на основе оптической плотности образца для каждой пары длин волн [187]. Завершающим этапом была нормализация сигналов к рамановской шкале, где интенсивности делились на площадь рамановского пика сверхчистой воды (возбуждение 350 нм, излучение 371–428 нм), что устраняло вариабельность, связанную с использованием различных приборов или условий эксперимента [188]. Такой подход обеспечивал стандартизацию и высокую воспроизводимость данных.

Для количественной интерпретации спектральных характеристик применяли вычисление индексов асимметрии при 280 нм ( $ASM_{280}$ ) и 350 нм ( $ASM_{350}$ ) при обработке данных о спектрах флуоресценции морской воды. Данные показатели рассчитывали как соотношение интегральных интенсивностей эмиссии в следующих спектральных областях:

$$\bullet \quad Asm_{280} = \frac{\int_{350}^{400} I}{\int_{475}^{535} I} \quad (2.6)$$

$$\bullet \quad Asm_{350} = \frac{\int_{440}^{480} I}{\int_{550}^{600} I} \quad (2.7)$$

Матрицы флуоресценции использовали для построения моделей с целью идентификации компонентов-флуорофоров в составе РОВ образцов морской воды Арктического шельфа методом параллельного факторного анализа (ПАРАФАК/PARAFAC). Анализ данных флуоресценции и поглощения РОВ проводили с помощью пакета `staRdom` (<https://github.com/MatthiasPucher/staRdom>). Для обработки данных использовали среду программирования R в сочетании с программным обеспечением RStudio версии 2023.06.2+561. В основе метода ПАРАФАК лежит метод наименьших квадратов, способствующий минимизации остаточной ошибки, чтобы достичь глобального минимума. Модель с наименьшей ошибкой считали глобальным минимумом и использовали для дальнейшего анализа.

В диссертационной работе были рассчитаны 3 модели с количеством компонентов от 3 до 5 (рисунок 2.3). На рисунке 2.3 А приведены матрицы возбуждения-эмиссии (ЕЕМ) для компонентов каждой модели, на рисунке 2.3 В приведены спектры возбуждения и эмиссии для флуорофоров в составе образцов морской воды. Увеличение числа компонентов приводит к более детальной дифференциации сигналов, хотя может вызывать разделение близких спектров.

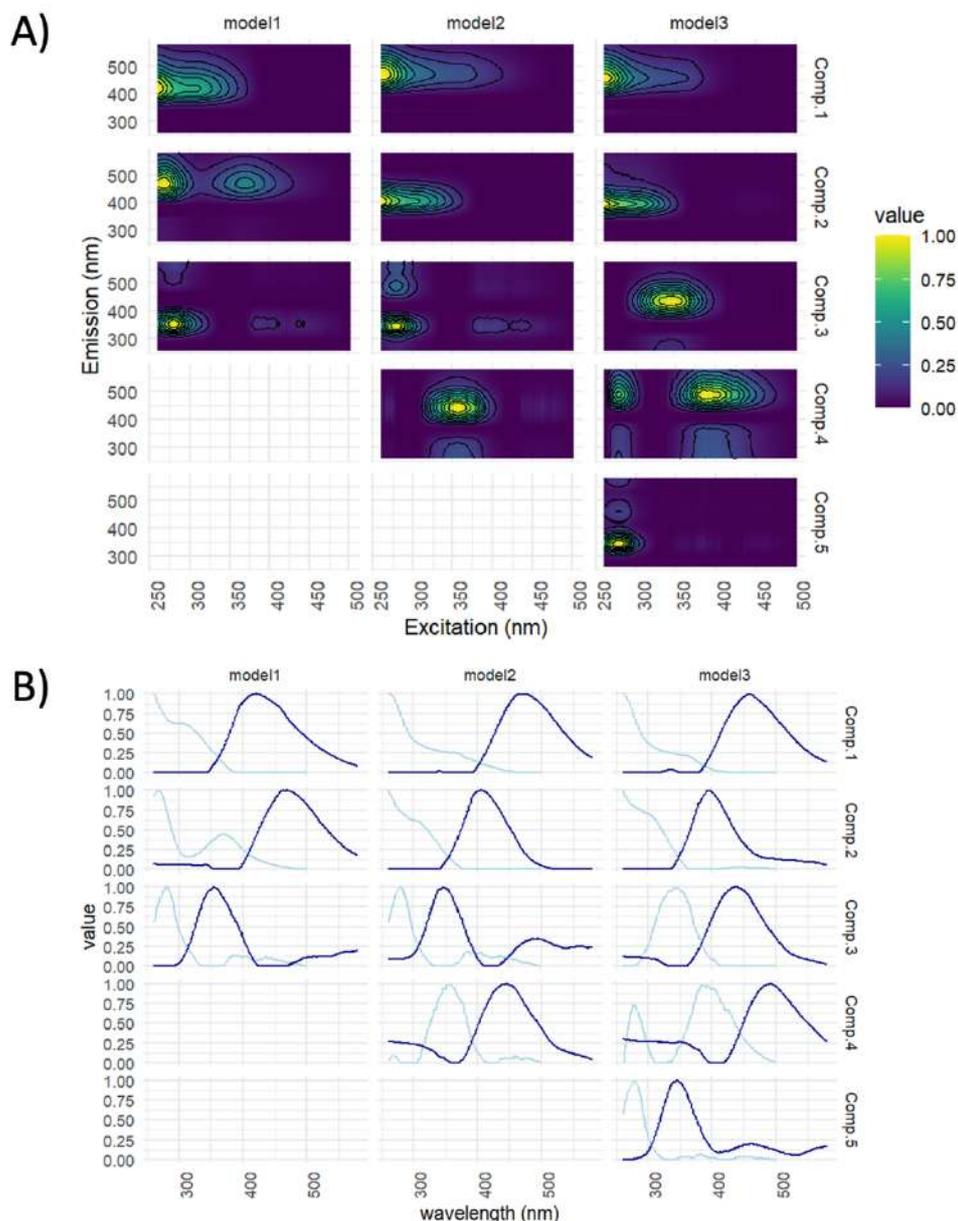


Рисунок 2.3. Матрицы возбуждения-эмиссии (ЕЕМ) (А) и спектры возбуждения и эмиссии (В) для моделей, построенных методом PARAFAC, с числом компонентов от 3 до 5.

Алгоритм параллельного факторного анализа предполагает отсутствие корреляции между компонентами-флуорофорами, однако при широком диапазоне концентраций РОУ возможно их возникновение. Для устранения корреляций использовали нормализацию данных и удаление выбросов. На рисунке 2.4 представлен анализ выбросов для 4-х компонентной модели ПАРАФАК, выполненный для оценки вклада переменных (длин волн возбуждения, эмиссии и

образцов) в общую модель. Значения эмиссии показали максимальные пики в диапазоне 345–401 нм, а для возбуждения – в диапазоне 260–270 нм, что указывает на их ключевую роль в формировании модели.

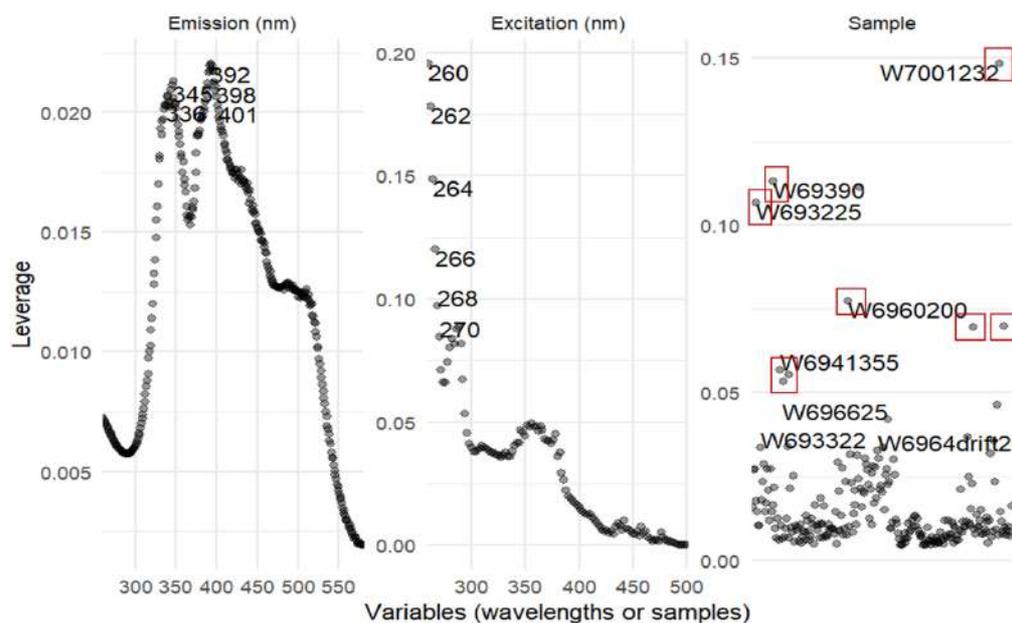


Рисунок 2.4. Анализ выбросов для данных возбуждения (Excitation), эмиссии (Emission) и выборки (Sample), полученных для модели ПАРАФАК при использовании данных о флуоресценции морской воды 2020 г. Выбросы, выделенные красными рамками, представляют аномальные значения, и были исключены из дальнейшего анализа.

Анализ выбросов выявил несколько аномальных значений, не соответствующих модели PARAFAC, которые были исключены из выборки. Большинство из них связано с образцами, отобранными на глубине более 200 м и обладающими аномально высокими значениями возбуждения и эмиссии. Устойчивость исследуемых моделей оценивалась путем многократного случайного разделения набора данных на части (split-half analysis), как описано в [189], и выполнении для каждой части параллельного факторного анализа и оценке сходства полученных разложений. Идентификация полученных компонентов была проведена путем сравнения характеристических пиков возбуждения и эмиссии с использованием коэффициента конгруэнтности Такера (ТСС), установленного на уровне 95% с базой данных OpenFluor [153], содержащей пул опубликованных моделей, полученных на основе метода параллельного факторного анализа. Было установлено высокое соответствие (>97%,  $p = 0.05$ ) флуорофоров, выделенных методом параллельного факторного анализа в данной работе, с компонентами, ранее описанными в литературе.

Формула для расчета коэффициента конгруэнтности Такера выглядит следующим образом:

$$\phi(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i y_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i^2}} \quad (2.8)$$

где  $x_i$  и  $y_i$  — значения двух сравниваемых наборов данных,  $n$  — количество элементов в каждом наборе. Значение  $\phi$  варьируется от -1 до 1, где значения, близкие к 1, указывают на высокую степень сходства, близкие к 0 — на отсутствие корреляции, а близкие к -1 — на противоположную направленность данных.

На рисунке 2.5 показаны минимальные значения коэффициента конгруэнтности Такера (ТСС) для каждой пары разложений, вычисленные среди всех соответствующих пар компонентов возбуждения и эмиссии. Данный подход позволяет оценить стабильность моделей при различном числе компонентов, что критически важно для выбора оптимальной модели. Выявлено, что модели с меньшим числом компонентов (3 компонента) характеризуются большей вариативностью значений ТСС, что свидетельствует о меньшей устойчивости и достоверности их решений по сравнению с моделями с большим числом компонентов (4 и 5).

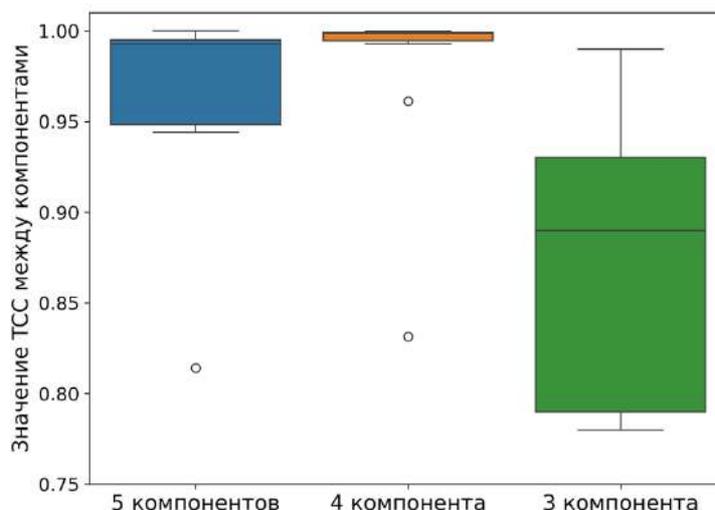


Рисунок 2.5. Результаты метода разделения данных (split-half analysis) для моделей параллельного факторного анализа с различным количеством компонентов. Для каждой пары разложений было взято минимальное значение коэффициента конгруэнтности Такера ТСС среди всех пар компонентов излучения и возбуждения.

Для математической обработки данных о вкладах флуоресцентных компонентов с целью выявления различий между образцами из трех регионов Арктического шельфа были применены метод главных компонент (МГК) и кластерный анализ методом  $k$ -средних при использовании языка программирования Python 3.11.13. Для проведения кластерного анализа находили оптимальное количество кластеров путем расчета суммы квадратов отклонений (WCSS) (рисунок 2.6). Оптимальное количество кластеров определяли по точке «перегиба», когда дальнейшее

увеличение количества кластеров не приводило к значительному снижению суммы квадратов отклонений.

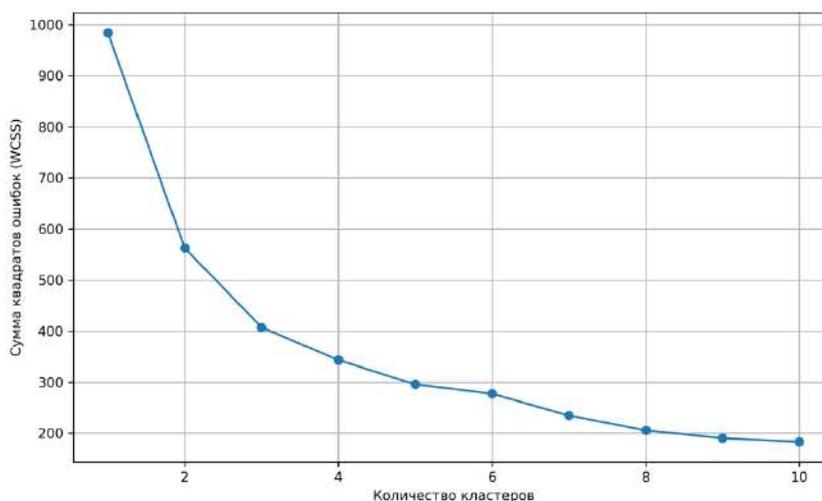


Рисунок 2.6. Зависимость суммы квадратов отклонений от количества кластеров для расчета методом k- средних.

Исходя из полученных результатов, оптимальным количеством кластеров является три: дальнейшее увеличение не дает значительного уменьшения суммы квадратов отклонений.

## 2.8. Методика анализа экстрактов РОВ методом МС-ИЦР ПФ и обработка данных

Препараты РОВ готовили в концентрации 50 мг/л в растворе  $H_2O$ : MeOH 1:1. Для получения масс-спектров сверхвысокого разрешения использовался масс-спектрометр Bruker Solarix 15 T FT ICR. Образцы вводили с постоянной скоростью потока 120 мкл/ч в источник ионизации, используемый в режиме отрицательных ионов, с нагревом до 200°C. Давление газа в распылителе составляло 2,2 бар, а давление осушающего газа - 4 бар. Время накопления для каждого сканирования составило 0,4 секунды.

Для ионизации образцов применялись приложенные напряжения: 3600 В для капиллярного напряжения и -500 В для смещения торцевой пластины. Эти параметры были оптимизированы с целью достижения максимальной чувствительности в диапазоне масс-зарядов ( $m/z$ ) от 150 до 1000. Оптические параметры передачи включали ToF 0,6 мс, частоту 4 МГц и амплитуду частоты 175 В. Для каждого образца проводилось по 300 сканирований.

В процессе приписывания молекулярных формул использовалось специальное программное обеспечение NOMspectra, написанную на языке программирования Python (версия 3.7) [190]. Параметры для приписывания формул были заданы с учетом разумных химических ограничений [113], таких как соотношение  $O/C < 1$ ,  $H/C$  от 0,3 до 2,2, количество атомов элементов (C - до 120, H - до 200, O - от 1 до 60, N - от 0 до 1) и окно точности массы не шире 0,5 ppm (Да/МДа). Для повышения точности использовалась встроенная перекалибровка спектров по внутренним стандартам, а также расчет статистики разностей масс и определение зарядовых состояний по наиболее распространенным разностям масс.

Для исключения ненужных формул удалялись  $^{13}\text{C}$ -дубликаты и формулы, не соответствующие азотному правилу. Количество таких формул было незначительным (0-80), и они обладали высокими значениями  $m/z$ . Также удалялись формулы, которые не удовлетворяли условию  $(\text{DBE}-\text{O}) \leq 10$  [114].

Полученные молекулярные составы были представлены на диаграмме ван Кревелена в координатах Н/С от О/С. Для каждого образца рассчитывались следующие параметры: общее число формул, число формул СНО и СНОН среди них, среднечисленные молекулярные массы, количество эквивалентов двойных связей (DBE) и атомные отношения Н/С и О/С для приписанных формул.

Индекс эквивалента двойных связей (DBE) был рассчитан в соответствии с [123] по формуле:

$$\text{DBE} = 1 + \text{C} - \text{O} - \text{S} - 0.5 * \text{H} \quad (2.9)$$

где С, О, S, Н — количество атомов углерода, кислорода, серы и водорода соответственно.

Для количественной обработки диаграмм ван Кревелена использовалось разбиение молекулярного пространства на 20 ячеек, предложенное в работе Перминовой [121]. На рисунке 1.19 литературного обзора представлен пример разбиения на 20 ячеек, которые затем были объединены в семь основных хемотипов, характеризующих состав ГВ: конденсированные таннины, лигнины, терпеноиды, липиды, пептиды, углеводы и гидролизуемые таннины [121].

Для каждой из 20 ячеек рассчитывалась плотность заселенности ( $D_k$ ) в соответствии с определенной формулой.

$$D_k = \frac{\sum_{i=1}^{N_k} I_i}{\sum_{j=1}^N I_j} \quad k = 1, \dots, 20, \quad (2.10)$$

где  $I_i$  – интенсивность сигналов в масс-спектре, попадающим в данную ячейку диаграммы ван Кревелена,  $I_j$  – интенсивность всех сигналов, к которым были приписаны формулы. Таким же образом рассчитывали плотности заселенности, отвечающие вкладом каждого из семи хемотипов, которые использовали для расчёта корреляций между вкладом того или иного хемотипа и активность ГВ.

Из полученных значений  $D_k$  для каждой ячейки ( $k = 1, \dots, 20$ ) формировались 20-мерные векторы, представляющие численные дескрипторы молекулярного состава каждого образца ГВ [121]. Для измерения сходства между двумя образцами ГВ использовался коэффициент корреляции между соответствующими 20-мерными векторами [191]. Еще одной мерой сходства, применяемой в данной работе, была мера Жаккара (показана на рисунке 2.7), которая

определялась как доля общих брутто-формул в двух образцах ГВ, отнесенная к суммарному числу формул в обоих образцах (пересечение молекулярных составов, деленное на объединение молекулярных составов, уравнение 2.11) [191].

$$J(A, B) = \frac{A \cap B}{A \cup B} = \frac{A \cap B}{|A| + |B| - A \cap B} \quad (2.11)$$

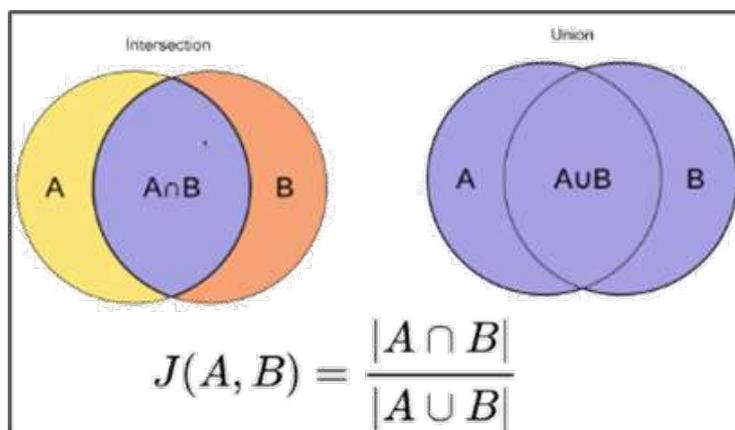


Рисунок 2.7. Иллюстрация расчета индекса подобия по Жаккару для двух молекулярных составов

Также для оценивания подобия диаграмм использовали индекс Танимото (Т-оценка), который рассчитывали в соответствии с работой Шоллии и соавт. [192] по следующей формуле:

$$T(a, b) = \frac{a \cdot b}{a \cdot a + b \cdot b - a \cdot b} \quad (2.12)$$

где  $a$  и  $b$  — значения относительных интенсивностей соответствующих ионов в двух сравниваемых образцах, а  $a \cdot b$  — скалярное произведение двух векторов.

## 2.9. Методика анализа экстрактов РОВ методом спектроскопии ЯМР на ядрах $^{13}\text{C}$ и $^1\text{H}$

Эксперименты  $^{13}\text{C}$  ЯМР проводили на приборе "Avance 400" с рабочей частотой для ядер  $^{13}\text{C}$  100 МГц и шириной развертки спектра 425 м.д. Для регистрации спектров применяли импульсную последовательность CPMG с временем регистрации сигнала спада свободной индукции (ССИ) 0,2 с и релаксационной задержкой 7,8 с. Для исключения ядерного эффекта Оверхаузера применяли широкополосную развязку от протонов, которая включалась во время регистрации сигнала и выключалась во время релаксационной задержки с помощью импульсной техники INVGATE. Время регистрации спектра составило около 11 часов.

Для подготовки образцов для спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ , навеску препарата весом 40-45 мг растворяли в 0,6 мл 0,3 М 99% NaOD/D<sub>2</sub>O и переносили в 5-мм ампулу для ЯМР, для получения спектров ПМР, препарат РОВ был растворен в DMSO-d<sub>6</sub> в концентрации 25 мг/мл.

Обработка спектров, включая умножение сигналов ССИ на спадающую экспоненту, преобразование Фурье, фазирование преобразованных спектров и коррекцию базовой линии

проводили с использованием программного обеспечения MestReC от компании "Mesrelab Research". Интегрирование спектров производилось при помощи программного обеспечения "Geltreat", разработанного А.В. Кудрявцевым.

Фурье-преобразование выполняли с предварительным умножением сигнала ССИ на спадающую экспоненту с константой времени  $t_b=100$  Гц. Преобразованные спектры после удаления сигналов, отвечающих низкомолекулярным примесям, интегрировались по 9 спектральным интервалам, соответствующим основным функциональным группам ГВ в соответствии с работой Херткорна и соавт. [156].

Интегрирование спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР проводили по следующим интервалам, соответствующим основным функциональным группам органических соединений: 0–47 м.д. ( $\text{C}_n\text{H}_n$ ) – углерод насыщенных алифатических соединений; 47–58 м.д. ( $\text{C}_n\text{H}_n\text{O}$ ) – углерод в составе метоксильных групп; 58–92 м.д. ( $\text{C}_n\text{H}_n\text{O}$ ) – углерод в составе кислородсодержащих алифатических соединений; 92–112 м.д. ( $\text{C}_n\text{O}$ ) – ацетальный углерод; 112–145 м.д. ( $\text{C}_n$ ) – углерод ароматических колец; 145–166 м.д. ( $\text{C}_n\text{O}$ ) – O- и N-замещенный углерод ароматических колец; 166–188 м.д. ( $\text{C}_n\text{O}$ ) – углерод карбоксильных групп; 188–220 м.д. ( $\text{C}=\text{O}$ ) – углерод кетонных и альдегидных групп [156].

Интегрирование спектров  $^1\text{H}$  ЯМР осуществляли в диапазонах: 0–1.95 ppm для протонов алкильных цепей ( $\text{C}_n\text{H}_n$ -протоны); 1.95–2.9 ppm для протонов углеродов в  $\alpha$ -положении к карбоксильным группам или ароматическим кольцам ( $\text{C}_n\text{H}_n$ -протоны), а также для резонансов аминов и других функциональных групп; 2.9–6.5 ppm для протонов алкоксильных и алифатических гидроксильных групп, аминов и амидов ( $\text{C}_n\text{H}_n\text{O}(\text{N})$ ,  $\text{C}_n\text{H}_n\text{O}(\text{N})\text{H}$ ); 6.5–10.0 ppm для ароматических и фенольных протонов ( $\text{C}_n\text{H}_n$  и  $\text{C}_n\text{H}_n\text{OH}$ ); 10.0–16.0 ppm для протонов карбоксильных групп ( $\text{COOH}$ ) [193].

## **2.10. Методика сорбционных экспериментов по выделению ФК торфа на картриджах Bond Elut PPL и Bondesil PPL**

В качестве модельного объекта РОВ использовали препарат фульвокислот Fulvagra. Шесть объемов исходного раствора ФК (6 x 2л) готовили в концентрации 50 мг/л путем растворения массы сухого образца ФК (0,1 г) в 2 л воды Milli-Q. Перед экстракцией растворы ФК подкисляли до pH 2 с использованием 20% HCl и дегазировали с помощью фильтрации. Картриджи с сорбентом Bondesil PPL создавали путем помещения насыпного сорбента массой 0,5 г в пустую пробирку для ТФЭ объемом 3 мл. Также для эксперимента использовали картриджи с предварительно упакованным сорбентом Bond Elut PPL. Подготовленные картриджи использовали для экспериментов по экстракции в трехкратной повторности. Процессы сорбции и экстракции осуществляли согласно методу, описанному в работе Диттмара

и соавт.[104]. Активирование сорбентов производили с помощью пропускания метанола в размере объема одного картриджа, с последующим пропусканием двух объемов воды, подкисленной до pH 2. Раствор ФК объемом 2 л пропускали через каждый предварительно активированный картридж порциями по 500 мл со скоростью 15-20 мл/мин с помощью вакуумной установки с насосом. Каждые 500 мл пропущенного через картридж раствора ФК собирали в стеклянные сосуды, после чего отбирали аликвоту для измерения оптического светопоглощения для последующего определения эффективности сорбции. После пропускания всего объема раствора ФК, картридж с сорбентом обессоливали, пропуская два объема воды с pH 2, после чего сорбенты тщательно высушивались потоком воздуха. Элюирование ФК проводили с использованием 8 мл метанола. Элюирование сорбированного образца ФК производили путем пропускания 20 мл метанола, после чего метанол упаривали на роторном испарителе и повторно перерастворяли сухой образец в 5 мл воды Milli-Q. Далее экстракт ФК лиофилизировали с использованием сублимационной сушилки. Для лиофилизации использовали стеклянные колбы с круглым дном, предварительно прокаленные в течение 4 часов при температуре 450 °С. Сухие образцы после лиофильной сушки переносили в стеклянные флаконы и хранили в холодильнике при температуре 4°С в темноте.

#### **2.11. Методика оценки эффективности сорбции при сравнении взаимозаменяемости сорбентов Bond Elut PPL и Bondesil PPL для выделения РОВ из природных вод**

Для оценки эффективности сорбции обоих сорбентов производили измерение плотности оптического светопоглощения растворов ФК при длине волны 254 нм до и после пропускания через сорбенты Bond Elut PPL и Bondesil PPL. Концентрацию ФК определяли с помощью построения градуировочного графика на основе значений плотности оптического светопоглощения, измеренных при 254 нм при различных концентрациях градуировочных растворов ФК (1, 5, 10, 20, 25, 50 мг/л), приготовленных при pH 2 (рисунок 2.1). Калибровочные растворы получены путем разбавления исходного раствора ФК (100 мг/л) до нужной концентрации. Исходный раствор ФК был приготовлен путем разбавления 0,01 г ФК в 100 мл воды MilliQ, после чего был подкислен 20% раствором HCl до pH 2.

Эффективность сорбции оценивали согласно следующему уравнению.

$$R = \frac{DOC_{ext}}{DOC_{init}} \cdot 100\% \quad (2.13)$$

где R – эффективность сорбции,  $DOC_{ext}$  – концентрация РОУ в пермеате, а  $DOC_{init}$  – концентрация РОУ в исходном растворе.

Элюирование РОВ производилось после обессоливания и высушивания сорбентов. Эффективность экстракции рассчитывали, как отношение массы экстрагированной фракции к массе исходного препарата ФК. Массу экстрагированных фракций получали гравиметрически.

## 2.12. Нормирование данных о молекулярных и спектральных характеристиках РОВ

Для проведения корреляционного анализа между молекулярными параметрами образцов РОВ и гидрохимическими параметрами среды, были составлены матрицы данных, для которых была проведена нормализация и удаление выбросов. Для устранения выбросов в объединенной выборке был применен метод 1,5 межквартильного размаха (1,5 IQR, рисунок 2.8).

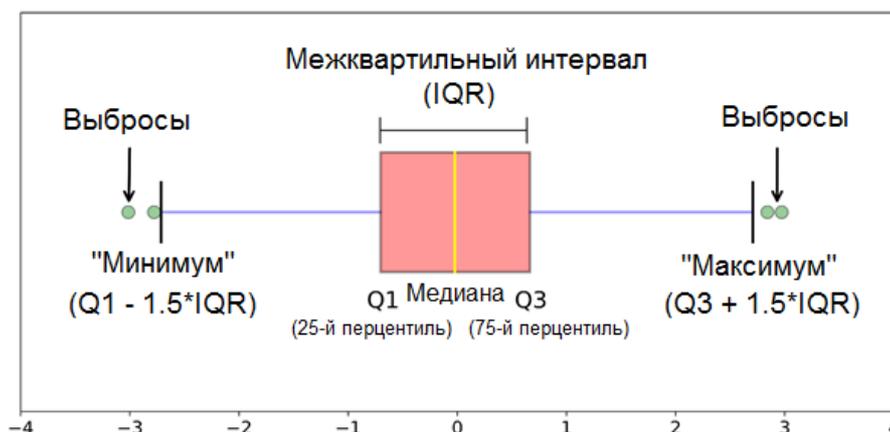


Рисунок 2.8. Удаление выбросов методом 1,5 межквартильного размаха.

Этот метод основан на расчетах первого и третьего квартилей, что делает его универсально применимым для различных типов данных. Благодаря высокой чувствительности к аномальным значениям, метод позволяет эффективно выявлять и исключать выбросы, тем самым повышая качество последующего анализа. Было установлено, что около 10% значений не соответствуют установленным критериям и были идентифицированы как выбросы.

Гипотеза о нормальном распределении данных объединенной выборки, состоящей из молекулярных и спектральных характеристик образцов ОВ, оценивалась с помощью теста Шапиро-Уилка. Для проведения анализа вычислялся коэффициент корреляции между упорядоченными значениями выборки и соответствующими теоретическими значениями стандартного нормального распределения. Затем полученные статистические значения сравнивались с критическими, что позволяло принять или отвергнуть гипотезу о нормальности распределения. В таблице 2.1 представлены результаты проверки нормальности распределения молекулярных и спектральных параметров, рассчитанных для выборки препаратов ОВ, полученных в аналитических количествах, с использованием теста Шапиро-Уилка.

Таблица 2.1 – Значения вероятности (p-value), полученные в результате теста Шапиро-Уилка для выборки препаратов РОВ, выделенных в аналитических количествах из трёх регионов арктического шельфа: Карского моря (KS), моря Лаптевых (LS) и Восточно-Сибирского моря (ESS).

Регион	C1	C2	C3	C4	Конд. таннины	Гидр. таннины	Лигнины	Терпеноиды	Пептиды	Углеводы
KS	0,404	0,887	0,375	0,054	0,442	0,296	0,131	0,200	0,070	0,408
LS	0,989	0,117	0,215	0,790	0,358	0,391	0,292	0,076	0,007	0,065
ESS	0,312	0,148	0,012	0,399	0,947	0,323	0,632	0,416	0,015	0,597

Значения большинства параметров распределены нормальным образом, значения вероятности  $p > 0,05$ . Значения  $p < 0,05$  (выделены красным) свидетельствуют о статистически значимом отклонении от нормального распределения. Для образцов РОВ из моря Лаптевых (LS) значимые отклонения наблюдаются для хемотипов пептидов ( $p = 0,007$ ). Для образцов РОВ Восточно-Сибирского моря (ESS) наиболее выраженные отклонения от нормального распределения отмечены для хемотипа пептидов ( $p = 0,015$ ) и компонента C3 флуоресценции. Таким образом, данные показывают, что распределение компонентов в выборках не соответствует нормальному, что указывает на гетерогенность химического состава РОВ в зависимости от региона.

### 2.13. Статистическая обработка полученных данных и кластерный анализ

Статистическая обработка данных проводили в программной среде Python (библиотека `scipy.stats`). Для каждого показателя (спектральные дескрипторы, структурные и молекулярные характеристики) рассчитывали основные описательные статистики: медиана, стандартное отклонение, стандартная ошибка, а также квартильные показатели. Предварительно осуществлялась проверка данных на наличие выбросов с последующим исключением аномальных значений. Для оценки однородности данных использовался коэффициент вариации (CV); значения  $CV > 20\%$  указывали на высокий разброс выборки. Поиск статистически значимых различий между группами проводили с использованием однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) с последующим критерием Тьюки для множественных сравнений. Анализ данных выполняли с помощью библиотеки `scipy.stats` (Python).

Для выявления структурных закономерностей в исследованных выборках и оценки различий между регионами Арктического шельфа применяли методы многомерного статистического анализа. Метод главных компонент (МГК) использовали для снижения размерности данных и выявления ключевых факторов, определяющих вариативность молекулярного состава и спектральных характеристик РОВ. В качестве переменных для МГК

использовались нормализованные значения спектральных дескрипторов, содержания РОУ, а также молекулярных характеристик (Н/С, О/С, DBE, AI, вклад молекулярных хемотипов), структурные характеристики РОВ, полученные при обработке данных  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Расчёты и визуализация результатов МГК проводили при использовании языка программирования Python с использованием библиотек `sklearn` и `matplotlib`.

Кластерный анализ методом  $k$ -средних применяли для классификации образцов на основании их многомерного сходства. Для проведения кластерного анализа находили оптимальное количество кластеров путем расчета суммы квадратов отклонений (WCSS). Для каждого кластера рассчитывали внутригрупповые средние и межкластерные различия.

Оптимизация проводится с использованием следующей функции минимизации:

$$J = \sum_{i=1}^k \sum_{x \in C_i} (x - \mu_i)^2 \quad (2.14)$$

Где  $k$  — число кластеров,  $C_i$  — множество точек в  $i$ -ом кластере,  $\mu_i$  — центр  $i$ -го кластера,  $x$  — точка данных,  $(x - \mu_i)^2$  — евклидово расстояние между точкой  $x$  и центром кластера  $\mu_i$ .

Метод позволяет разделить данные на группы с минимальными внутрикластерными отклонениями и используется для выявления закономерностей в больших наборах данных. Кластеризация позволила выделить группы проб, характеризующиеся схожими молекулярно-оптическими профилями, и сопоставить их с географическими регионами отбора проб.

Для оценки иерархической структуры сходства между образцами дополнительно строилась иерархическая дендрограмма с использованием метода полной связи (complete linkage) и евклидовой метрики. Построение дендрограммы осуществляли при использовании языка программирования Python (библиотека `scipy.cluster.hierarchy`), что позволило наглядно представить степень иерархической связанности между образцами и выделенными кластерами. Применение комплекса многомерных статистических методов обеспечило интегральную оценку межрегиональных различий в составе РОВ и позволило установить их молекулярно-оптические сигнатуры.

#### **2.14. Корреляционно-регрессионный анализ данных**

Построение корреляционных зависимостей между молекулярным составом РОВ и гидрологическими параметрами осуществляли в соответствии со следующим алгоритмом. На первом этапе для каждого исследуемого региона определяли множество молекулярных формул, общих для всех образцов данного региона. Для этого выполняли математическое пересечение молекулярных пространств образцов РОВ, идентифицированных методом МС-ИЦР ПФ. Полученные региональные пулы молекулярных формул визуализировали в формате диаграмм ван Кревелена. Следующим шагом проводили количественную интерпретацию дескрипторов

молекулярного состава путем разбиения молекулярного пространства на 20 ячеек равного размера и расчета плотности заселённости молекулярных формул в каждой ячейке. Для оценки связей между молекулярным составом и гидрологическими характеристиками рассчитывали коэффициенты ранговой корреляции Спирмена между молекулярными и гидрологическими дескрипторами. Статистическую значимость оценивали с использованием критического значения, определенного исходя из объема выборки и доверительной вероятности 95%.

Для выявления взаимосвязи между молекулярным составом РОВ и интенсивностью эмиссии парниковых газов использовали подход, предложенный Келлерман и соавт. После этапа расчета молекулярных формул проведено нормирование интенсивностей общих стехиометрических формул для каждого региона исследования и составлена матрица корреляций с использованием данных о концентрациях метана и диоксида углерода в придонных водах соответствующих районов. Измерение содержания парниковых газов было осуществлено методом газовой хроматографии в условиях работы на научно-исследовательском судне не позднее чем через 30 минут после отбора проб воды. Стандартное отклонение для содержания метана (3-5 повторности) составляло менее 2%. Для установления тесноты связей между молекулярным составом и эмиссией парниковых газов рассчитывали коэффициенты корреляции Спирмена и оценивали значимость полученных корреляций исходя из объема выборки и доверительной вероятности 95%. Молекулярные формулы с достоверно значимой положительной корреляцией с содержанием парниковых газов отмечали красным цветом на диаграмме ван Кревелена, с отрицательной — синим.

Для построения регрессионных моделей «молекулярные характеристики – спектральные свойства РОВ» исходный массив данных был случайным образом разделён на обучающую и тестовую выборки в соотношении 90:10. При этом разбиение проводилось таким образом, чтобы обеспечить равномерное распределение значений целевой переменной по обеим выборкам, с целью минимизации смещения модели. Образцы, включенные в тестовую выборку, были полностью исключены из процесса обучения и использовались исключительно на этапе валидации модели, что позволило обеспечить независимую оценку её прогнозирующей способности.

Обучение модели осуществлялось на тренировочной выборке, в которой в качестве предикторов использовались молекулярные дескрипторы, отражающие распределение молекулярных формул в пространстве диаграммы ван Кревелена, а в качестве целевой переменной — экспериментально определённые спектральные параметры РОВ. Для построения модели применялись методы множественной линейной регрессии с регуляризацией, что позволило минимизировать переобучение и внутреннюю корреляцию признаков.

Оценка качества модели проводилась по результатам прогноза на тестовой выборке, при этом рассчитывали коэффициент детерминации ( $R^2$ ). Полученные значения показателей использовались для оценки точности, стабильности и устойчивости модели к независимым данным. Таким образом, предложенный подход обеспечивал объективную проверку качества регрессионной модели и позволял оценить возможность предсказания спектральных характеристик РОВ на основе информации о его молекулярном составе.

### 3. Результаты и их обсуждение<sup>8</sup>

#### 3.1. Характеристика региона исследования Арктического шельфа РФ

##### 3.1.1. Основные гидрохимические характеристики региона исследования и формирование представительных выборок образцов

Для проверки рабочей гипотезы диссертационной работы о том, что молекулярный состав РОВ может выступать в качестве экологического маркера потепления климата, необходимо было исследовать динамику молекулярных и спектральных характеристик РОВ в шельфовых водах арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ) во взаимосвязи с основными процессами, связанными с потеплением климата в регионе. К указанным процессам относятся: 1) вынос захороненного органического вещества великими сибирскими реками в связи с деградацией «наземных» отложений многолетнемерзлых пород и 2) эмиссия глубоководного метана в связи с разрушением донных отложений многолетнемерзлых пород.

Для достижения поставленной цели автором диссертационной работы выполнялся систематический отбор проб морской воды и выделение образцов РОВ во время экспедиций на НИС «Академик Мстислав Келдыш» в осенний период наблюдений 2020 -2022 г (рисунок 3.1). Исследования осуществлялись в рамках мегагранта РФ «Потоки и генезис органического вещества в системе суша-шельф в Российской Арктике: климатическая роль деградации мерзлоты» (руководитель – чл.-корр. РАН И.П. Семилетов). В соответствии с рабочей программой проекта РФ основными регионами отбора проб на шельфе АЗРФ в 2020 г. стали: Карское море, море Лаптевых и Восточно-Сибирское море, что позволило установить

---

<sup>8</sup> При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

**Khreptugova A.N.**, Mikhnevich T.A., Molodykh A.A., Melnikova S.V., Konstantinov A.I., Rukhovich G.D., Volikov A.B., Perminova I.V. Comparative Studies on Sorption Recovery and Molecular Selectivity of Bondesil PPL versus Bond Elut PPL Sorbents with Regard to Fulvic Acids // *Water*. – 2021. – Vol. 13, No. 24. – P. 3553. – EDN JWXWHJ. Импорт-фактор 3.0 (JIF), 0.94 п.л.

Volikov A.B., Sobolev N.A., **Khreptugova A.N.**, Perminova I.V. Static and dynamic sorption of DOM on Bond Elute PPL and Bondesil PPL sorbents: physical-chemical characteristics // *Separation Science and Technology*. – 2023. – Vol. 58, No. 4. – P. 642-653. – EDN MNBCXG. Импорт-фактор 2.3 (JIF), 0.69 п.л.

Sobolev N.A., Larionov K.S., Mryasova D.S., **Khreptugova A.N.**, Volikov A.B., Konstantinov A.I., Volkov D.S., Perminova I.V. Yedoma Permafrost Releases Organic Matter with Lesser Affinity for Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> as Compared to Peat from the Non-Permafrost Area: Risk of Rising Toxicity of Potentially Toxic Elements in the Arctic Ocean // *Toxics*. – 2023. – Vol. 11, No. 6. – P. 483. – EDN SSAOHP. Импорт-фактор 4.1 (JIF), 0.88 п.л.

**Khreptugova A.N.**, Konstantinov A.I., Mikhnevich T.A., Matsubara F., Gustafsson Ö., Semiletov I.P., Perminova I.V. Onboard Large-Scale Isolation and Characterization of Three Reference DOM Materials from Siberian Arctic Shelf Marine Water // *ACS Omega*. – 2025. – Vol. 10, No. 7. – P. 6406-6418. – EDN NRTRTH. Импорт-фактор 4.3 (JIF), 0.81 п.л.

**Khreptugova, A.N.**, Petrov, K.V., Pechnikova, G.S., Shirshin E.A., Volkov D.S., Volikov A.B., Semiletov I.P., Perminova I.V. Arctic shelf water can be categorized by sampling site linking its optical parameters and molecular composition of SPE-DOM // *Aquatic Sciences*. – 2026. – Vol. 88. – P. 45. – DOI 10.1007/s00027-026-01276-5. Импорт-фактор 2.2 (JIF), 1.06 п.л.

пространственную динамику распределения РОВ в арктических водах. Для указанных регионов характерно действие следующих факторов: вынос ОБ рекой Обь (Карское море, KS), а также вынос ОБ рекой Лена (море Лаптевых, LS) и рекой Индигирка (Восточно-Сибирское море, ESS), находящиеся в климаточувствительном регионе интенсивно деградирующий многолетнемерзлых отложений. Кроме того, для восточной части шельфа АЗРФ характерно наличие метановых сипов (море Лаптевых и Восточно-Сибирское море). Данные о гидрологических показателях (температура, соленость и плотность) для проб морской воды были любезно предоставлены руководителем экспедиции – чл.-корр. РАН Семилетовым И.П.

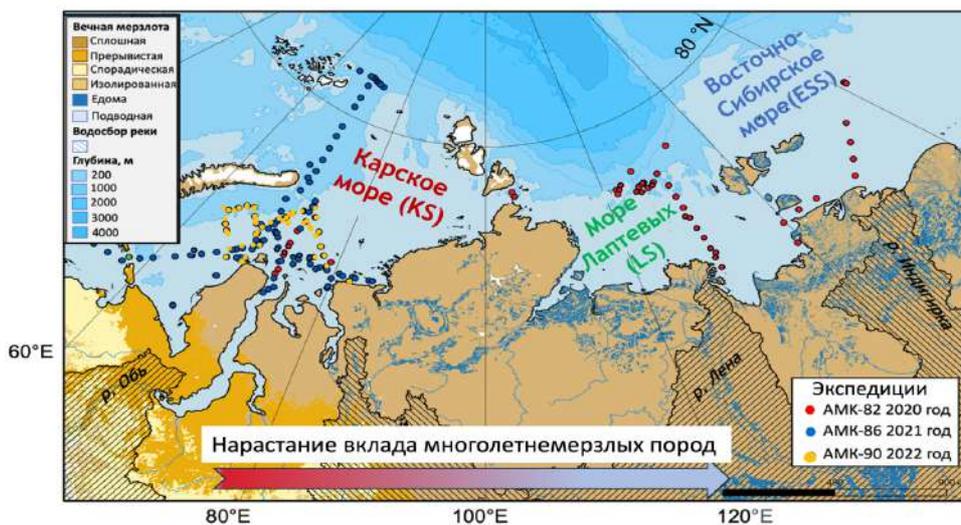


Рисунок 3.1. Маршрут экспедиции АМК-82, АМК-86 и АМК-90 с нанесенными станциями отбора проб.

В рамках двух последующих экспедиций (АМК-86 и АМК-90), предпринятых в 2021 и 2022 годах был проведен дополнительный отбор проб морской воды для анализа многолетних трендов распределения хромофорного РОВ в шельфовой зоне. Однако, установление трендов удалось только для региона Карского моря, поскольку поздние сроки работ ограничили географию выборки. Итоговая выборка образцов морской воды охватывает три года наблюдений за шельфом АЗРФ (2020-2022) и была использована для получения данных о содержании РОУ и спектральных характеристик методами спектрофотометрии и флуоресцентной спектроскопии (таблица 3.1)

Таблица 3.1. Регионы исследования и количество отобранных проб морской воды.

Тип образца	Регион			Всего, шт
	KS	LS	ESS	
АМК-82,2020	39	177	54	270
АМК-86, 2021	50	-	-	50
АМК-90, 2022	66	-	-	66
Всего, шт	155	177	54	386

Изучение экосистемы Арктического шельфа включает определение динамики выноса терригенного РОВ совместно с изучением распределения основных океанологических параметров, таких как направление течений, соленость и температура вод. В качестве экологических параметров среды, используемых для оценки динамики распределения РОВ в шельфовых водах АЗРФ, были выбраны интегральные показатели: содержание РОУ (мг/л) и плотность оптического поглощения РОВ при длине волны 254 нм ( $a_{254}$ ), которые демонстрируют корреляционную взаимосвязь с соленостью, что подтверждено литературными данными [1,2]. Распределение параметров солености, температуры, содержания РОУ и плотности оптического поглощения  $a_{254}$  поверхностных вод шельфа АЗРФ для наблюдений 2020 года для трех регионов исследования: Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря представлено на рисунке 3.2. Исходные данные представлены в приложении А таблице А1.

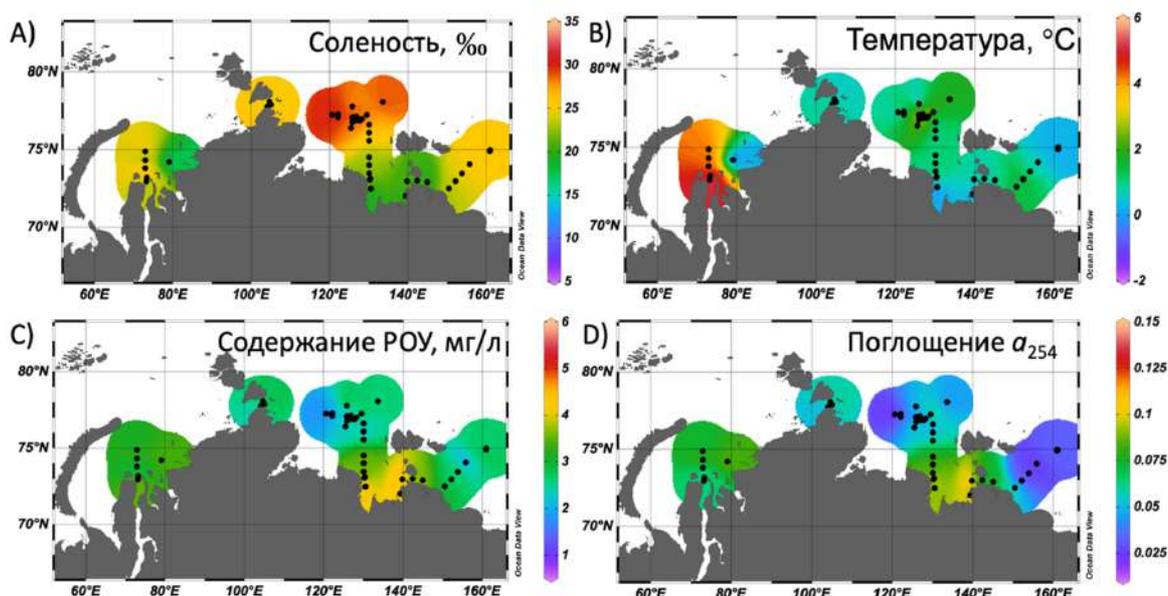


Рисунок 3.2. Распределение показателей А) солености, (‰) В) температуры, °С С) содержания РОУ, мг/л D) поглощения  $a_{254}$  в поверхностных водах для наблюдений 2020 г.

Для Карского моря в 2020 г. было показано снижение поступления пресноводного стока: соленость варьировала от 22.0 до 27.0 ‰, температура – от 4 до 6 °С. Содержания РОУ и  $a_{254}$

варьировали в диапазонах 3.0 – 3.5 мг/л и 0.06 – 0.08 соответственно. Для моря Лаптевых отмечен градиент солености и температуры от 15.8 ‰ и 3-4 °С в дельте Лены до 34.2 ‰ и 0-2 °С на кромке шельфа моря Лаптевых, что связано с присутствием тихоокеанских вод. Был отмечен перенос пресноводного стока на восток, в Восточно-Сибирское море, что подтверждается высокими значениями РОУ и  $a_{254}$  - 4 – 5 мг/л и 0.075 – 0.150, соответственно. Для Восточно-Сибирского показано снижение поступления пресноводного стока реки Индигирка, что способствовало распространению тихоокеанских вод. Средние значения солености варьировали от 23.0 до 25.5 ‰, температура составляла 0–2 °С, содержание РОУ и параметр  $a_{254}$  характеризовались низкими значениями 2.0 – 3.0 мг/л и 0.02 – 0.06, соответственно.

В Карском море в 2021 году пресноводный сток реки Обь вызвал снижение солёности до 7.5 ‰ и повышение температуры до 2–3 °С в Обской губе, что также характеризуется высокими значениями содержания РОУ (4–6 мг/л) и спектрального параметра  $a_{254}$  (0.15–0.20) в приустьевой зоне, что говорит о поступлении речного стока в шельфовую зону (рисунок 3.3). В 2022 году в приустьевой зоне реки Обь зафиксированы более высокие значения солёности (22–25 ‰) при пониженных концентрациях РОУ (3.0–3.5 мг/л) и  $a_{254}$  (0.06–0.08), что свидетельствует об ослабленном речном влиянии. Такая картина, вероятно, обусловлена смещением сроков отбора проб — в 2022 году они проводились в ноябре, на месяц позже по сравнению с октябрьскими наблюдениями 2021 года. Основные гидрологические параметры, полученные для регионов наблюдения в 2021 и 2022 годах приведены в приложении Б таблице Б1.

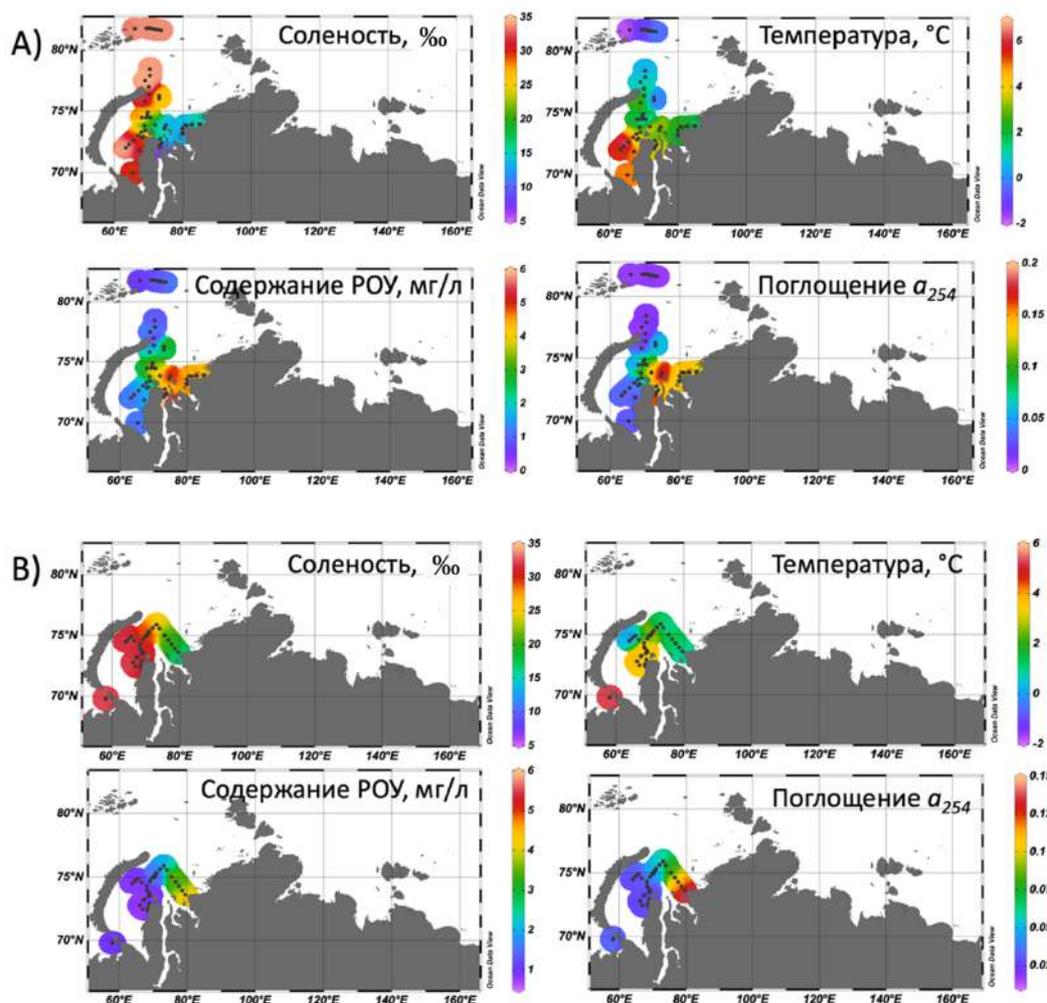


Рисунок 3.3. Распределение основных гидрохимических параметров солености (‰), температуры (°C), содержания РОУ (мг/л) и  $a_{254}$  для поверхностных вод Карского моря в период наблюдений А) 2021 года В) 2022 года.

Для пространственного мониторинга распределения РОВ в 2020 г в шельфовых морях проанализирована зависимость содержания РОУ и показателя  $a_{254}$  от солености. Результаты для трёх исследуемых регионов представлены на рисунке 3.4, параметры уравнений — в таблице 3.2. Для региона исследования Карского моря и моря Лаптевых в 2020 г. получена близкая динамика распределения РОУ в зависимости от солености, характеризующуюся более резким характером наклона и высоким коэффициентом детерминации (0.72 и 0.85 соответственно). Для восточно-Сибирского моря получено более гетерогенное и пологое распределение, характеризующееся меньшим коэффициентом детерминации ( $R^2$  0.55). Для параметра  $a_{254}$ , характеризующего вклад хромофорного РОВ, получены более тесные зависимости от солености: наиболее выраженный наклон регрессионной кривой зафиксирован для Карского моря (свободный член 24.2,  $R^2 = 0.91$ ), умеренный — для моря Лаптевых (21.0,  $R^2 = 0.90$ ), и минимальный — для Восточно-Сибирского моря (15.4,  $R^2 = 0.76$ ). Эти различия могут отражать высокий вклад ароматического хромофорного РОВ в стоках рек Обь и Лена, поступающих в шельфовую зону. Прекращение

поступления речных вод Индигирки в условиях позднесеннего сезона сопровождалось усилением влияния тихоокеанских вод, обеднённых хромофорными соединениями, что привело к снижению значимости корреляционной зависимости.

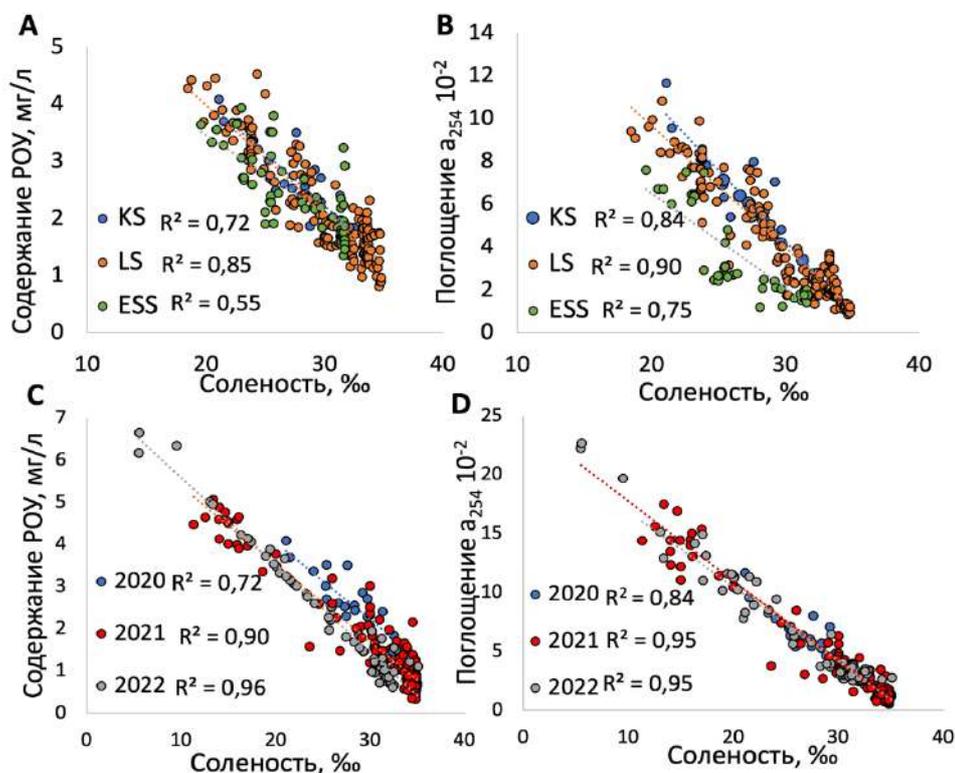


Рисунок 3.4. Пространственная зависимость А) содержания РОУ (мг/л) и В) плотности оптического поглощения  $a_{254}$  от солёности в водах шельфа АЗРФ в 2020 г. Многолетние зависимости С) содержания РОУ (мг/л) и D)  $a_{254}$  от солёности для Карского моря 2020-2022 г.

Анализ многолетних трендов для Карского моря (рисунок 3.3 С и D) показал наличие стабильных трендов между распределением хромофорного РОВ и общего содержания РОУ от солёности: зависимость РОУ - солёность в 2020 г. была менее выраженной ( $R^2 = 0,72$  соответственно), чем в 2021 и 2022 гг. ( $R^2 = 0,91$  и  $0,96$ ). Для зависимости  $a_{254}$  от солёности аналогичная динамика подтверждает усиление взаимосвязи: значения  $R^2$  варьировали от  $0,84$  в 2020 г. до  $0,95$  в 2021 и 2022 г. Тем самым хромофорное РОВ проявляет большую чувствительность к изменению параметров среды для трех лет наблюдения за шельфом и может служить индикатором степени влияния речного и океанического водных масс на состав РОВ в шельфовых водах.

Таблица 3.2. Параметры уравнения зависимостей РОУ-соленость и  $a_{254}$ -соленость, полученных для образцов пространственной и многолетней выборки образцов морских вод.

Регион	Зависимость РОУ-Соленость			Зависимость $a_{254}$ -Соленость		
	$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
Уравнения для пространственной выборки образцов 2020 г						
KS	-0,18	7,71	0,72	-0,67	24,2	0,91
LS	-0,19	7,71	0,85	-0,57	21,0	0,90
ESS	-0,14	6,17	0,55	-0,44	15,4	0,76
Уравнения для многолетней выборки образцов 2020 -2022 г (Карское море)						
2020	-0,18	7,7	0,72	-0,67	24,2	0,84
2021	-0,19	7,4	0,91	-0,63	22,8	0,95
2022	-0,20	7,6	0,96	-0,68	24,5	0,95

На рисунке 3.5 представлена зависимость параметра  $a_{254}$  от содержания РОУ (мг/л) в трёх исследованных регионах Арктического шельфа (2020 г.) (А) и изучена многолетняя зависимость параметров для вод Карского моря (В). Для морей Карского и Лаптевых наблюдается выраженная линейная зависимость между поглощением и содержанием РОУ ( $R^2 = 0,82$  и  $0,86$  соответственно, таблица 3.3), что указывает на консервативное поведение РОВ в этих регионах и однородность его состава. В Восточно-Сибирском море зависимость выражена значительно слабее ( $R^2 = 0,37$ ), что отражает высокую изменчивость молекулярного состава РОВ и наличие в его составе компонентов с низкой спектральной активностью, предположительно, биолабильных соединений, бедных хромофорными группами. Это указывает на установление в регионе исследования «морской» обстановки, связанной с прекращением поступления речного стока, что приводит к снижению сигнала терригенного РОВ и доминированию слабо окрашенных морских компонентов.

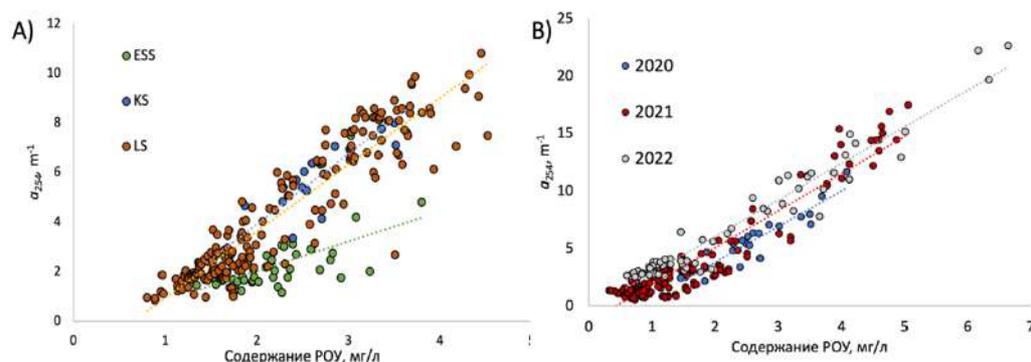


Рисунок 3.5. А) Зависимость плотности оптического поглощения  $a_{254}$  от содержания РОУ для пространственной выборки образцов: KS, (синий маркер), LS (оранжевый) и ESS (зеленый маркер), В) Зависимость  $a_{254}$  ( $m^{-1}$ ) от содержания РОУ (мг/л) изучения многолетней динамики для вод Карского моря. Синий маркер – образцы 2020 г., красный маркер – образцы 2021 г., серый маркер – образцы 2022 г.

Для исследуемых выборок вод Карского моря (2020–2022 гг.) наблюдается высокая корреляция между параметрами поглощения  $a_{254}$  и содержания РОУ ( $R^2 > 0.85$ ), что подтверждает надёжность параметра плотности оптического поглощения как прокси для мониторинга распределения терригенного РОВ (рисунок 3.5 В). Наиболее тесная взаимосвязь выявлена для данных 2022 года ( $R^2 = 0.96$ ), что указывает на однородность состава РОУ и стабильность спектральных характеристик в условиях наблюдаемых гидрологических условий. При этом для 2020 года коэффициент корреляции составил  $R^2 = 0.85$ , а для 2021 года –  $R^2 = 0.90$ .

Таблица 3.3. Параметры уравнений зависимостей плотности оптического поглощения  $a_{254}$  от содержания РОУ, полученных для образцов морской воды для пространственной и многолетней выборок образцов морских вод.

Регион наблюдения	Зависимость РОУ-Соленость		
	$a$	$b$	$R^2$
Уравнения для пространственной выборки образцов 2020 г			
<b>KS</b>	2,80	-1,75	0,82
<b>LS</b>	2,68	-1,74	0,86
<b>ESS</b>	1,20	-0,38	0,37
Уравнения для многолетней выборки образцов 2020 -2022 г (Карское море)			
<b>2020</b>	3,10	-2,38	0,85
<b>2021</b>	3,22	-1,40	0,90
<b>2022</b>	3,18	-0,34	0,96

На рисунке 3.6 представлена зависимость концентрации РОУ ( $\mu\text{M}$ ) от солёности морских вод, где цветными точками обозначены экспериментальные данные, полученные в ходе настоящей работы, а серыми - данные из ранее опубликованных исследований. Полученные тренды для морей показали высокую степень подобия с ранее опубликованными данными для региона и представляют зависимости в узком диапазоне солёностей (15 – 35 ‰). Совпадение трендов с ранее опубликованными данными подтверждает надёжность взаимосвязей, используемых для количественной оценки вклада речного РОУ в шельфовые воды Арктики. Это также подчёркивает устойчивость градиента РОВ в зависимости от солёности как важного диагностического признака при исследовании источников и путей трансформации ОВ в прибрежных морских экосистемах.

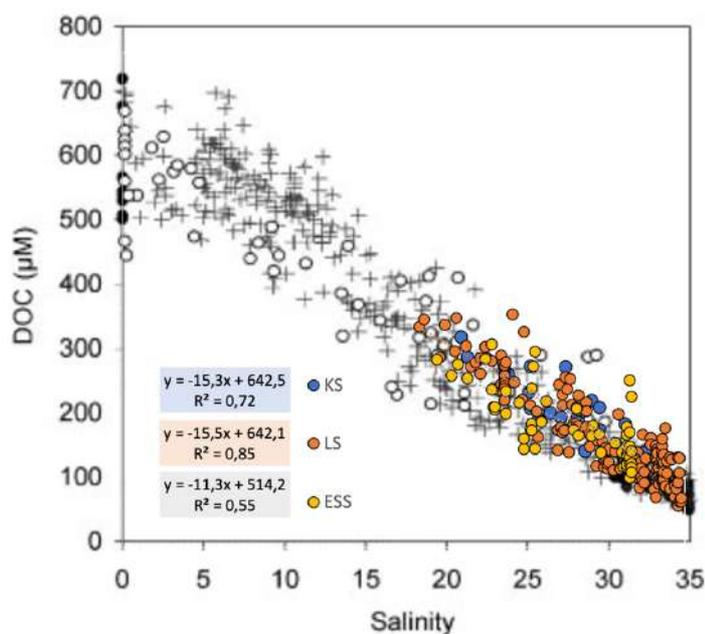


Рисунок 3.6. Модифицированная зависимость содержания РОУ (DOC,  $\mu\text{M}$ ) от солёности ( $\text{‰}$ ) в восточной части Арктического океана. Данные для реки Лена/море Лаптевых: белые точки [84], чёрные точки [85]. Данные для рек Обь и Енисей/Карское море: крестики [83]. Адаптировано из работы Диттмара и Каттнера [44]. Цветными точками указаны экспериментальные данные, полученные в работе: Карского моря (KS, синие маркеры), моря Лаптевых (LS, оранжевые маркеры) и Восточно-Сибирского моря (ESS, жёлтые маркеры).

\*\*\*

Результаты проведённого анализа показали, что параметры РОУ и  $a_{254}$  являются чувствительными маркерами для шельфовых вод АЗРФ и демонстрируют устойчивую отрицательную зависимость от солёности в осенний период, что позволяет использовать их как индикаторы степени речного влияния. Выявленные региональные различия указывают на разную степень гидрологической и биогеохимической трансформации РОВ в зонах разгрузки рек. Наиболее тесные взаимосвязи между содержанием РОУ/параметром  $a_{254}$  и солёностью наблюдаются для образцов воды из морей Карского и Лаптевых ( $R^2 > 0.7$ ), тогда как для Восточно-Сибирского моря зафиксировано более рассеянное распределение, обусловленное снижением речного стока и влиянием тихоокеанских вод ( $R^2 > 0.5$ ). Установленные в работе зависимости между содержанием РОУ и плотностью оптического поглощения РОВ с солёностью согласуются с ранее опубликованными данными по динамике выноса речного РОВ в арктическом шельфе, что подтверждает практическую применимость параметров для изучения динамики выноса речного РОВ в шельфовые воды АЗРФ.

## **3.2.Изучение спектральных свойств РОВ морской воды, отобранных на шельфе АЗРФ**

### **3.2.1. Характеристика спектральных свойств РОВ морской воды шельфа АЗРФ**

Выборка образцов морской воды 2020 года для трех регионов исследования была использована в качестве ключевой для определения различий в спектральных характеристиках РОВ морской воды, представляющей интегральный пул, для трёх исследуемых систем выноса ОВ по профилю от поверхности до дна. Всего для проведения спектрального картирования шельфа АЗРФ было отобрано более 260 образцов морской воды, для которых в лабораторных условиях были зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции. Спектральные характеристики РОВ поверхностных вод позволяют получить информацию о текущей концентрации и составе РОВ в верхнем слое морской воды. Это важно для отслеживания быстро меняющихся условий, таких как сезонные изменения, влияние атмосферных осадков и других факторов. Спектральные характеристики РОВ придонных вод более консервативны и отражают долгосрочные тенденции. Тем самым изучение спектральных характеристик РОВ поверхностных и придонных вод позволяет комплексно оценить состояние шельфовых вод, что является важным аспектом при изучении климатических изменений.

На рисунке 3.7 представлены типичные спектры поглощения и 1-D флуоресценции РОВ шельфа АЗРФ для поверхностного слоя, середины профиля и придонного слоя вод для трех регионов исследования. Спектры поглощения показывают снижение интенсивности поглощения с увеличением длины волны для всех исследованных образцов, что является характерным для ОВ природного происхождения. Наибольшие значения поглощения наблюдаются для РОВ Карского моря, что указывает на высокое содержание хромофорных компонентов, таких как ароматические соединения и высококонъюгированные структуры. Особенно заметно снижение интенсивности поглощения при переходе от поверхностного слоя к придонному, что может свидетельствовать о дифференциации состава РОВ по вертикали.

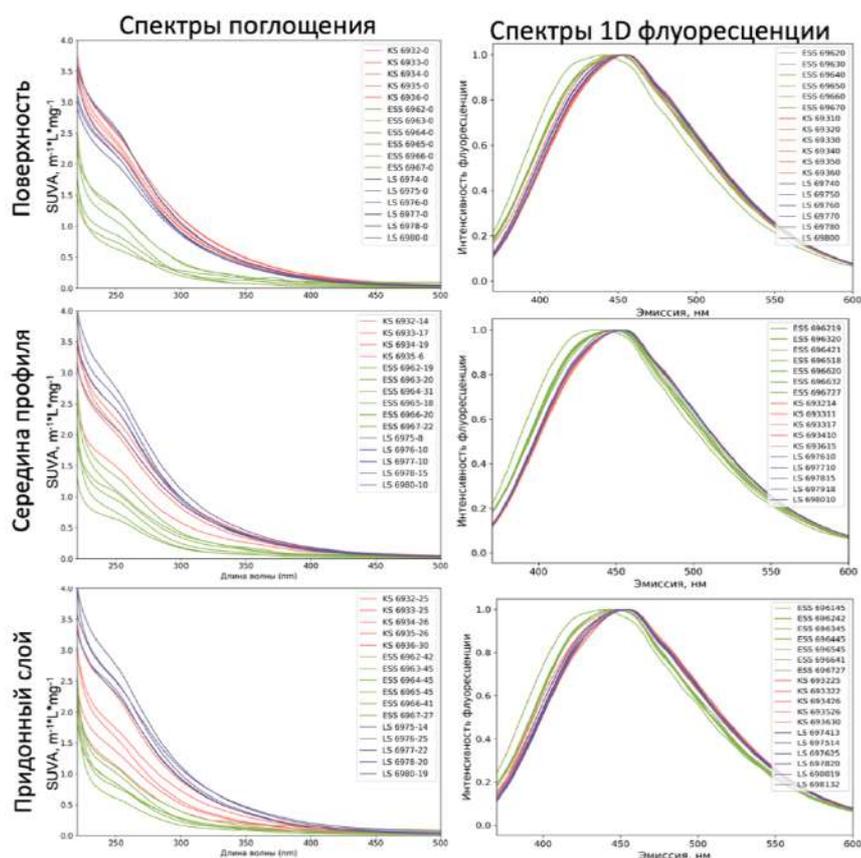


Рисунок 3.7. Типичные спектры поглощения, нормированные на содержание РОУ, и 1-D флуоресценции при длине волны возбуждения 350 нм полученные для профильного распределения РОВ морских вод для KS (красный цвет), LS (синий цвет) и ESS, (зеленый цвет).

Спектры поглощения РОВ для образцов моря Лаптевых демонстрируют умеренные значения интенсивности, что указывает на меньшее содержание хромофорных соединений и меньшую степень ароматичности по сравнению с Карским морем. Однако, интенсивность поглощения сохраняется по профилю, что говорит о высокой степени перемешивания морских вод вблизи дельты реки Лена. Для образцов из Восточно-Сибирского моря характерны наиболее низкие значения поглощения, что может свидетельствовать о более алифатическом характере РОВ и меньшем вкладе хромофорных ароматических соединений.

Для всех регионов спектры 1D флуоресценции РОВ при длине волны возбуждения 350 нм имеют максимум в области 440-460 нм, что говорит о присутствии в РОВ флуоресцирующих соединений, таких как гуминовые и фульвокислоты. Для спектров флуоресценции образцов РОВ из Карского моря и моря Лаптевых показан сдвиг в красную область спектра флуоресценции, что говорит о вкладе конъюгированных флуорофоров в состав РОВ, в то время как для образцов РОВ из Восточно-Сибирского моря показан сдвиг в синюю область спектра образцов РОВ по всему морскому профилю, что свидетельствует о существенно меньшей доле ароматических соединений в составе РОВ.

На основании зарегистрированных спектров поглощения и флуоресценции, были рассчитаны спектральные дескрипторы  $E_2/E_3$ ,  $E_4/E_6$ ,  $SUVA_{254}$  и индекс асимметрии спектра флуоресценции  $Asm_{350}$ , используемые для оценивания динамики изменения интегральных свойств РОВ на шельфе АЗРФ. Значения показателей для отобранных проб приведены в приложении А таблице А1, описательные статистики для показателей указаны в приложении В таблице В1. Величину специфической абсорбции ( $SUVA_{254}$ ) определяли из спектров поглощения, нормируя плотность оптического поглощения  $a_{254}$  при длине волны 254 нм на содержание РОУ. Этот показатель отражает степень ароматичности РОВ: чем выше значение, тем выше ароматичность. Образцы вод из Карского моря характеризуются гомогенным распределением параметра и наибольшими его значениями ( $2.32 \pm 0.38 \text{ м}^{-1} \cdot \text{Л} \cdot \text{мг}^{-1}$ ,  $n = 21$ ), что говорит о вкладе ароматических структур в молекулярный состав РОВ (рисунок 3.8). Для моря Лаптевых характерно более гетерогенное распределение параметра  $SUVA_{254}$ , что связано с особенностью отбора проб воды, включающего отбор как у дельты реки Лена с высоким терригенным вкладом ОБ, так и на кромке шельфа с низким содержанием РОУ. Медиана параметра  $SUVA_{254}$  ( $1.75 \pm 0.54 \text{ м}^{-1} \cdot \text{Л} \cdot \text{мг}^{-1}$ ,  $n = 172$ ) для образцов из Моря Лаптевых значительно ниже ( $p < 0.05$ ) показателя, полученного для Карского моря. Самые низкие медианные значения показаны для образцов воды из Восточно-Сибирского моря ( $1.06 \pm 0.47 \text{ м}^{-1} \cdot \text{Л} \cdot \text{мг}^{-1}$ ,  $n = 58$ ). Полученная тенденция говорит о меньшем вкладе ароматических конденсированных структур в молекулярном составе РОВ образцов Восточной Арктики по сравнению с западной частью шельфа АЗРФ, что говорит о существенно ином качестве поступающего ОБ в воды Восточно-Сибирского моря и моря Лаптевых по сравнению Карским морем.

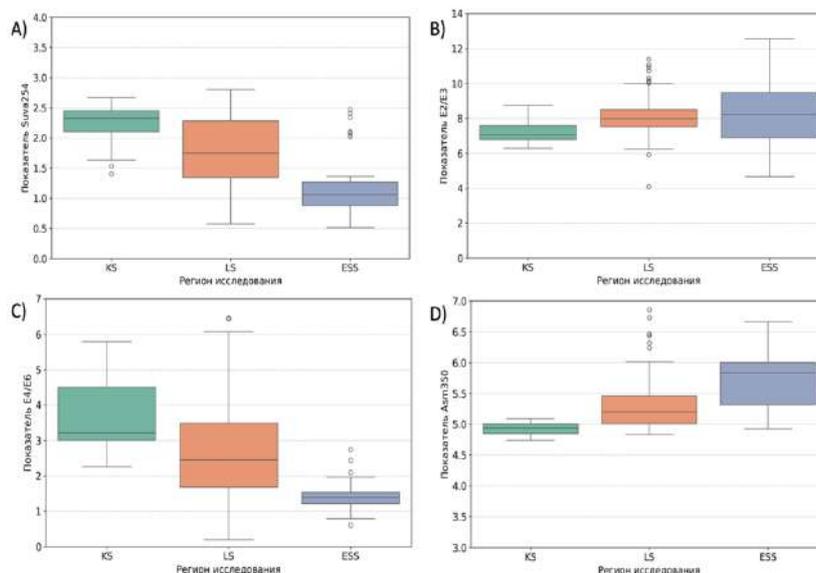


Рисунок 3.8. Значения спектральных показателей:  $Suva_{254}$  ( $\text{м}^{-1} \cdot \text{Л} \cdot \text{мг}^{-1}$ ) (а),  $E_2/E_3$  (б),  $E_4/E_6$  (с),  $Asm_{350}$  (д) для трех регионов исследования: Карского моря (KS), моря Лаптевых (LS) и Восточно-Сибирского моря (ESS).

Параметры  $E_2/E_3$  и  $E_4/E_6$  были рассчитаны как отношения поглощения при 265 к 365 и 465 к 665, соответственно. Минимальное значение параметра  $E_2/E_3$  ( $7.1 \pm 0.6$ ) и максимальное значение параметра  $E_4/E_6$  ( $3.2 \pm 1.0$ ) получены для образцов из Карского моря, что говорит о большей степени трансформации ОВ и большей молекулярной массе. Для моря Лаптевых получены промежуточные значения параметров –  $8.0 \pm 1.0$  и  $2.4 \pm 1.4$  для  $E_2/E_3$  и  $E_4/E_6$ , соответственно. Максимальным значением параметра  $E_2/E_3$  ( $8.2 \pm 2.3$ ) и минимальным значением  $E_4/E_6$  ( $1.4 \pm 0.4$ ) обладали образцы из Восточно-Сибирского моря, что говорит о более алифатическом и менее гумифицированном характере РОВ.

Параметр асимметрии спектра флуоресценции рассчитывали при фиксированной длине волны возбуждения 350 нм. Минимальные значения -  $4.9 \pm 0.1$  получены для образцов из Карского моря, что говорит о большем вкладе конъюгированных ароматических структур в молекулярный состав РОВ. Максимальные значения параметра -  $5.8 \pm 0.4$  получены для образцов из Восточно-Сибирского моря, что говорит о большем сдвиге спектра флуоресценции в синюю область. Промежуточные значения медианы параметра  $A_{sm350}$  были получены для образцов из моря Лаптевых –  $5.2 \pm 0.4$ . Полученные значения параметра  $A_{sm350}$  косвенно свидетельствуют о снижении гуминоподобного и нарастании пептидного характера РОВ при движении вдоль арктического шельфа с запада на восток.

### **3.2.2. Применение метода параллельного факторного анализа для поиска различий в спектральных характеристиках РОВ морских вод шельфа АЗРФ**

Для изучения спектральных свойств РОВ шельфа АЗРФ было проанализировано 264 образца РОВ морских вод, для которых в лабораторных условиях зарегистрированы матрицы флуоресценции и спектры поглощения. Полученные данные легли в основу анализа спектральных характеристик РОВ методом параллельного факторного анализа. Типичные матрицы флуоресценции для образцов морского РОВ приведены на рисунке 3.9. В Карском море отмечается высокая интенсивность флуоресценции по морскому профилю, с максимумами в диапазонах возбуждения 250–280 нм и эмиссии 400–480 нм, что говорит о значительном вкладе терригенного ОВ, связанного с речным стоком (реки Обь и Енисей).

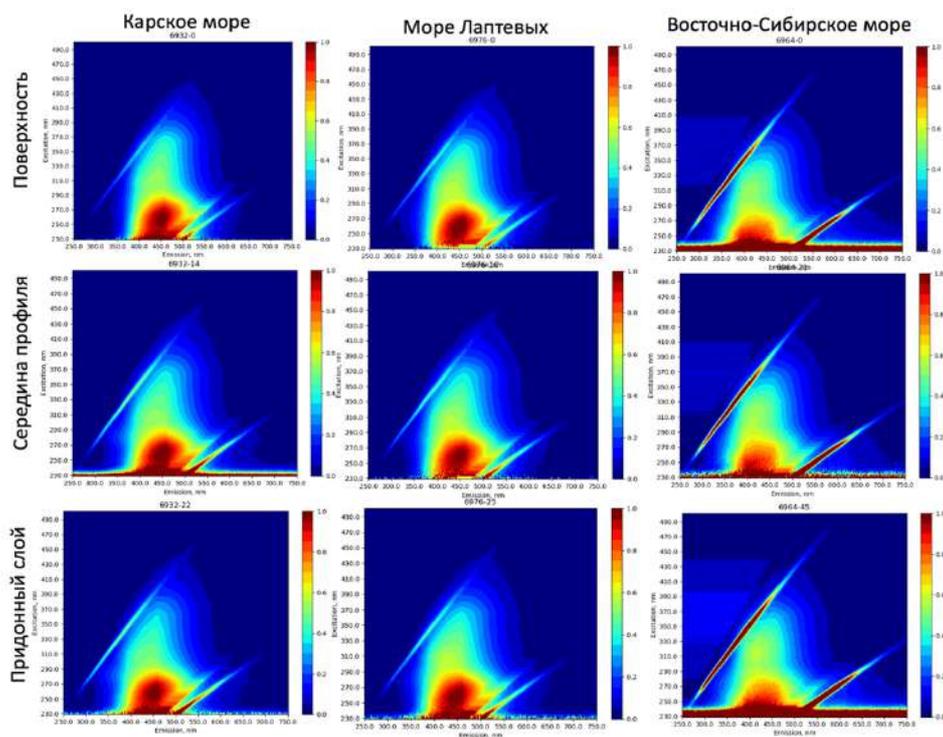


Рисунок 3.9. Типичные матрицы возбуждения-эмиссии для образцов РОВ регионов исследования Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря.

В Восточно-Сибирском море наблюдаются самые низкие значения интенсивности флуоресценции РОВ среди всех исследованных регионов, что свидетельствует о снижении влияния терригенного стока на регион исследования и преобладании РОВ морского происхождения, характеризующегося меньшей степенью ароматичности. В море Лаптевых распределение интенсивности флуоресценции РОВ варьирует по вертикальному профилю: в поверхностном слое наблюдается высокая интенсивность, которая постепенно снижается в промежуточном и придонном слоях.

В результате проведения параллельного факторного анализа была получена четырехкомпонентная модель, отражающая вклад основных флуорофоров в составе РОВ (рисунок 3.10). Трех- и пятикомпонентные модели показали существенно более низкие результаты прогнозирования компонентов-флуорофоров в составе морской воды (раздел 2.7). Исследуемые компоненты-флуорофоры характеризовались одиночными максимумами эмиссии и возбуждения. Компоненты флуоресценции РОВ шельфовых морей, полученные в диссертационной работе, были близки к спектральным характеристикам РОВ, ранее идентифицированные методом параллельного факторного анализа для региона исследования [27,153].

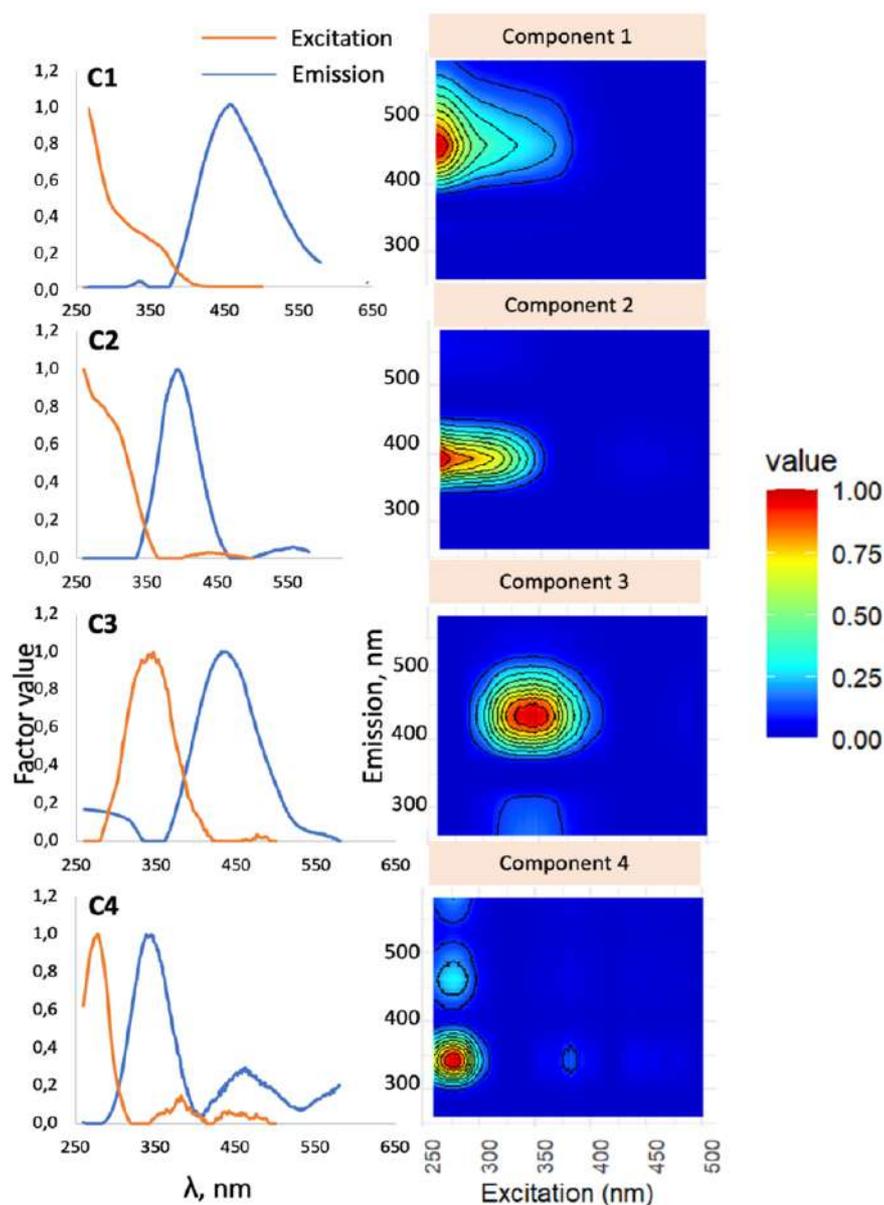


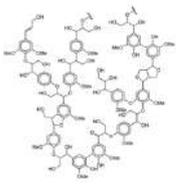
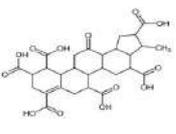
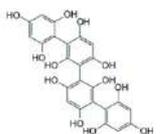
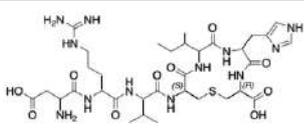
Рисунок 3.10. Спектры возбуждения и эмиссии (слева) и 3D-матрицы возбуждения-эмиссии для каждого компонента в составе Арктического РОВ морской воды, полученного в результате параллельного факторного анализа.

В таблице 3.4 представлены характеристические длины волн для исследуемых компонентов флуоресценции, их предполагаемые источники происхождения и предполагаемые молекулярные структуры, ответственные за флуоресценцию. По характеру полученных компонентов их можно разделить на компоненты терригенного происхождения, обладающие гуминоподобной флуоресценцией (компоненты C1 и C3), морское органическое вещество, характеризующееся гуминоподобной флуоресценцией (компонент C2) и биолабильный компонент, обладающий белковоподобной флуоресценцией (компонент C4). Компоненты (C1, C2, C3, C4) характеризуются разными длинами волн возбуждения и эмиссии и представляют флуоресцентные сигналы сложных молекулярных смесей в составе РОВ. Компонент C1 терригенного происхождения вносил наибольший вклад во флуоресценцию образцов морской

воды, независимо от региона исследования, составляя от 65 до 70% интенсивности флуоресценции. Вторым по значимости был компонент С2, отражающий вклад морского органического вещества, с долей флуоресценции от 22 до 27%. Вклад терригенного компонента С3 и белковоподобного компонента С4 варьировал от 0 до 15%.

Компонент С1 ( $\lambda_{ex}$  260 нм,  $\lambda_{em}$  464 нм) ассоциируется с гуминоподобными соединениями терригенного происхождения и обнаружен также в эстуариях рек, морских прибрежных зонах и болотных экосистемах в ранее опубликованных работах Котавалы и соавт.[187], Кори и соавт.[194]. Компонент С1 связан с молекулярным вкладом хемотипа гидролизуемых танинов [177], который представляет собой преимущественно фенольные соединения, насыщенные карбоксильными группами [177,195]. Среди ключевых структурных компонентов гидролизуемых танинов выделяют галловую кислоту (3,4,5-тригидроксibenзойная кислота;  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  260/320–360 нм, [178]), и салициловую кислоту (2-гидроксibenзойная кислота,  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  296/408 нм, [178]).

Таблица 3.4. Характеристические волны возбуждения и эмиссии для четырехкомпонентной модели флуорофоров, полученных в составе Арктического РОВ морской воды методом параллельного факторного анализа, и предполагаемые молекулярные структуры в составе морской воды, ответственные за флуоресценцию.

Флуорофорный компонент	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ , нм	Номенклатура Coble, 1996	Источник происхождения и характеристика молекулярных структур	Предполагаемые структуры флуорофоров
С1	260/464	А (260/380–460)	Терригенное происхождение, ароматические соединения с высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп.	
С2	260/390	М (290-310/370-410)	Морское органическое вещество: алициклические карбоксил-замещенные структуры	
С3	340/430	С (350/420–480)	Терригенное органическое вещество, поликонденсированные ароматические соединения	
С4	280/340	Т (275/340)	Азотсодержащие молекулярные структуры автотонного происхождения	

Компонент С2 ( $\lambda_{\text{ex}}$  260 нм,  $\lambda_{\text{em}}$  390 нм) ассоциирован с автохтонным морским ОВ, обогащённым алициклическими структурами, насыщенными карбоксильными группами и являющихся устойчивыми компонентами в морской среде [140,194]. Его коротковолновая эмиссия указывает на низкую ароматичность соединений. Компонент С3 ( $\lambda_{\text{ex}}$  340 нм,  $\lambda_{\text{em}}$  430 нм), характеризует гуминоподобные соединения терригенного происхождения [140] с высокой степенью сопряженности и ароматичности, что характерно для ГК и их производных, которые образуются в результате деградации растительных остатков. Среди них особое внимание уделяется кумаринам и флавоноидам, которые относятся к естественным продуктам растительного происхождения и демонстрируют флуоресцентные свойства, соответствующие пикам «С» и «А» в номенклатуре Коубл [140]. В качестве предполагаемых молекулярных структур, ответственных за флуоресценцию в данной области спектра, предложен хемотип конденсированных танинов.

Компонент С4 ( $\lambda_{\text{ex}}$  280 нм,  $\lambda_{\text{em}}$  340 нм) представляет белковоподобные соединения автохтонного происхождения, включающие аминокислоты, пептиды и белки (пик Т, [140]). Спектральный профиль С4 напоминает флуорофоры, подобные триптофану: свободные аминокислоты или аминокислоты, связанные в белковой молекулярной структуре ([196]): фенилаланин, тирозин и триптофан. Триптофан, содержащий индольную группу, демонстрирует яркую флуоресценцию ( $\lambda_{\text{ex}}$  280 нм/ $\lambda_{\text{em}}$  340 нм). Фенилаланин демонстрирует слабую флуоресценцию, тирозин проявляет флуоресценцию, близкую к другим фенолами, и характеризуется показателями  $\lambda_{\text{ex}}$  275 нм и  $\lambda_{\text{em}}$  303 нм [180].

### **3.2.3. Характеристика динамики распределения компонентов флуорофоров в составе РОВ на шельфе АЗРФ**

На рисунке 3.11 представлен вклад (отн. ед.) выделенных компонентов во флуоресценцию РОВ морской воды для трех исследуемых регионов выноса ОВ. Компонент С1, обладающий терригенным происхождением, доминирует во флуоресценции образцов РОВ морской воды в Карском море ( $67.3 \pm 2,4\%$ ,  $n = 27$ ). Его содержание существенно превышает содержание компонента в РОВ морей Лаптевых ( $62.5 \pm 4,3\%$ ,  $n = 162$ ) и Восточно-Сибирского ( $56.2 \pm 4,9\%$ ,  $n = 75$ ) ( $P < 0,05$ ). Данные различия подчеркивают поступления наиболее трансформированного ОВ в западную часть шельфа АЗРФ. Флуорофоры терригенного происхождения характеризуются высоким содержанием сопряженных ароматических структур, образующихся при разложении лигнина и полисахаридов, низким содержанием азотсодержащих соединений и значительным количеством хромофорных групп. В море Лаптевых был отмечен вынос менее трансформированного и гумифицированного ОВ, что может быть связано с меньшим вкладом лигниноподобных компонентов и иными качественным составом поступающего ОВ.

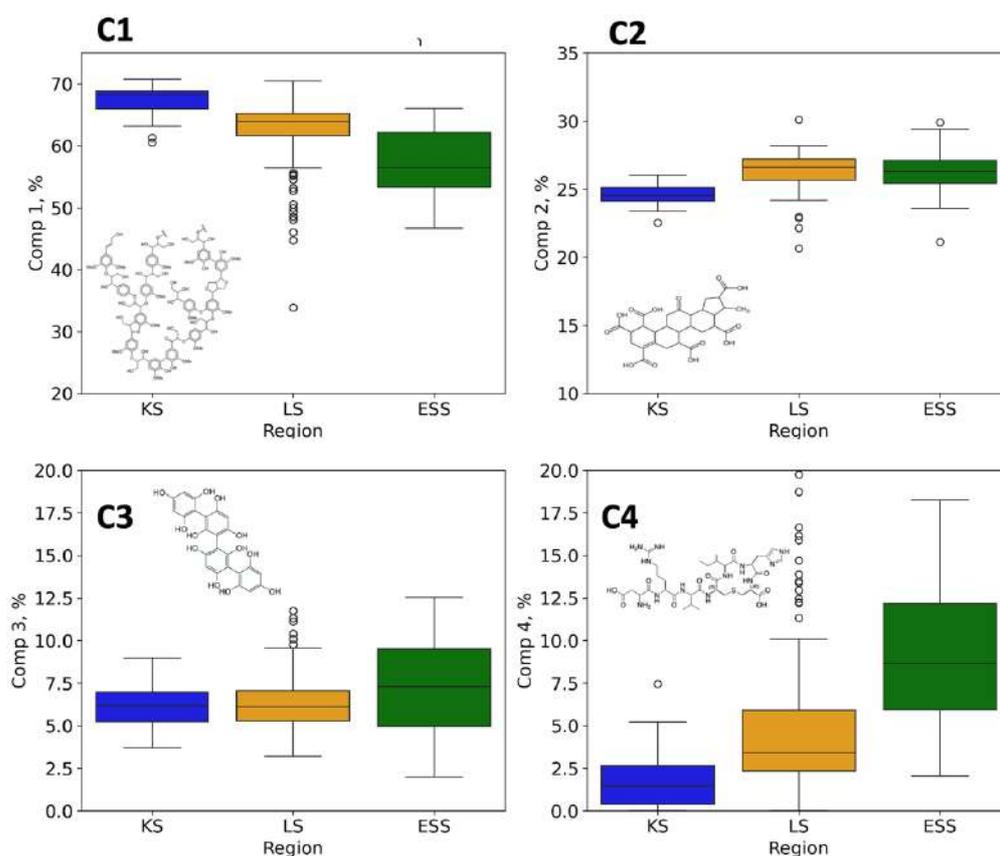


Рисунок 3.11. Вклад компонентов C1-C4 во флуоресценцию образцов морского РОВ для трех регионов исследования динамики выноса ОВ: KS, LS и ESS с нанесенными предполагаемыми молекулярными структурами, ответственными за флуоресценцию.

Компонент морского органического вещества C2 напротив, достигал максимальных значений – 27%, в морях Лаптевых и Восточно-Сибирском, что отражает более интенсивную микробиологическую активность эстуариев и трансформацию планктонных продуктов в восточной части АЗРФ. Компонент C3, продемонстрировал приблизительно равное распределение по трем регионам исследования, варьируя в пределах 3 – 10 %. Наибольший вклад был отмечен для образцов из региона Восточно-Сибирского моря, однако отличия от двух оставшихся систем выноса ОВ были незначимыми. Относительный вклад пептидного компонента C4 был значительно выше в Восточно-Сибирском море, где составил  $9.0 \pm 4.0\%$ , снижался для моря Лаптевых ( $5.0 \pm 4.5\%$ ) и достигал минимальных значений в Карском море ( $2.0 \pm 1.3\%$ ), что может говорить о меньшем вкладе сосудистых растений в шельфовые воды Восточно-Сибирского моря и более интенсивной микробиологической активности по сравнению с реками Обь и Лена

Распределение флуоресцентных компонентов вдоль градиента солености для диапазона солености 16.8–34.8 представлено на рисунке 3.12. Для трех компонентов флуоресценции C1-C3, характеризующихся гуминоподобной флуоресценцией, наблюдалась тесная обратная зависимость содержания флуорофоров ( $R > -0.70$ ) от солености для всех трех исследуемых

систем выноса ОВ, что говорит о снижении вклада терригенного ОВ по мере удаления от эстуария рек и увеличении солености. Для компонента С4, характеризующегося биологической природой, не наблюдалось зависимости содержания флуорофора от солености.

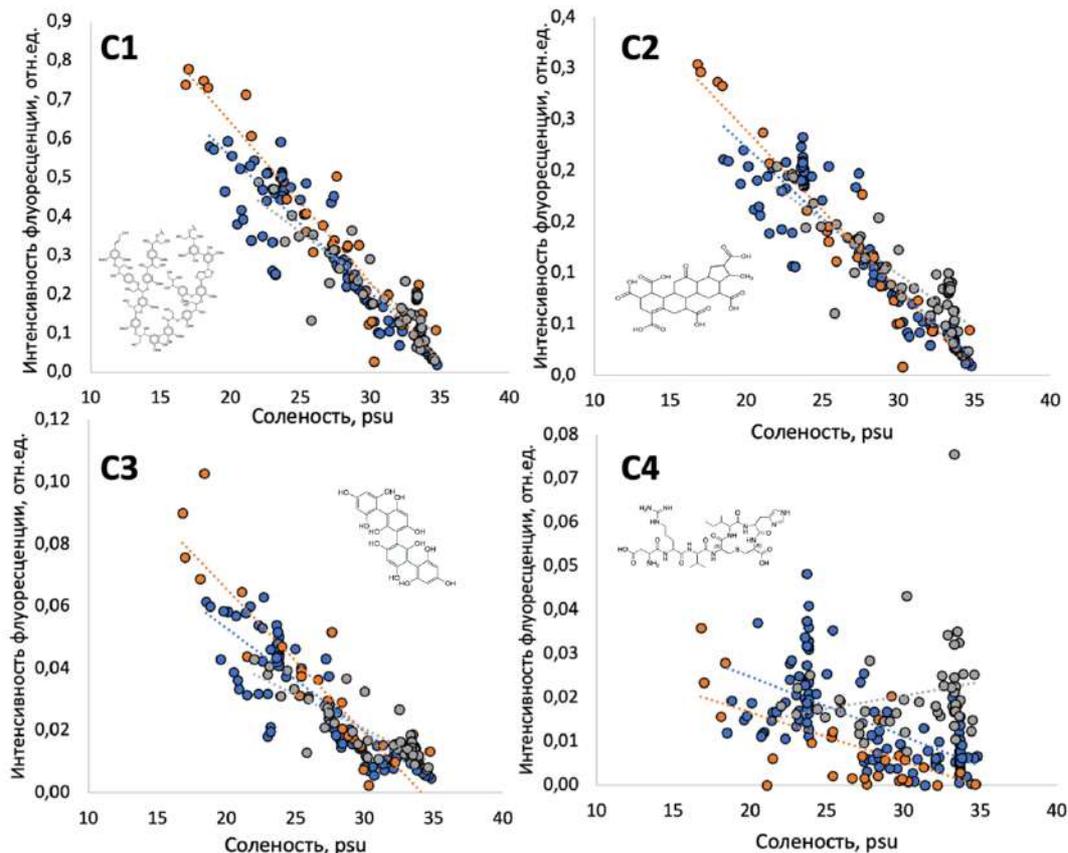


Рисунок 3.12. Зависимость компонентов флуоресценции (С1-С4) от параметра солености морских вод для трех регионов исследования выноса ОВ: синий маркер – Карское море, оранжевый маркер – море Лаптевых, серый маркер – Восточно-Сибирское море.

Параметры исследуемых линейных уравнений зависимости содержание флуорофора – соленость, представлено в таблице 3.5. Для Карского моря и моря Лаптевых коэффициент детерминации между компонентом С1 и параметром солености составил 0.88, а также моря характеризовались близкими значениями свободного члена в линейном уравнении, описывающем корреляционные зависимости, 1.46 и 1.25, что говорит о вероятном поступлении компонента в шельфовые воды с речным стоком.

Таблица 3.5. Уравнения зависимость компонентов флуоресценции (C1-C4) от параметра солености морских вод для трех морей АЗРФ

Компоненты	Регион наблюдения	Тангенс угла наклона ( $\times 10^2$ )	Свободный член уравнения	R <sup>2</sup>
C1	KS	-4.11	1.46	0.88
	LS	-3.48	1.25	0.88
	ESS	-2.69	1.03	0.74
C2	KS	-1.56	0.55	0.88
	LS	-1.38	0.49	0.86
	ESS	-1.05	0.41	0.73
C3	KS	-0.46	0.16	0.83
	LS	-0.33	0.12	0.81
	ESS	-0.22	0.08	0.70
C4	KS	-0.46	0.16	0.35
	LS	-0.33	0.12	0.41
	ESS	-0.22	0.08	0.04

В то время как для образцов морской воды из Восточно-Сибирского моря были показаны более низкие значения коэффициента детерминации 0.74, что объясняется сокращением поступления пресноводного стока реки в море и низким градиентом солености (22 – 30 ‰). Подобная динамика сохранилась и для двух остальных компонентов C2 и C3 для трех исследуемых регионов исследования.

Изученная зависимость интенсивности вклада компонентов C1-C3 во флуоресценцию РОВ от солености согласуется с зависимостью, полученной в разделе 3.1 диссертационной работы для солености морских вод и параметра  $a_{254}$ , что свидетельствует о поступлении более терригенного трансформированного ОВ в западную часть шельфа АЗРФ, основной вклад в которую вносят системы выносов рек Обь и Енисей. Река Лена с выносом в море Лаптевых характеризовалась поступлением менее трансформированного ОВ в воды шельфа АЗРФ, для вод Восточно-Сибирского моря показано наименьшее влияние терригенного ОВ и наибольший вклад биолабильного ОВ среди трех изученных систем, что может говорить о меньшем вкладе сосудистых растений в шельфовые воды Восточно-Сибирского моря и более интенсивной микробной деградации.

Применение метода главных компонент (МГК) к блоку данных о спектральных характеристиках РОВ, полученных методом параллельного факторного анализа (Рисунок 3.13)

показало, что, несмотря на невозможность полного разделения образцов РОВ на группы, отличающиеся флуоресцентными характеристиками, хорошо видна тенденция расхождения образцов РОВ морской воды на группы по территориальному признаку: отбору образцов в системе выноса ОВ суша-шельф. Главные компоненты PC1 и PC2 графика объясняют 58.13% и 34.09% дисперсии соответственно, что в сумме составляет более 90% общей вариабельности данных. Это указывает на то, что выбранные главные компоненты достаточно хорошо отражают основные различия в характеристиках образцов.

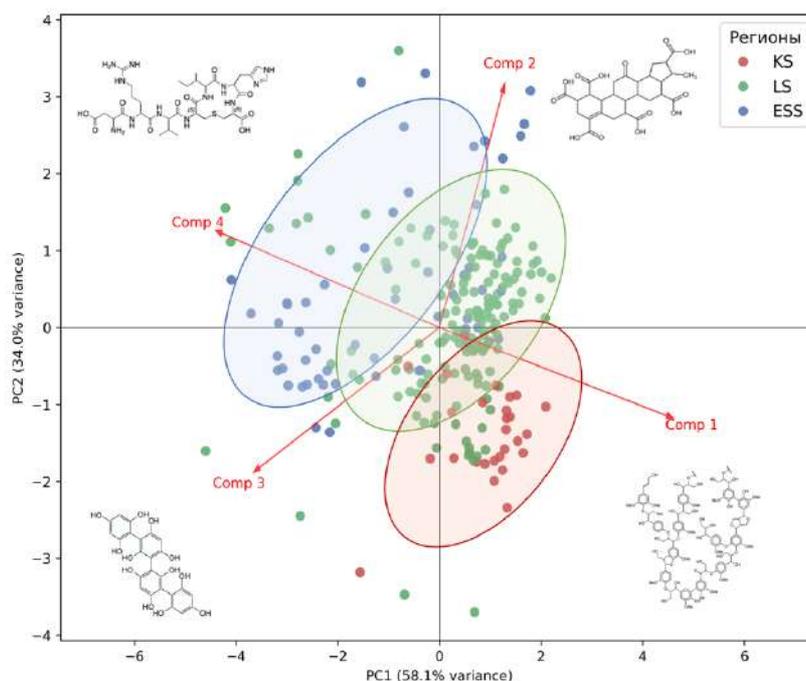


Рисунок 3.13. Результаты анализа методом МГК по вкладу компонентов флуоресценции в общую матрицу возбуждения-эмиссии образцов морской воды шельфа АЗРФ.

Деление по первой главной компоненте (PC1, 58%) позволило отделить почти все образцы из западной части шельфа АЗРФ, Карского моря, от образцов Восточной части шельфа: морей Лаптевых и Восточно-Сибирского. Методом параллельного факторного анализа было установлено, что компонент C1 вносит основной вклад во флуоресценцию образцов морской воды из Карского моря, что свидетельствует об аллохтонном происхождении РОВ в этом регионе. Это связано с высоким содержанием терригенного ОВ, поступающего в результате речного стока. В образцах Восточно-Сибирского моря доминируют компоненты, характерные для морского ОВ (C2), а также триптофановый компонент (C4). Такое распределение указывает на автохтонный характер РОВ, обусловленный местной продукцией ОВ, включающей белковые соединения и продукты биологических процессов. С другой стороны, с учётом специфики региона, можно предположить, что значительный вклад во флуоресцентные характеристики РОВ восточной части шельфа также вносит стоки ОВ мерзлотного происхождения. Этот тип

органики, мобилизованный из таликов и отложений подводной мерзлоты, может объяснять высокий вклад автохтонных компонентов, таких как C2 и C4, в спектры флуоресценции.

На приведенной диаграмме (рисунок 3.14) представлены результаты кластерного анализа методом К-средних (k-means) для данных по спектральным компонентам исследуемых образцов. На графике приведено три различных кластера, обозначенных как 0, 1 и 2, а также региональные данные: Карское море (маркер круг), море Лаптевых (маркер крестик) и Восточно-Сибирское море (маркер квадрат).

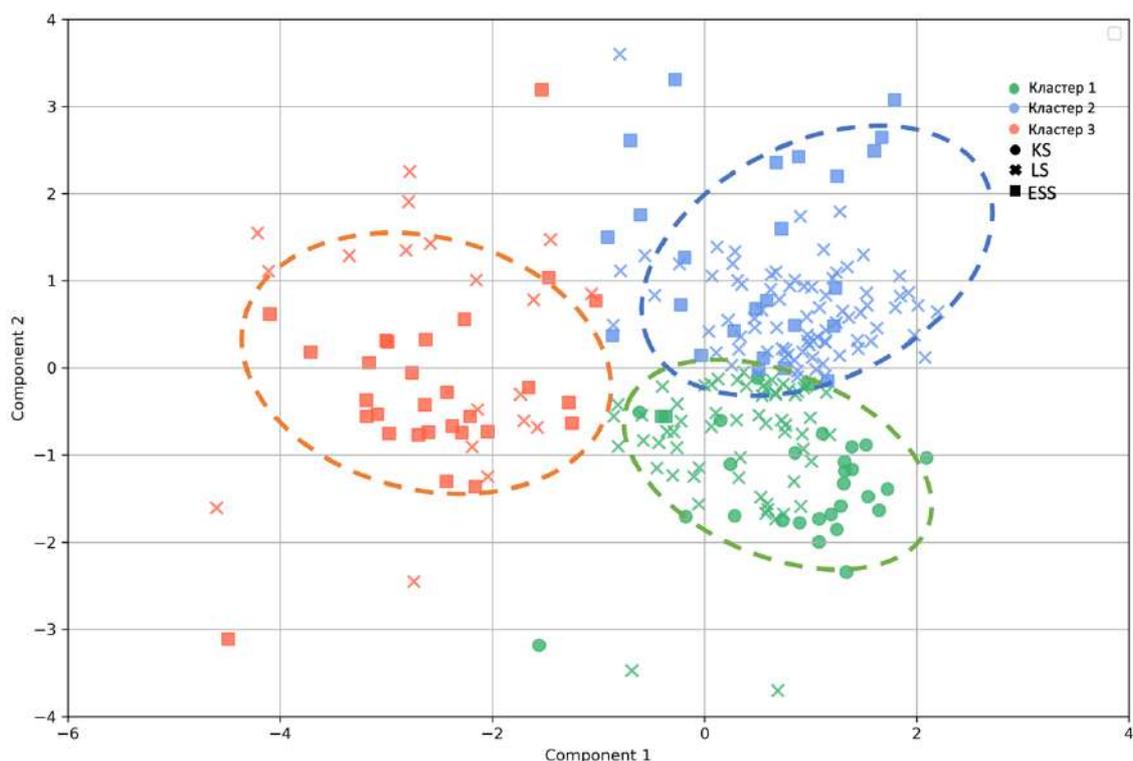


Рисунок 3.14. Кластерная диаграмма, полученная методом k-средних для вклада разных флуорофоров во флуоресценцию образцов РОВ морской воды.

Образцы РОВ шельфа АЗРФ распределились по всем трем основным кластерам, что свидетельствует о значительном разнообразии их спектральных характеристик. Большинство образцов из региона Карского моря сосредоточены в 1 кластере (выделен синим) и характеризуются низкой степенью гетерогенности, высоким вкладом терригенного компонента C1 и низким вкладом C2 морского ОВ. Образцы РОВ моря Лаптевых распределились между кластерами 1 и 2, что может указывать на больший терригенный вклад в спектральные характеристики образцов, отобранных у дельты реки Лена и вдоль континентальной береговой линии, характеризующейся активными процессами эрозии и выноса ОВ. При этом отмечается снижение доли C1 по мере удаления от береговой полосы. Образцы РОВ Восточно-Сибирского моря попали преимущественно в кластер 3, что указывает на спектральные свойства, отличные от регионов Карского моря и моря Лаптевых. Таким образом, показана возможность кластеризации спектральных данных морских вод для выделения группы образцов со схожими

биогеохимическими характеристиками, что важно для понимания процессов, влияющих на структурные и спектральные характеристики ОВ в различных частях шельфа АЗРФ.

Распределение флуорофоров в поверхностных водах шельфа АЗРФ демонстрирует отчетливую меридиональную западно-восточную тенденцию (рисунок 3.15). Гуминоподобный компонент С1 достигает максимальных значений в Карском море и характеризуется статистически значимой отрицательной корреляцией со значением координаты долготы отбора проб ( $r = -0.45$ ,  $p < 0.01$  при критическом значении  $r = 0.163$ ,  $n = 250$ ), что указывает на уменьшение терригенного РОВ по мере продвижения к востоку. Морской компонент С2, связанный с морским ОВ, демонстрирует положительную корреляцию с долготой ( $r = 0.34$ ,  $p < 0.01$ ), что свидетельствует об усилении автохтонного вклада на востоке шельфа.

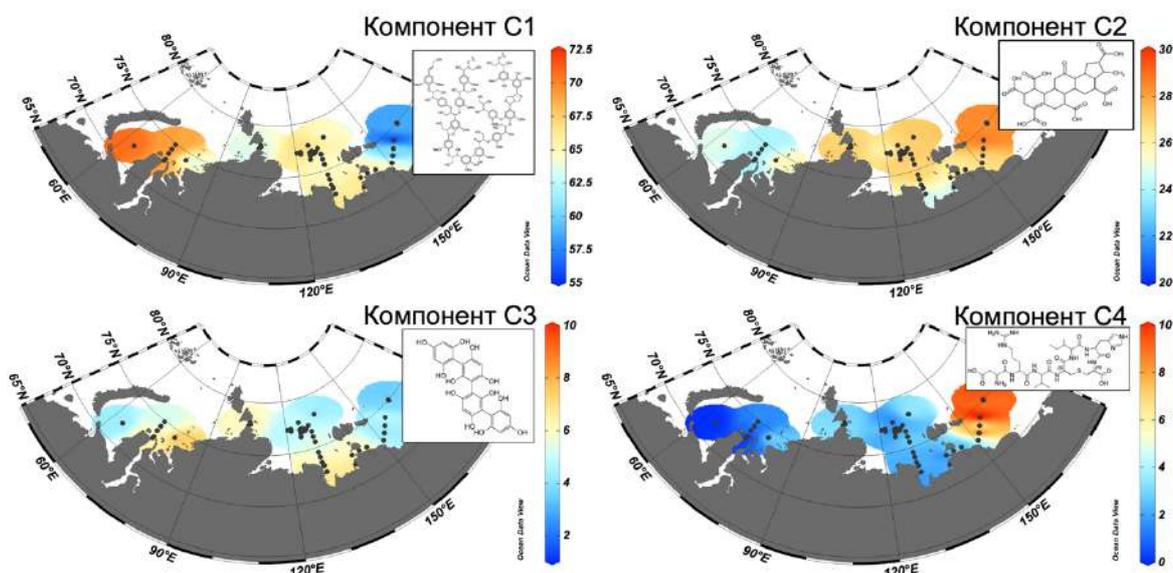


Рисунок 3.15. Распределение флуорофоров С1-С4 (%) в РОВ поверхностных водах шельфа АЗРФ согласно данным параллельного факторного анализа.

Компонент С3 распределен равномерно и не имеет статистически значимой связи с долготой ( $r = 0.12$ ). Триптофаноподобный компонент С4 показывает значимую положительную корреляцию с долготой ( $r = 0.35$ ,  $p < 0.01$ ), отражая увеличение вклада лабильного автохтонного РОВ в восточной части шельфа. Для восточной части шельфа АЗРФ (Восточно-Сибирское море) показано поступление ОВ с максимальным вкладом восстановленных триптофановых структур, что может говорить о большем вкладе «захороненного» углерода с сохранившимися пептидными структурами в бассейне реки Индигирка, который полностью подстилается вечной мерзлотой. Спектральные характеристики РОВ моря Лаптевых занимают промежуточное положение, для них наряду с терригенным компонентом С1 большое значение имеет компонент С2 – морское органическое вещество гуминовой природы, что указывает на меньшую степень трансформации по сравнению с Карским морем, но большую – по сравнению с Восточно-Сибирским.

Таким образом, впервые выявлен сдвиг спектральных свойств РОВ морских вод шельфа АЗРФ: доля триптофаноподобной флуоресценции возрастает с запада на восток в шельфовых водах АЗРФ. В РОВ вод Карского моря доминирует компонент С1, отвечающий за гуминоподобную флуоресценцию гидролизуемых танинов, тогда как в РОВ моря Лаптевых вклад С1 значительно снижен, а доля флуорофоров автохтонного происхождения (С2 и С4) возрастает. В образцах Восточно-Сибирского моря снижение доли С1 и рост С4 указывают на активный микробиологический метаболизм в период наблюдений. Полученный тренд подтверждается при анализе дескрипторов, рассчитанных на основе обработки спектров поглощения:  $SUVA_{254}$ ,  $E_2/E_3$  и  $ASM_{350}$ . Показано, что комплексная оценка спектральных показателей эффективно позволяет классифицировать пробы по происхождению и региональным особенностям РОВ.

### **3.3. Изучение молекулярного строения РОВ шельфа АЗРФ методами магнитного резонанса высокого разрешения и элементного анализа**

#### **3.3.1. Определение молекулярного состава образцов РОВ шельфа АЗРФ методом МС-ИЦР ПФ**

Спектральные методы позволяют получать интегральные характеристики состояния РОВ в морской воде, однако прямые молекулярные исследования затруднены вследствие экстремально высокой солёности и низкой концентрации РОВ в морской воде. Общепринятым решением является концентрирование и последующее выделение РОВ методом ТФЭ на гидрофобных макропористых сорбентах Bond Elut PPL, что позволяет получить обессоленный образец РОВ, пригодный для последующего анализа. Однако, использование сорбентов ТФЭ связано с селективностью выделения наиболее неполярных фракции в составе РОВ и потере наиболее гидрофильных молекул, что снижает детектирование молекулярного разнообразия образцов РОВ. В связи с этим, для полной интерпретации особенностей образцов РОВ шельфа АЗРФ необходимо использование комплексного подхода, на основании обработки данных о спектральных и молекулярных характеристиках РОВ.

Для молекулярного анализа образцов РОВ методом МС-ИЦР ПФ исследован 141 образец РОВ, что позволило получить молекулярные характеристики для РОВ по большей части шельфовой зоны РФ (таблица 3.6).

Таблица 3.6. Характеристика экстрактов образцов РОВ для изучения молекулярных и структурных характеристик.

Характеристика количества образца РОВ	Регион исследования			Всего, шт
	KS	LS	ESS	
Препаративное, г	4	4	2	10
Субпрепаративное, 20-50 мг	1	15	6	22
Аналитическое, 1-10 мг	19	68	22	109
Всего	24	87	30	141

Отбор проб морской воды для выделения образцов РОВ проводили как из поверхностного слоя, так и по глубинному профилю от поверхности до дна. Для выделения препаративных образцов РОВ (в граммовых количествах) отбирали 500-700 л морской воды (10 образцов) из поверхностного слоя всех трех референсных морей арктического шельфа. Для выделения субпрепаративных количеств (20-50 мг) РОВ отбирали 5-20 л морской воды, для характеристики элементного и структурно-группового состава РОВ. Для подробного исследования молекулярных тенденций на шельфе АЗРФ было отобрано 1 – 5 л морской воды для выделения образцов РОВ в аналитических количествах (1-10 мг).

Для проведения молекулярного картирования шельфа АЗРФ были использованы образцы РОВ, выделенные в аналитических количествах. Масс-спектры для аналитической выборки были зарегистрированы при использовании 21 Т масс-спектрометра сверхвысокого разрешения в университете штата Флорида, США, профессором Робом Спенсером. Обработка данных и установление зависимостей проводилась диссертантом. Стехиометрические соотношения молекулярных компонентов образцов РОВ отображены в координатах Н/С и О/С в виде диаграмм ван Кревелена. Типичные масс-спектры исследуемых регионов и соответствующие диаграммы ван Кревелена представлены на рисунок 3.16.

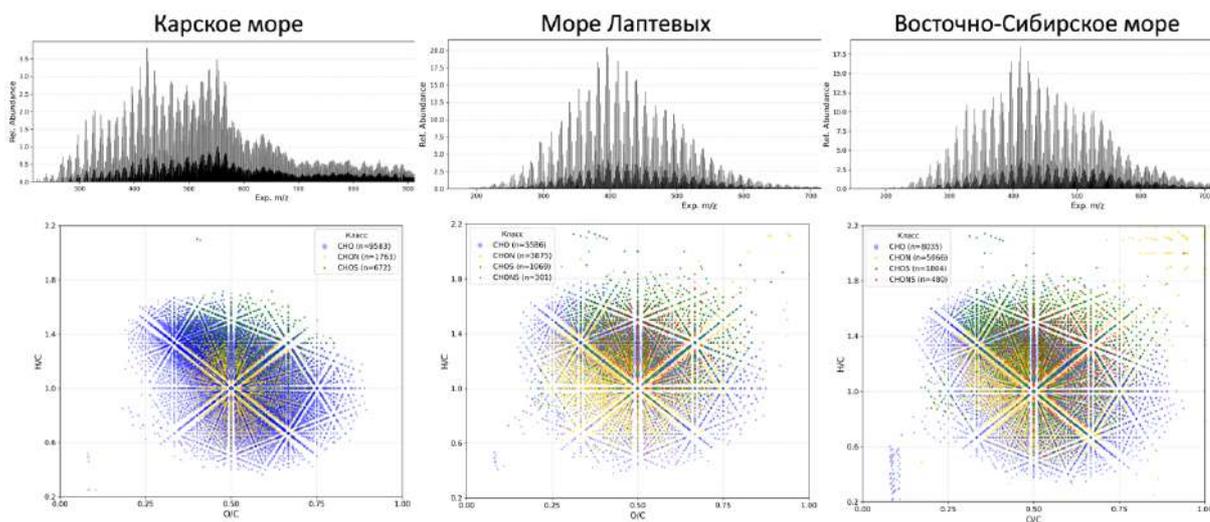


Рисунок 3.16. Диаграммы ван Кревелена и масс-спектры для препаратов РОВ для трех регионов исследования.

Для анализа структурного разнообразия молекулярного состава РОВ в выборке применен метод главных компонент (МГК), основанный на неконтролируемом подходе. В качестве переменных использовались молекулярные дескрипторы, определенные методом МС-ИЦР ПФ, включая атомные соотношения Н/С и О/С, показатель двойных связей (DBE) и др. Все рассчитанные параметры для индивидуальных образцов приведены в Приложении Г таблице Г1. Пространственное распределение образцов в координатах первых двух главных компонент (рисунок 3.17) позволило апостериорно выделить обособленный кластер, существенно отличающийся по молекулярному составу от остальных шельфовых образцов Карского (KS), Восточно-Сибирского (ESS) морей и северной части моря Лаптевых (LS). Основной вклад в структурную дифференциацию образцов вносила первая главная компонента (PC1), объясняющая 53.08% общей дисперсии. Отдельная группа образцов представлена станциями южной части моря Лаптевых, предположительно находящимися под прямым влиянием речного стока реки Лена. Для этой группы характерен более высокий вклад молекул с алифатической структурой: углеводов, терпеноидов, пептидов, а также повышенные значения атомного соотношения Н/С.

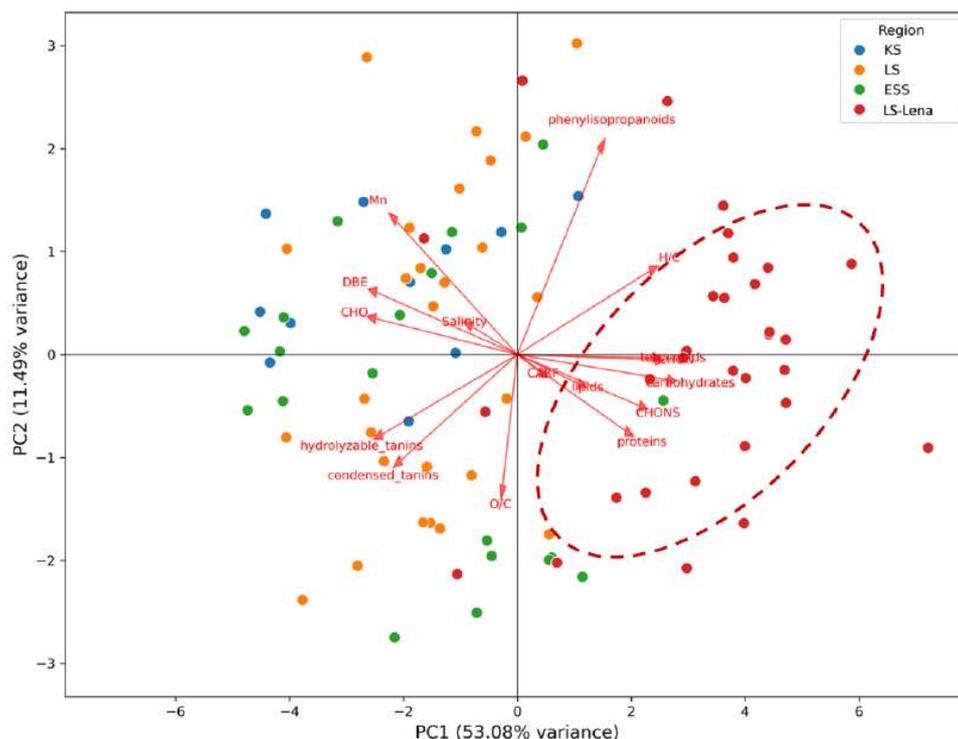


Рисунок 3.17. Результаты анализа методом МГК по характеристикам молекулярного состава образцов РОВ шельфа АЗРФ.

Вторая главная компонента (PC2), объясняющая 11.49% дисперсии, не демонстрирует четкой кластеризации регионов шельфовой зоны, однако позволяет выявить различия, связанные с вариациями таких характеристик, как ароматичность и степень окисленности РОВ. Таким образом, для последующего анализа молекулярного состава РОВ введен дополнительный класс, отражающий влияние стока реки Лена (LS-Lena,  $n=31$ ).

В таблице 3.7 (а,б) приведены усреднённые значения молекулярных параметров по регионам исследования для интерпретации основных трендов для западной и восточной части шельфа АЗРФ. Образцы РОВ, отобранные в Карском море, характеризовались количеством молекулярных формул  $11166 \pm 2522$  ( $n = 19$ ), преобладающими были формулы состава  $\text{CHO} - 73,8 \pm 6,2\%$ , более высокими среднечисленными молекулярными массами ( $M_n = 629 \pm 48$  Да) и эквивалентом двойных связей ( $\text{DBE}_n = 14,6 \pm 1,5$ ), что свидетельствует о преобладании насыщенных ароматических и конденсированных структур. Молекулярные формулы состава  $\text{CHON}$  и  $\text{CHOS}$  составляли  $19,4 \pm 4,8\%$  и  $6,8 \pm 1,5\%$ , соответственно.

Таблица 3.7 а. Молекулярные характеристики образцов РОВ выделенных в аналитических количествах для исследования регионов: Карского моря (KS), северной (LS) и южной (LS-Lena) оконечностей моря Лаптевых, Восточно-Сибирского моря (ESS).

Регион	Общее кол-во формул	Кол-во формул CHO	Кол-во формул CHON	Кол-во формул CHOS	Кол-во формул CHONS	CHO, %	CHON, %	CHOS, %	CHONS, %
KS (n=19)	11166±2522	8269±2154	2145±619	746±172	64±16	73,8±6,2	19,4±4,8	6,8±1,5	0,1±0,01
LS (n=37)	12220±1578	8019±1360	3074±589	1053±170	73±25	65,5±5,7	25,3±4,8	8,6±1,0	0,6±0,06
ESS (n=22)	12711±2110	8228±1730	3168±862	1191±435	122±45	64,7±8,6	25,1±5,9	9,3±2,5	0,9±0,02
LS-Lena (n=31)	10774±2951	6068±1491	3417±653	1098±352	191±71	57,1±6,8	31,2±5,2	10,1±1,2	1,5±0,10

Таблица 3.7 б. Молекулярные характеристики образцов РОВ выделенных в аналитических количествах для исследования регионов: Карского моря (KS), северной (LS) и южной (LS-Lena) оконечностей моря Лаптевых, Восточно-Сибирского моря (ESS).

Регион исследования	M <sub>n</sub> , Da	DBE <sub>n</sub>	(H/C) <sub>n</sub>	(O/C) <sub>n</sub>
KS (n=19)	629 ± 48	14,6 ± 1,54	1,09 ± 0,05	0,51 ± 0,01
LS (n=37)	606 ± 41	13,9 ± 1,0	1,09 ± 0,05	0,51 ± 0,01
ESS (n=22)	602 ± 62	13,9 ± 1,6	1,10 ± 0,05	0,52 ± 0,01
LS-Lena (n=31)	530 ± 40	11,6 ± 1,0	1,17 ± 0,04	0,51 ± 0,01

Для образцов РОВ, выделенных из морей восточной части шельфа АЗРФ: Лаптевых и Восточно-Сибирского, получено близкое распределение молекулярных характеристик, выражающееся в существенно большем количестве молекулярных формул 12220±1578 (n=37) и 12711±2110 (n=22), характеризовавшиеся меньшим вкладом формул состава CHO— 65,5±5,7% и 64,7±8,6% и большим вкладом формул состава CHON - 25,3±4,8% и 25,1±5,9% и CHOS - 8,6±1,0% и 9,3±2,5%, соответственно.

Образцы РОВ кластера LS-Lena характеризовались сниженными значениями M<sub>n</sub> (530 ± 40 Да) и DBE<sub>n</sub> (11,6 ± 1,0), меньшим вкладом CHO-формул - 57,1±6,8%, и существенным преобладанием CHON- и CHOS-формул 31,2±5,2% и 10,1±1,2% по сравнению с тремя шельфовыми регионами исследования. Преобладание азот- и серосодержащих соединений вероятно связано со вкладом в молекулярный состав РОВ соединений алифатической природы: белков, пептидов, аминокислот и ароматических гетероциклов, что может быть связано с поступлением в регион деградирующих многолетнемерзлых отложений с речным стоком.

Обработку данных о молекулярном составе РОВ каждого образца проводили согласно подходу, предложенному Перминовой [121], заключающегося в разбиении молекулярного пространства диаграммы ван Кревелена на 20 ячеек и расчете плотности заселённости семи основных хемотипов, представленных в молекулярном составе РОВ (рисунок 3.18).

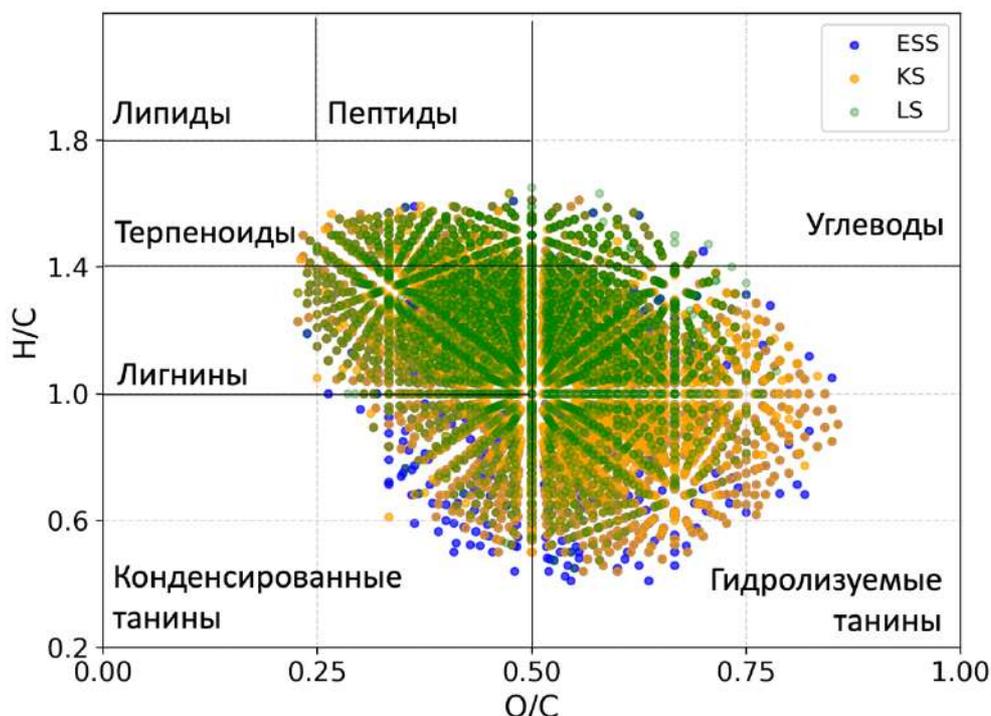


Рисунок 3.18. Диаграмма ван Кревелена разделенная на 20 квадратов и 7 хемотипов согласно работе Перминовой [121] для трех типов молекулярных составов РОВ (Карское море (KS) – желтый маркер, море Лаптевых (LS) –зеленый маркер и Восточно-Сибирское море (ESS) – синий маркер).

Результаты хемотипирования, проведенного для объединенной выборки образцов РОВ, состоящей из 109 образцов, представлены в виде горизонтальных гистограмм на рисунке 3.19. Преобладающими хемотипами в составе РОВ для всех исследуемых регионов являлись гидролизуемые танины ( $0.2 < \text{H/C} < 1.4$ ,  $0.5 < \text{O/C} < 1.0$ ), вклад которых в молекулярный состав РОВ варьировал от 40 до 60% в зависимости от региона, лигнины ( $1.0 < \text{H/C} < 1.4$ ,  $\text{O/C} < 0.5$ ), с вкладом 20–45%, терпеноиды ( $1.4 < \text{H/C} < 1.8$ ,  $\text{O/C} < 0.5$ ), составлявшие 2–15%, а также углеводы ( $1.4 < \text{H/C} < 2.2$ ,  $0.5 < \text{O/C} < 1.0$ ), с вкладом 2–10%. Варьирование состава связано с различиями в характеристиках поступающего РОВ в результате выносов сибирских рек.

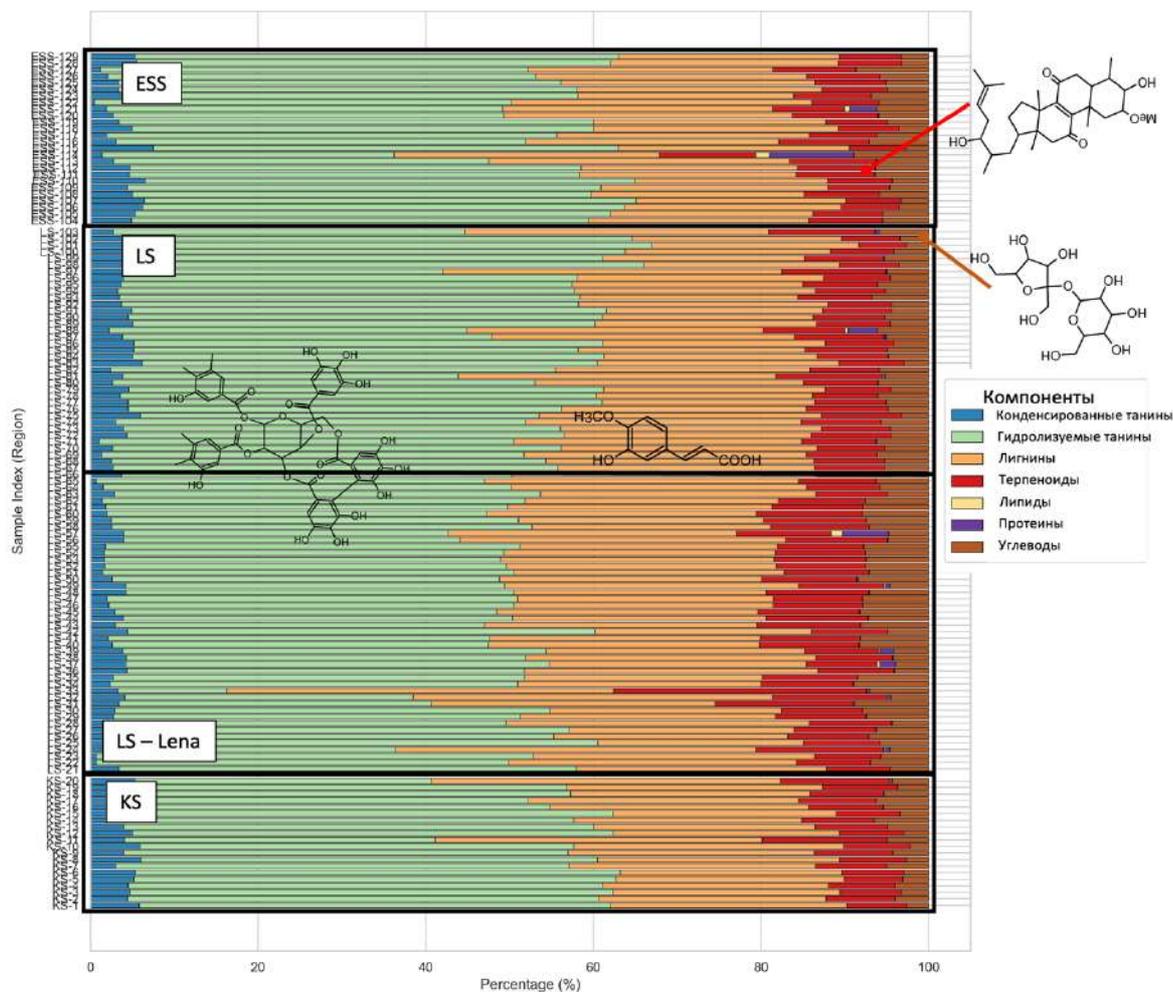


Рисунок 3.19. Хемотипирование образцов POB по регионам исследования, где KS – Карское море, LS – северная оконечность моря Лаптевых, LS-Lena – полигона моря Лаптевых под влияние реки Лена, ESS– Восточно-Сибирское море.

Для оценки достоверности различий в распределении молекулярных хемотипов POB между исследуемыми регионами использовали дисперсионный анализ с последующим тестом множественных сравнений Тьюки ( $p = 0,05$ ). Установлено, что образцы из зоны влияния стока реки Лены статистически значимо ( $p \leq 0,03$ ) отличаются по молекулярному составу от образцов шельфовых вод ESS, KS и LS. В частности, для образцов из района разгрузки реки Лена отмечен существенно меньший вклад конденсированных таннинов ( $2,6 \pm 1,0\%$  против  $4,2-4,6\%$ ) и гидролизуемых таннинов ( $48,2 \pm 3,7\%$  против  $53-55\%$ ). Средние значения вкладов исследуемых хемотипов представлены на рисунке 3.20.

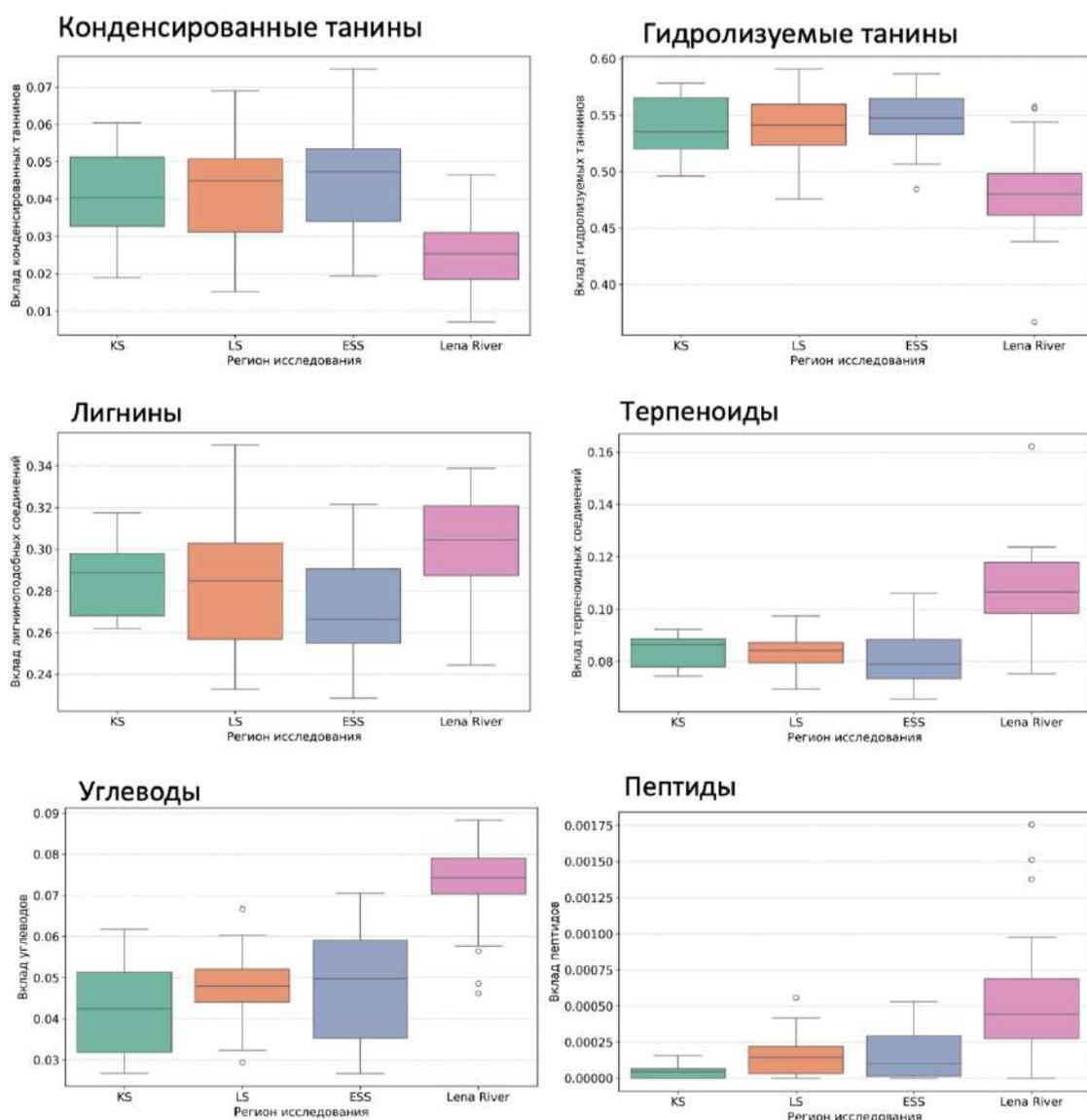


Рисунок 3.20. Распределение вкладов основных хемотипов в молекулярном составе РОВ, где KS – Карское море, LS – северная оконечность моря Лаптевых, Lena River – полигона моря Лаптевых под влияние реки Лена, ESS– Восточно-Сибирское море.

Напротив, доля более алифатических компонентов, таких как лигнины ( $30,2 \pm 0,2\%$  против 27–28%), терпеноиды ( $10,2 \pm 1,5\%$  против ~8%) и углеводы ( $7,3 \pm 1,0\%$  против ~4,5%), была достоверно выше для образцов РОВ, находящихсь под влиянием разгрузки реки Лена. Полученные данные демонстрируют значительное влияние речного стока реки Лена на формирование молекулярного профиля РОВ в прибрежной зоне моря Лаптевых, характеризующегося большим вкладом алифатических структур, что, вероятно, связано с поступлением деградирующих отложений многолетнемерзлых пород со стоком реки Лена и их последующей трансформацией в шельфовых водах.

Оценка различий в молекулярном составе РОВ методом главных компонент, основанная исключительно на данных МС-ИЦР ПФ, оказалась недостаточной для чёткой кластеризации образцов по региональному признаку. Это, вероятно, обусловлено спецификой методики ТФЭ,

обеспечивающей извлечение преимущественно гидрофобной фракции в составе РОВ с эффективностью около 60%, что приводит к систематической потере наиболее 30 – 35% полярных, гидрофильных соединений: многозарядных кислот, аминокислот, аминсахаров, сахаров и т.д. В результате молекулярный профиль РОВ, полученный после экстракции, отражает лишь часть химического разнообразия, ограничивая возможности пространственной дифференциации образцов.

С целью уточнения региональной структуры выборки и повышения разрешающей способности МГК, к рассмотренным молекулярным дескрипторам РОВ были добавлены спектральные параметры, характеризующие вклад четырёх флуоресцентных компонентов, ранее идентифицированных в разделе 3.2 для исходных водных проб. Интеграция флуоресцентных характеристик в обобщённый массив данных позволила усилить региональную дифференциацию (рисунок 3.21): образцы РОВ Восточно-Сибирского моря формируют чётко отделённый кластер, что связано с преобладанием флуорофоров, характерных для морского автохтонного ОВ, и повышенным содержанием белковоподобных соединений.

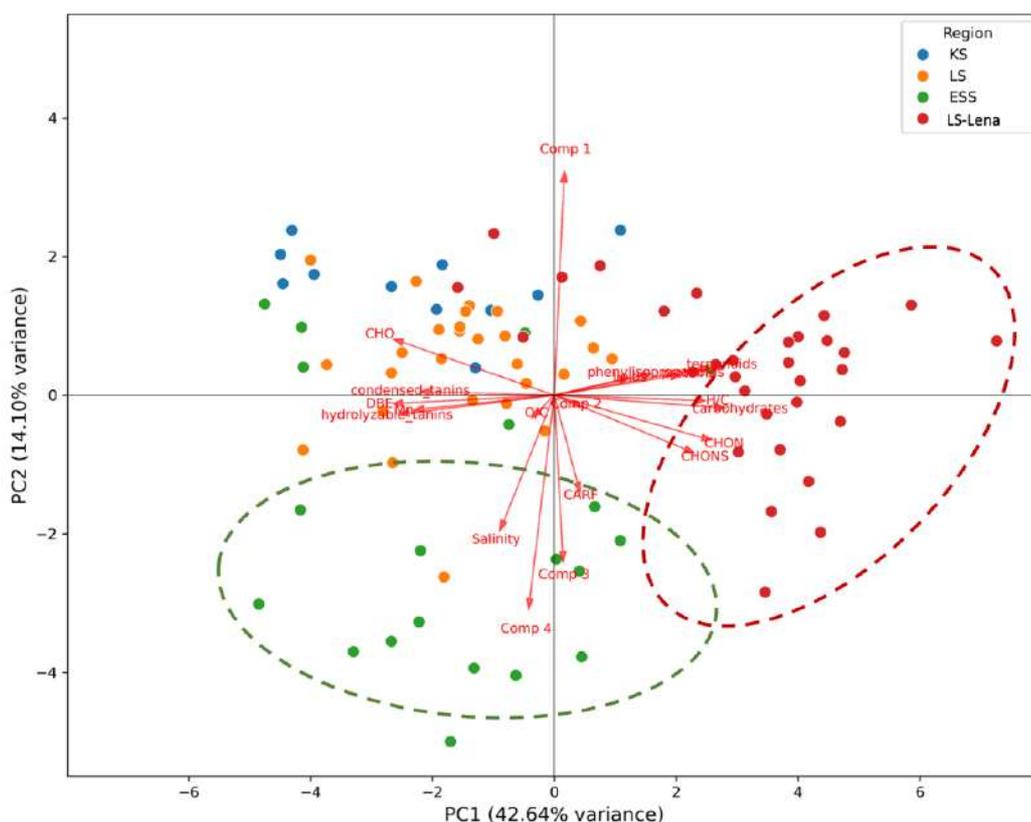


Рисунок 3.21. Результаты анализа методом МГК по характеристикам молекулярного состава и флуоресцентных компонентов образцов РОВ шельфа АЗРФ.

В то же время, образцы Карского моря (KS) и моря Лаптевых (LS) продолжают проявлять высокую степень подобия, связанную с вариацией таких характеристик как вклад гидролизуемых и конденсированных таннинов, вклад СНО-молекул и эквивалент двойных связей (DBE), что затрудняет их чёткое разделение на основе доступных переменных.

Для расчета корреляционных взаимосвязей между набором данных по спектральным свойствам образцов РОВ (вклад компонентов-флуорофоров С1–С4) и молекулярными хемотипами в составе РОВ, была составлена матрица данных для 109 образцов РОВ, выделенных в аналитических количествах. Было проведено нормирование полученных данных, результаты представлены в разделе 2.9 главы методов настоящей диссертационной работы. После данные были использованы для построения корреляционных взаимосвязей. В таблице 3.8 приведены значения коэффициента корреляции Пирсона

Таблица 3.8. Коэффициент корреляции Пирсона, рассчитанный между вкладом хемотипов в молекулярный состав РОВ и четырьмя компонентами флуорофоров в составе РОВ морской воды.

	Конденсированные танины	Гидролизуемые танины	Лигнины	Терпеноиды	Пептиды	Углеводы
Comp 1	-0,12	-0,18	0,18	0,22	0,05	0,02
Comp 2	0,02	-0,05	-0,11	0,11	0,29	0,19
Comp 3	-0,05	0,05	0,04	-0,12	-0,12	-0,03
Comp 4	0,17	0,24	-0,21	-0,27	-0,10	-0,08

Установлены слабые корреляционные взаимосвязи между спектральными свойствами морской воды и молекулярными характеристиками образцов РОВ. При критическом значении  $r = 0,244$  при уровне значимости 0.05 для выборки из 65 образцов, значимые прямые корреляции наблюдаются между компонентом С4, отражающим вклад флуоресценции белковоподобных структур в составе РОВ, и хемотипом гидролизующих танинов ( $r = 0,24$ ), а также между компонентом С2, отражающего вклад биологического ОВ морского происхождения и хемотипом пептидов ( $r = 0,29$ ). Отрицательные значимые корреляции выявлены между компонентом С4 и хемотипом терпеноидов ( $r = -0,27$ ). Низкие значения корреляций могут быть объяснены потерей части гидрофильных молекулярных структур в составе РОВ, что связано с селективностью сорбента ТФЭ.

Таким образом, на молекулярном уровне установлено, что образцы, расположенные в зоне влияния стока реки Лена, характеризуются более выраженным алифатическим характером, повышенными значениями соотношения Н/С и увеличенным вкладом гетероциклических структур. Полученные особенности указывают на вероятное поступление деградирующих многолетнемерзлых отложений в шельфовую зону вместе с речным стоком, что обуславливает формирование специфического молекулярного сигнала в РОВ.

### 3.3.2. Поиск общих молекулярных сигнатур, специфичных для РОВ исследуемых регионов шельфа АЗРФ

Для идентификации молекулярного «отпечатка» РОВ шельфового происхождения был выполнен анализ общих молекулярных формул, характерных для каждого из исследуемых регионов Арктической зоны РФ. Совпадающие формулы, отражающие устойчивый молекулярный состав, были интерпретированы как диагностические признаки шельфового РОВ и отображены в координатах атомных соотношений Н/С и О/С на диаграмме ван Кревелена (рисунок 3.22).

Полученные молекулярные распределения характеризуются высоким подобием для всех регионов исследования. Общее количество формул варьирует от 3904 (LS–Lena) до 5767 (LS), что указывает на наибольшее молекулярное разнообразие в части моря Лаптевых и наименьшее — в речной зоне влияния реки Лена. Это может быть связано как с различиями в путях поступления РОВ, так и с трансформационными процессами, происходящими в пределах шельфа.

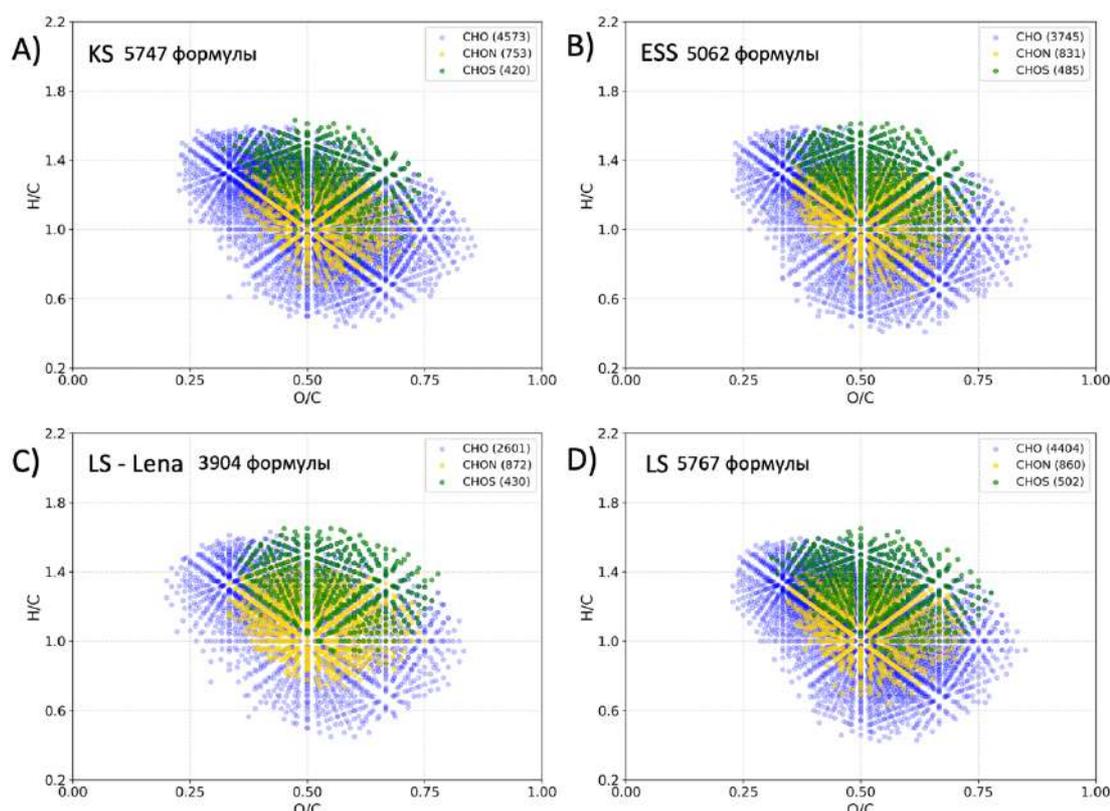


Рисунок 3.22. Диаграммы ван Кревелена с общими молекулярными формулами, для регионов исследования: А) Карского моря (KS), В) Восточно-Сибирского моря (ESS), С) южного региона моря Лаптевых, находящегося под влияние разгрузки реки Лена (LS-Lena), D) моря Лаптевых (LS).

Распределения формул на диаграмме ван Кревелена указывают на преобладание соединений с отношениями Н/С от ~0.8 до 1.6 и О/С от ~0.3 до 0.6. При этом, для образцов из

региона LS–Lena наблюдается смещение молекулярных формул в сторону более высоких значений Н/С, что указывает на большую долю алифатических соединений. Это согласуется с предыдущими наблюдениями о повышенной биодоступности РОВ, поступающего с тальми водами многолетнемерзлых пород в период разгрузки реки Лена. Молекулярные формулы РОВ морей Карского и Восточно-Сибирского характеризуются более низкими Н/С и повышенными О/С, что может свидетельствовать о более высокой степени окисленности и структурной устойчивости РОВ в этих регионах. Такие характеристики согласуются с вкладом более трансформированных и устойчивых компонентов в состав РОВ.

Для сравнения степени окисленности РОВ в исследуемых регионах рассчитывали вклад молекулярных структур состава  $\text{CHO}$  (А) и  $\text{CHON}$  (В), содержащих различное количество атомов кислорода (рисунок 3.23). Анализ распределения формул состава  $\text{CHO}$  показал, что количество общих молекулярных формул, характерных для зоны разгрузки реки Лена (LS-Lena), было существенно ниже по сравнению с образцами шельфовых вод ESS, LS и KS. Наибольшее количество формул наблюдается для молекулярного состава  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{11}$  для образцов РОВ под влиянием разгрузки реки Лена. Степень окисленности РОВ трех регионов шельфовых вод была сопоставимой, максимальное количество окисленных формул в составе РОВ Восточно-Сибирского моря и моря Лаптевых характеризовались составом  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{13}$  -  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{15}$ , а максимальная степень окисленности и наибольшее количество формул состава  $\text{CHO}$  с высоким содержанием кислорода зафиксированы в образцах Карского моря (KS) с максимальным вкладом молекулярных формул состава  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{17}$ . Это свидетельствует о поступлении менее трансформированного РОВ вместе с терригенным стоком реки Лена в шельфовые воды моря Лаптевых и последующей его трансформации в морских водах.

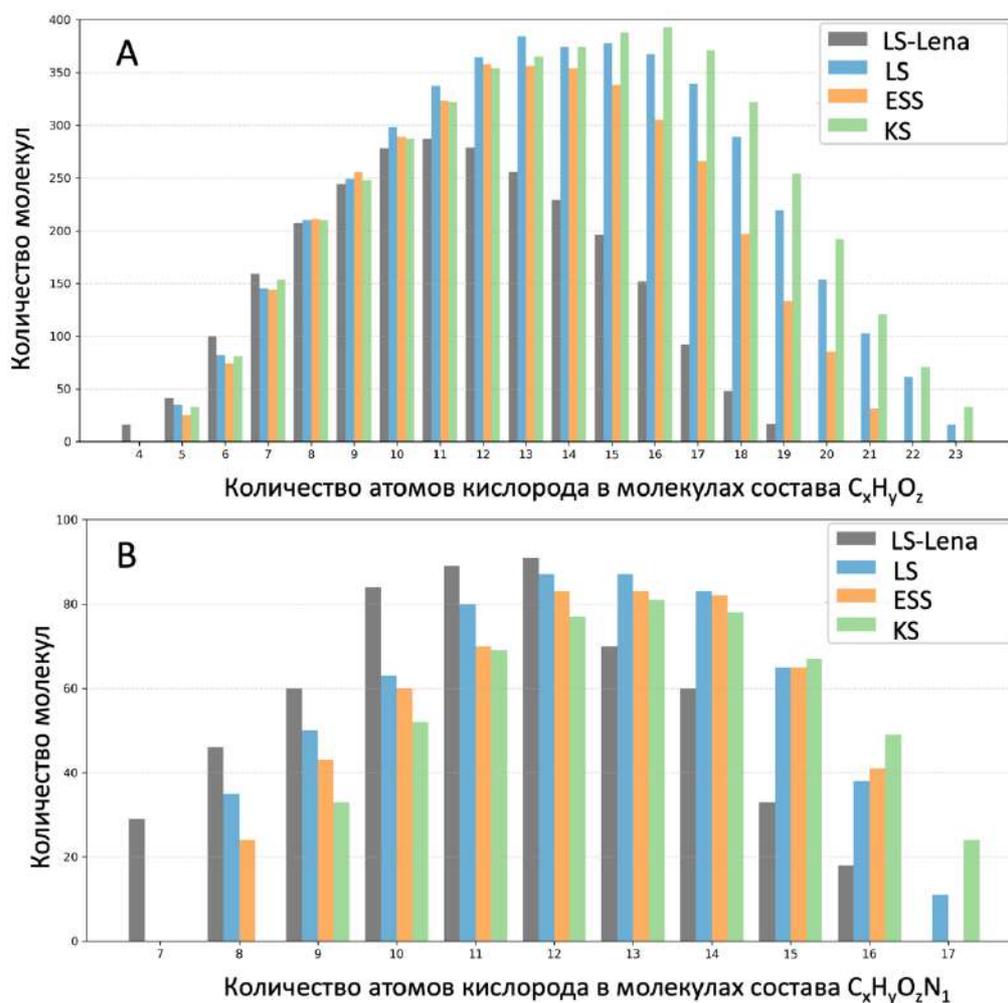


Рисунок 3.23. Распределение формул состава  $C_xH_yO_z$  (A) и  $C_xH_yO_zN_1$  (B) в регионах исследования шельфа АЗРФ.

Для молекул состава  $C_xH_yO_zN_1$  число общих формул оказалось сопоставимым для всех исследуемых регионов. Однако характер распределения формул по числу атомов кислорода различался. Для образцов зоны влияния реки Лена отмечена меньшая степень окисленности: максимальное число формул содержало 12 атомов кислорода ( $N_1O_{12}$ ). Для образцов шельфовых вод моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря преобладали формулы состава  $N_1O_{12}$ – $N_1O_{14}$ , а для Карского моря – формулы  $N_1O_{13}$ – $N_1O_{14}$ . Эти различия подтверждают сделанный ранее вывод о том, что РОВ западной части шельфа АЗРФ характеризуется большей степенью окисленности и разнообразием высокоокисленных соединений, что связано с особенностями поступления и трансформации ОВ в морских водах региона.

### 3.3.3. Идентификация молекулярных сигнатур, уникальных для РОВ шельфа АЗРФ по данным МС-ИЦР ПФ

Для поиска уникального молекулярного сигнала, характеризующего образцы РОВ, отобранные на Арктическом шельфе, проведено математического пересечения молекулярных пространств образцов РОВ шельфовых вод четырёх исследуемых регионов с целью выявления

молекулярных формул, встречающихся во всех образцах РОВ независимо от происхождения и места отбора на шельфе АЗРФ. Выделены 2932 формулы, присутствующие во всех исследуемых образцах. Эти соединения отражают устойчивое «ядро» молекулярного состава РОВ шельфовых вод и могут рассматриваться как биогеохимический сигнал арктического шельфа, характеризующий происхождение экстрактов РОВ (рисунок 3.24).

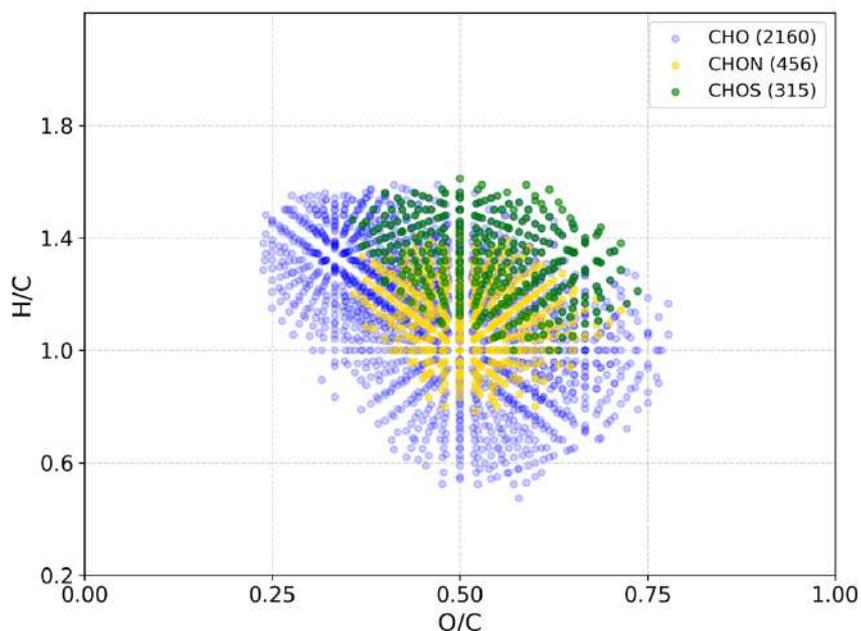


Рисунок 3.24. Общие молекулярные формулы, характерные для образцов РОВ шельфа АЗРФ.

Выделенный пул включал преимущественно соединения состава CHO (2160 формул), при меньшем числе формул, содержащих азот (CHON, 456) и серу (CHOS, 315), что отражает характерный молекулярный профиль шельфового РОВ. Хемотипирование распределения молекулярных формул на диаграмме ван Кревелена показало (рисунок 3.25), что наибольший вклад в структуру уникального шельфового РОВ вносили соединения, соответствующие классу гидролизуемых таннинов (41%), что свидетельствует о значительной роли ароматических и полифункциональных молекул.

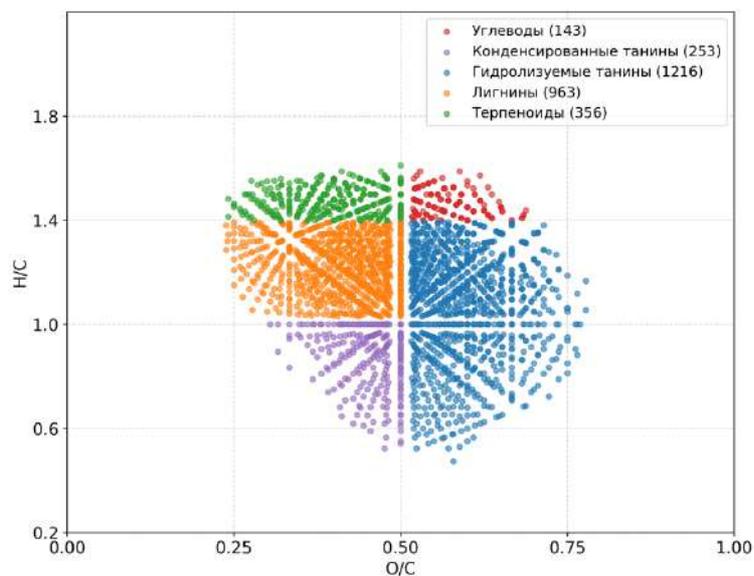


Рисунок 3.25. Хемотипирование молекулярного пространства в составе РОВ шельфа Арктики.

Существенную долю также составили лигнины (33%) и терпеноиды (12%), а более низкое содержание наблюдалось для конденсированных танинов (8.6%) и углеводов (4.9%), что может отражать степень трансформации ОБ в условиях морской среды. Полный перечень уникальных молекул шельфового РОВ с указанием их элементного состава (С, Н, О, N, S), масс-зарядных характеристик ( $m/z$ ), атомных соотношений (Н/С, О/С) и эквивалентов двойных связей (DBE) может служить базой для дальнейшего изучения биогеохимической устойчивости и трансформаций ОБ в системе «река–море».

Для полученного молекулярного пула шельфовых формул арктического региона рассчитан вклад алициклических молекул, насыщенных карбоксильными структурами (CRAM), отражающих вклад рефракторных структур, принадлежащих морскому ОБ в составе РОВ (рисунок 3.26). Молекулы, классифицированные как CRAM ( $n = 1905$ ), обозначены красным цветом, тогда как остальные молекулы ( $n = 1026$ ) отмечены синим. Как видно из диаграммы, молекулы CRAM занимают центральную область диаграммы ван Кревелена, характеризующуюся промежуточными значениями атомных соотношений ( $0.3 < O/C < 0.6$  и  $0.8 < H/C < 1.4$ ).

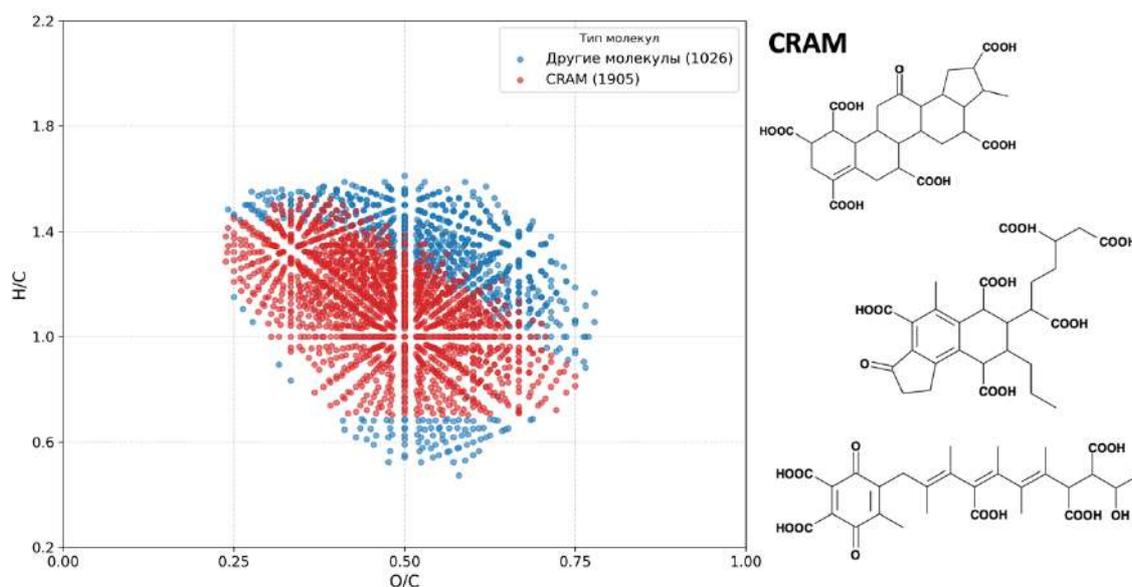


Рисунок 3.26. Диаграмма ван Кревелена, отражающая алициклические молекулы, насыщенные ароматическими группами (CRAM), в составе РОВ шельфа Арктики и примеры структур CRAM.

Высокая плотность формул CRAM в исследованной выборке подтверждает предположение о преобладании устойчивых, биохимически инертных компонентов в составе РОВ шельфовых вод Арктики. Присутствие значительного количества молекул CRAM указывает на активные процессы микробной переработки ОБ и дальнейшее накопление устойчивых соединений, обладающих высокой стабильностью в условиях морской среды.

Для определения уникального молекулярного «ядра», характерного исключительно для шельфового РОВ, необходимо сравнить полученный молекулярный пул с молекулярными формулами, входящие в ранее установленные молекулярные пулы: «речной отпечаток» (Core Arctic Riverine Fingerprint, CARF), молекулярные формулы, предложенные в работе Бенке и соавт. [25] и формулы, относящиеся к группе наиболее устойчивых соединений — «острову стабильности» (Island of Stability, IOS), предложенные в работе Лехтенфельда и соавт. [72]. Распределение этих двух категорий молекул в координатах атомных соотношений H/C и O/C приведено на диаграммах ван Кревелена (рисунок 3.26 А, В).

Речной пул CARF включает 1328 молекулярных формул, общих для всех проб РОВ Великих Сибирских рек вне зависимости от географического положения и сезона [25], и объединяет как терригенные соединения (полифенолы, конденсированные ароматы), так и автохтонные молекулы алифатической и углеводной природы (рисунок 3.27 А). Существенное пересечение CARF с пулом химически стабильных молекул (IOS) указывает на участие речного РОВ в формировании рефрактерного фона в морской среде (рисунок 3.27 В). Исключение этих классов молекул из анализа необходимо для выделения специфических шельфовых сигналов и последующего определения источников, трансформационных процессов и устойчивости органического вещества на арктическом шельфе.

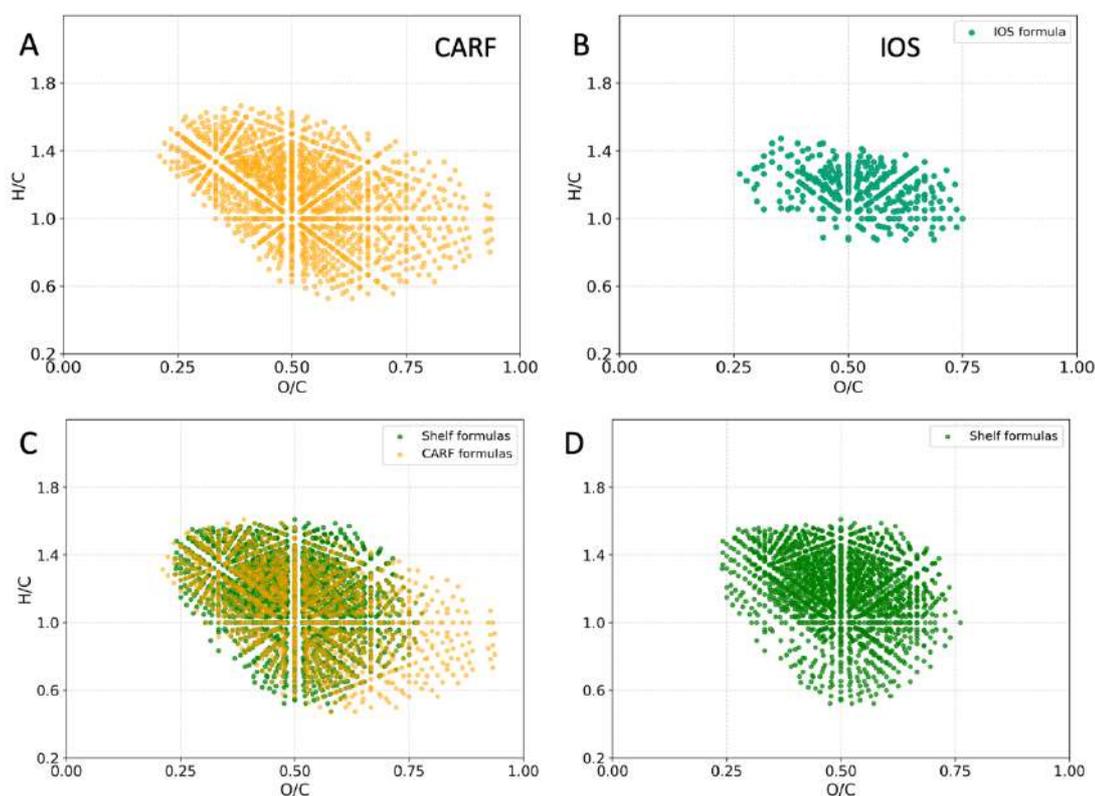


Рисунок 3.27. А) Молекулы речного РОВ (CARF), предложенные в работе [25], В) молекулы острова стабильности IOS, предложенные в работе [72], С) молекулярный состав «ядра» шельфового РОВ и молекулы CARF, D) уникальные молекулы в составе шельфового РОВ.

На рисунке 3.27 С представлено сравнительное распределение молекулярных формул двух пулов: суммарного молекулярного состава РОВ арктического шельфа и молекул, входящих в речной пул (CARF). Существенное перекрытие этих двух множеств на диаграмме ван Кревелена свидетельствует о значительном структурном вкладе речного РОВ в молекулярную организацию РОВ шельфовых вод. Для количественной оценки различий между наборами был проведён анализ пересечений с последующим исключением общих формул, что позволило выделить уникальные соединения, характерные для шельфового пула РОВ (рисунок 3.27 D).

Исключение как речного пула (CARF), так и молекул «острова стабильности» (IOS) из состава РОВ шельфовых вод привело к сокращению числа формул на 955 форму, с 2931 до 1976, что эквивалентно 32% исходного набора. Оставшиеся формулы можно рассматривать как уникальные структурные компоненты, формирующиеся или сохраняющиеся преимущественно в морской среде. Для речного РОВ были определены 374 уникальные молекулярные формулы, характеризующиеся высокой степенью окисленности ( $O/C > 0.70$ ) и умеренными значениями  $H/C$  (0.6–1.2), что соответствует структурной принадлежности к хемотипу гидролизуемых танинов. Данные соединения, как правило, обладают высокой полярностью и пониженной устойчивостью в морской среде, что делает их потенциально уязвимыми к трансформации на границе «река–море».

Для оценки молекулярной специфики РОВ, проведён анализ уникальных компонентов молекулярного состава образцов РОВ для каждого из исследуемых регионов шельфа АЗРФ. Проведено попарное математическое пересечение множеств формул между всеми исследуемыми регионами, в результате чего были выделены молекулы, встречающиеся исключительно в пределах одного региона (Рисунок 3.28 В-Ф). Полученные молекулярные структуры были сопоставлены с общим молекулярным пулом шельфового РОВ (Рисунок 3.28 А).

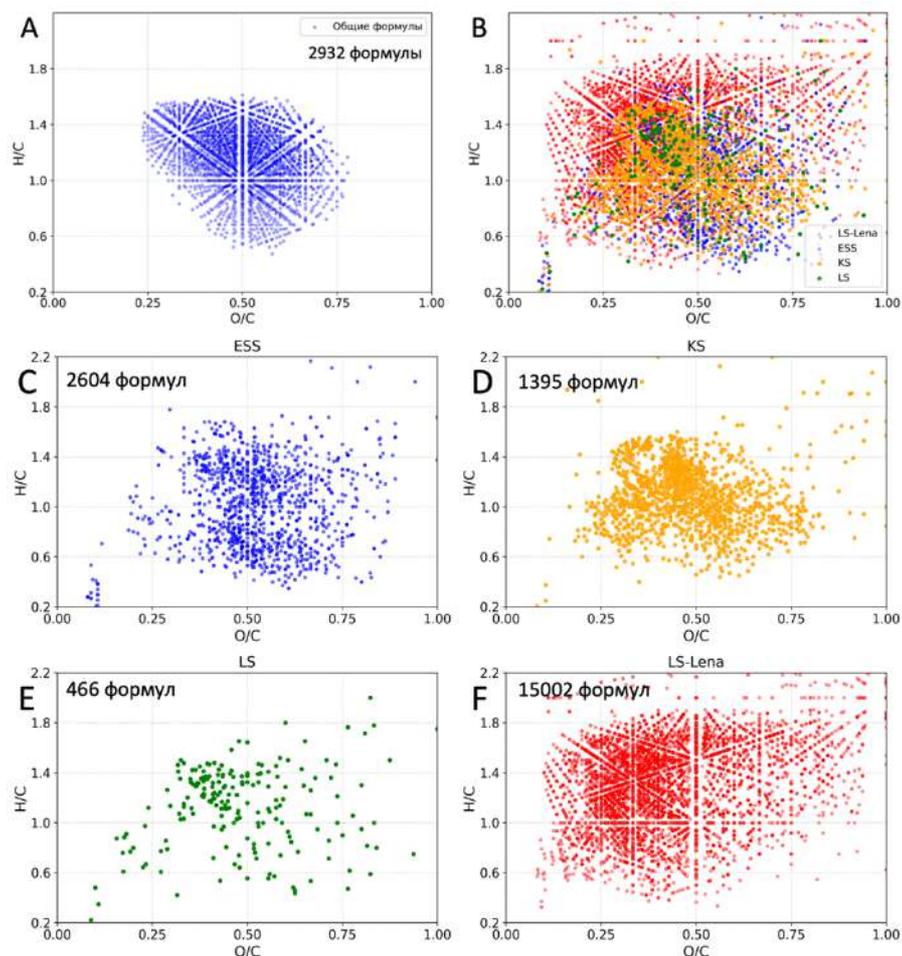


Рисунок 3.28. Диаграммы ван Кревелена, представляющие А) молекулярный пул шельфового РОВ; В) уникальные формулы, характерные для четырех изучаемых регионов; С) уникальные формулы, характерные для Восточно-Сибирского моря (ESS, синий маркер); D) уникальные формулы РОВ Карского моря (KS, желтый маркер); E) уникальные формулы РОВ моря Лаптевых (LS, зеленый маркер); F) формулы южного региона моря Лаптевых, находящегося под влияние разгрузки реки Лена (LS-Lena, красный маркер).

Образцы РОВ, находящиеся под влиянием разгрузки речных вод Лены, включают 15002 уникальных молекулярных формул, отсутствующих в 3 шельфовых регионах. Молекулярные структуры характеризуются высокими значениями H/C и низкими O/C, что указывает на поступление алифатических низкоокисленных молекул, принадлежащий хемотипу лигнинов и терпеноидов ( $1.0 < H/C < 1.8$ ,  $0.25 < O/C < 0.50$ ) и характеризующихся преимущественно

наличием CHON-формулы (55%), меньшим содержанием CHO-структур (28%), CHOS-(11%) и CHONS-структур (6.7%). На рисунке 3.29 приведена диаграмма распределения молекул состава  $C_xH_yO_z$  и  $C_xH_yO_zN_1$  для уникальных формул каждого региона исследования. Для образцов РОВ, находящегося под влиянием разгрузки реки Лена показан существенный вклад низкоокисленных азотсодержащих соединений на фоне трех шельфовых регионов, характеризующихся вкладом высокоокисленных молекул.

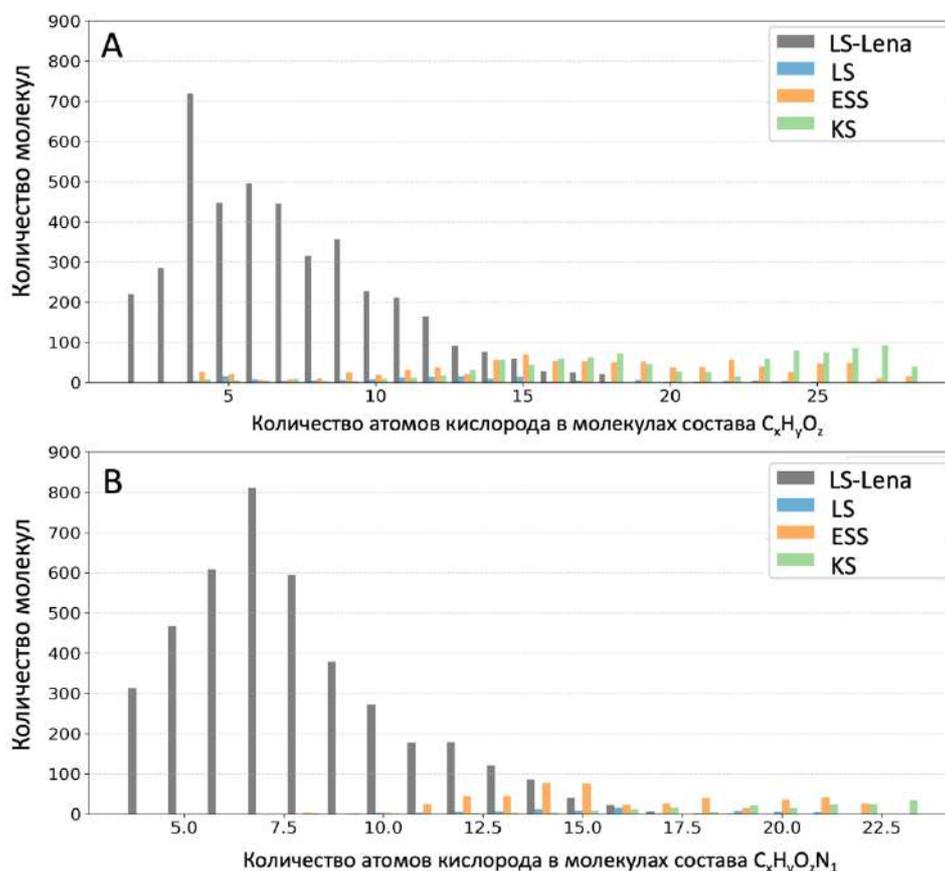


Рисунок 3.29. Распределение уникальных формул состава  $C_xH_yO_z$  (A) и  $C_xH_yO_zN_1$  (B) в регионах исследования шельфа АЗРФ.

Для РОВ Восточно-Сибирского моря уникальные молекулы преимущественно принадлежали хемотипу гидролизуемых таннинов ( $0.6 < H/C < 1.4$ ,  $0.50 < O/C < 0.75$ ), что свидетельствует о высокой гетерогенности состава и возможном сочетании трансформированных континентальных и морских компонентов в составе РОВ. CHO- (33%) и CHON-формулы (34%) представлены в равном количестве, за ними следуют формулы состава CHOS (27%) и CHONS (5.8%) (рисунок 3.30). Уникальные формулы РОВ для Карского моря характеризовались высоким вкладом CHO-молекул (68%) принадлежали преимущественно хемотипу лигнинов, включающих в себя алициклические молекулы насыщенные карбоксильными группами ( $1.0 < H/C < 1.4$ ,  $0.25 < O/C < 0.50$ ) и гидролизуемых таннинов ( $0.6 < H/C < 1.4$ ,  $0.50 < O/C < 0.75$ ), и низким присутствием соединений состава CHON (18.7%) и CHOS (13.1%). Для северной оконечности моря Лаптевых наблюдалось крайне низкий вклад

уникальных молекулярных формул – 466, представляющих гетерогенное распределение на диаграмме ван Кревелена, что говорит о высоком подобии РОВ региона с образцами РОВ исследуемых шельфовых морей и зоны разгрузки реки Лена.

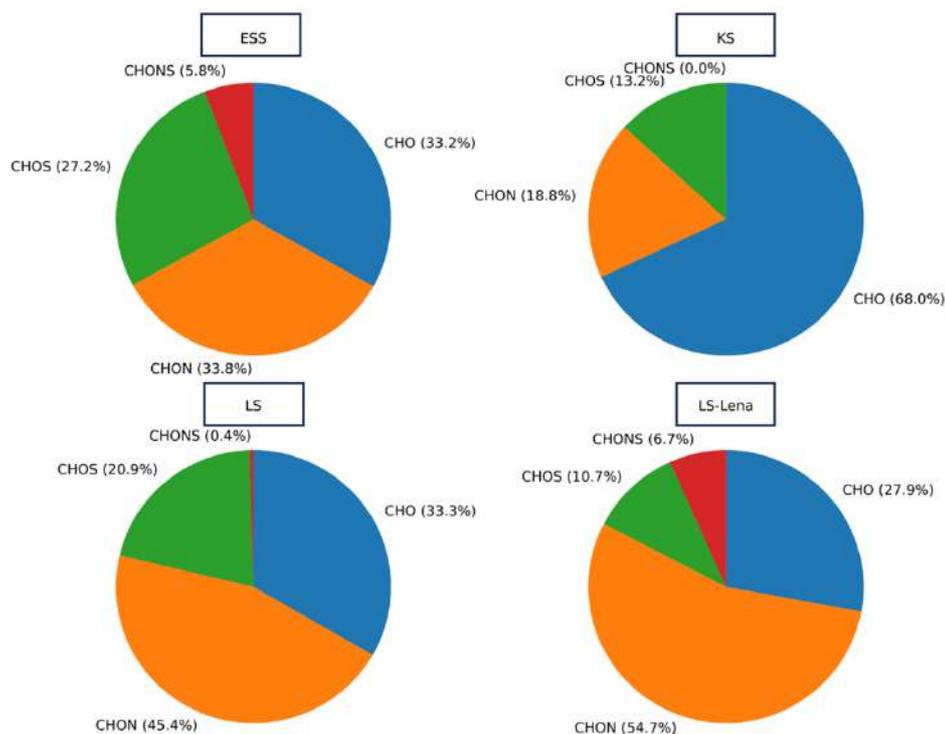


Рисунок 3.30. Распределение классов молекул по элементному составу (CHO, CHON, CHOS, CHONS) в пулах уникальных молекулярных формул, характерных для каждого исследуемого региона Арктического шельфа: Карское море (KS), море Лаптевых (LS), Восточно-Сибирское море (ESS) и шельфовая зона под влиянием стока реки Лена (LS-Lena).

Таким образом, впервые показано, что РОВ шельфа АЗРФ обладает молекулярной специфичностью: РОВ, поступающее с речными водами Лены, характеризуется наиболее широкой молекулярной вариабельностью и включает структуры, богатые низкоокисленными алифатическими азотсодержащими соединениями, принадлежащие хемотипам лигнинов и терпеноидов, что показывает поступление деградирующих многолетнемерзлых отложений вместе со стоком реки Лена в шельфовые воды моря Лаптевых. РОВ Восточно-Сибирского моря характеризуются вкладом гидролизуемых таннинов при равномерном соотношении формул состава CHO (33 %), CHON (34 %) и CHOS (27 %). Для РОВ Карского моря характерны CHO-молекулы (68 %), относящиеся к хемотипам лигнинов и таннинов, тогда как вклад CHON и CHOS не превышает 19 % и 13 % соответственно. В море Лаптевых отмечается минимальное число уникальных формул (466), что свидетельствует о высоком подобии РОВ с прилегающими шельфовыми образцами.

### 3.3.4. Определение элементного и структурно-группового состава образцов РОВ шельфа АЗРФ

Для характеристики элементного состава образцов РОВ шельфового региона выборка образцов 2020 года ( $n = 28$ ) была дополнена препаратами, отобранными в экспедициях 2018 года ( $n = 9$ ) и 2021 года ( $n = 4$ ). Элементный состав, являясь интегральной характеристикой РОВ, позволяет произвести первичную классификацию образцов. Данные элементного состава для образцов РОВ представлены в приложении Д таблице Д1, усредненные характеристики по регионам представлены в таблице 3.9. При сопоставлении данных элементного анализа исследуемых образцов следует отметить высокое содержание азота в образцах из региона Восточно-Сибирского моря ( $2,0 \pm 0,3\%$ ,  $n=6$ ).

Таблица 3.9. Усредненные характеристики элементного состава РОВ по регионам исследования.

Регион	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	O/C	H/C	C/N
KS ( $n=12$ )	$51,6 \pm 1,3$	$5,5 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,3$	$40,9 \pm 1,3$	$0,59 \pm 0,03$	$1,27 \pm 0,07$	$41,7 \pm 2,1$
LS- Lena ( $n=17$ )	$51,7 \pm 1,2$	$5,7 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	$40,7 \pm 1,2$	$0,59 \pm 0,03$	$1,32 \pm 0,03$	$39,9 \pm 1,3$
LS ( $n=6$ )	$51,6 \pm 0,5$	$5,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$	$40,4 \pm 0,6$	$0,59 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,05$	$36,6 \pm 3,5$
ESS ( $n=6$ )	$50,3 \pm 1,7$	$5,7 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,3$	$41,5 \pm 1,7$	$0,62 \pm 0,05$	$1,36 \pm 0,04$	$29,9 \pm 3,8$

На основании полученных содержаний элементов рассчитаны атомные соотношения H/C, O/C, C/N. Значения H/C возрастают от Карского региона  $1.27 \pm 0.07$ , к морю Лаптевых  $1.33 \pm 0.03$  и наиболее высоким значениям  $1.36 \pm 0.04$  на востоке шельфа АЗРФ в Восточно-Сибирском море. Более высокие значения H/C в регионе указывают на преобладание алифатических структур в восточной части шельфа и меньшую степень конденсированности ароматических соединений по сравнению с западными регионами исследования. Средние значения соотношения O/C для исследуемых регионов варьировали в пределах от 0.59 до 0.62 для всех трех регионов исследования. Наименьшим соотношением C/N характеризуются образцы РОВ из региона исследования Восточно-Сибирского моря –  $29.97 \pm 3.77$ , наибольшими  $41.73 \pm 2.05$  в регионе исследования выноса ОВ в Карское море и промежуточные значения  $39.05 \pm 2.50$  были зафиксированы для моря Лаптевых. Высокие значения C/N на западе шельфа АЗРФ указывают на низкое содержание азота в образцах РОВ и в совокупности с показателем H/C свидетельствует о более трансформированном характере поступающего с речным стоком ОВ, в то время как для Восточно-сибирского моря более низкие значения показателя C/N указывают на большую долю азота в составе ОВ (в составе пептидов и гетероциклов, содержащих азот), и большую биодоступность.

Исследование структурно-группового состава образцов РОВ проводили с использованием ЯМР на ядрах  $^1H$  и  $^{13}C$ . Для исследования структурных свойств образцов методом ПМР была сформирована выборка из 17 образцов РОВ, выделенных в субпрепаративных количествах, включающая: 3 образца из Карского моря, 3 из Восточно-Сибирского моря, 4 из моря Лаптевых и 7 из южной оконечности моря Лаптевых, находящейся под влиянием реки Лена. Выборка образцов РОВ из моря Лаптевых была наиболее гетерогенной в связи с большим географическим разбросом станций отбора образцов вдоль разреза от дельты реки Лена до кромки шельфа. Для характеристики образцов РОВ методом  $^{13}C$  ЯМР выборка была сокращена до 12 препаратов (3 из Карского моря, 3 из моря Лаптевых и 6 из региона под влиянием стока реки Лена) ввиду низкого массового выхода выделенных образцов.

На рисунке 3.31 представлены спектры  $H^1$  ЯМР, полученные для препаратов РОВ. Справа представлены диаграммы распределения относительных интегральных интенсивностей структурных фрагментов для каждого образца. Значения интегральных интенсивностей и рассчитанных описательных статистик представлены в приложении Е таблицах Е1 и Е2.

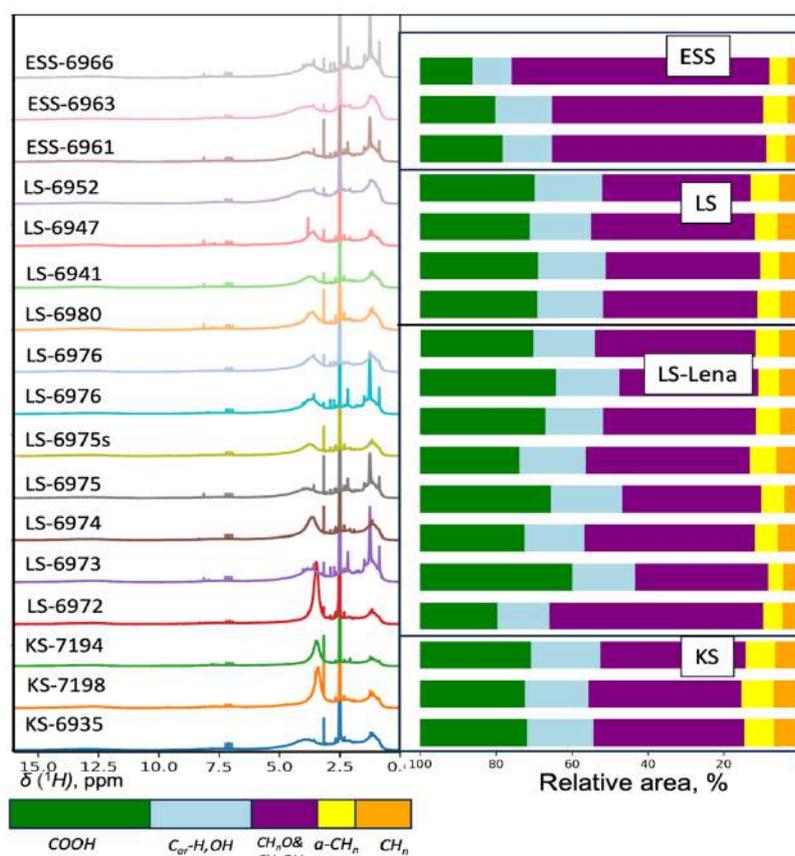


Рисунок 3.31. Спектры ЯМР на ядрах  $^1H$  и относительное распределение интегральных интенсивностей функциональных групп РОВ для образцов из трех регионов шельфа АЗРФ (ESS — Восточно-Сибирское море, LS — море Лаптевых, LS -Lena – южная оконечность моря Лаптевых под влиянием реки Лена, KS — Карское море).

В таблице 3.10 представлены усредненные характеристики распределения интегральных интенсивностей для регионов исследования. Для незамещенных алкильных протонов  $\text{CH}_n$ , характеризующих насыщенные алифатические цепи, максимальное среднее значение наблюдается в образцах РОВ, находящихся под влиянием реки Лена ( $33 \pm 5 \%$ ), за которыми следовали образцы из моря Лаптевых ( $30 \pm 1 \%$ ) и Карского ( $28 \pm 1\%$ ), для Восточно-Сибирского моря были получены существенно меньшие значения интенсивностей ( $18 \pm 4\%$ ). Образцы РОВ Карского моря характеризуются большим вкладом  $\alpha\text{-CH}_n$  протонов ( $18 \pm 1\%$ ), что говорит о большей степени разветвленности связей, за ним следуют образцы северной и южной оконечности моря Лаптевых ( $17 \pm 1\%$ , соответственно), и образцы РОВ Восточно-Сибирского моря с самым низким средним значением показателя ( $13 \pm 2\%$ ).

Таблица 3.10. Усредненное по регионам распределение интегральных характеристик в спектрах ПМР для образцов РОВ шельфа АЗРФ.

Регион наблюдения	$\text{CH}_n$	$\alpha\text{-CH}_n$	$\text{CH}_n\text{O}\&\text{CH}_n\text{OH}$	$\text{C}_{\text{ar}}\text{-H, -OH}$	$\text{COOH}$	$\text{CH}_n/\alpha\text{-CH}_n$
KS (n=3)	$28 \pm 1$	$18 \pm 1$	$39 \pm 1$	$8 \pm 1$	$7 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,02$
LS-Lena (n=7)	$33 \pm 3$	$17 \pm 1$	$39 \pm 4$	$6 \pm 1$	$5 \pm 1$	$2,0 \pm 0,20$
LS (n=4)	$30 \pm 1$	$17 \pm 1$	$41 \pm 2$	$6 \pm 1$	$6 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,04$
ESS (n=3)	$18 \pm 4$	$13 \pm 2$	$60 \pm 7$	$5 \pm 1$	$3 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,20$

Для образцов РОВ Карского моря был получен большой вклад протонов ароматических и фенольных групп, также карбоксильных групп - средние значения  $8 \pm 0.5\%$  и  $7 \pm 0.5\%$ , соответственно. Это говорит о большей степени трансформированности и окисленности РОВ, по сравнению с регионами исследования моря Лаптевых LS ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H, OH}$   $6 \pm 1\%$  и  $\text{COOH}$   $5 \pm 1\%$ ) и Восточно-Сибирского моря ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H, OH}$   $5 \pm 1\%$  и  $\text{COOH}$   $3 \pm 0.2 \%$ ). РОВ Восточно-Сибирского моря характеризовался наибольшим вкладом алкокси-протонов –  $60 \pm 7\%$ , что говорит о большем содержании гидрофильных кислородсодержащих биолабильных соединений, таких как спирты, сахара и аминокислоты. Для морей Лаптевых и Карского были получены существенно меньшие значения показателя  $41 \pm 2\%$  и  $39 \pm 1\%$ , соответственно.

В качестве структурного дескриптора для поиска различий в составе РОВ регионов исследования, был рассчитан показатель  $\text{CH}_n/\alpha\text{-CH}_n$ , предложенный в работе Перминовой и соавт. [161]. Значение  $\text{CH}_n/\alpha\text{-CH}_n$  характеризует отношение интегральной интенсивности сигналов нефункционализированных алифатических групп ( $\text{CH}_n$ ) к интенсивности сигналов  $\alpha\text{-CH}$  групп, расположенных вблизи электроноакцепторных групп (таких как карбоксильные группы или ароматические структуры). Наибольшие значения были получены для РОВ южной оконечности моря Лаптевых, находящегося под влиянием разгрузки реки Лена ( $2,0 \pm 0,2$ , n=7), что указывает на преобладание нефункционализированных алифатических структур в его составе. Это свидетельствует о преобладании «жесткого» алифатического ядра над более

полярными, кислородсодержащими алкильными фрагментами (CRAM), характерными для прогрессивно окисленных или ароматических структур. Для Карского моря и моря Лаптевых моря были получены меньшие значения показателя:  $1,6 \pm 0,02$  ( $n=3$ ) и  $1,7 \pm 0,04$  ( $n=4$ ), соответственно. Для РОВ Восточно-Сибирского моря были получены самые низкие значения показателя  $CH_n/\alpha-CH_n - 1,4 \pm 0,2$  ( $n=3$ ), что подтверждают высокую степень трансформированности шельфового РОВ по сравнению с РОВ, находящегося под влиянием поступления низкотрансформированной терригенной органики. Такое распределение характерно для РОВ, которое подвергалось более интенсивным трансформациям, включая биохимические окислительные процессы. В работе Перминовой и соавт. [161] установлено, что значение отношения  $CH_n/CH_n$  близкое к 1, характерное для РОВ южных широт, отражает преобладание ароматических и полярных функциональных групп, типичных для высокоокисленных соединений. В то же время для образцов из ледового комплекса (едомы) с высоким содержанием ОУ это отношение достигает 2.0–2.4, указывая на доминирование алифатических нефункционализированных структур и более низкую степень окисления, характерную для арктического ОВ.

На диаграмме 3.32 представлены результаты обработки данных о структурно-групповом составе образцов РОВ шельфа АЗРФ методом МГК. Точки, соответствующие образцов РОВ Карского моря (KS), сгруппированы в верхней части диаграммы, что указывает на высокое подобие и высокий относительный вклад сигналов «Car-H, -OH» и «COOH».

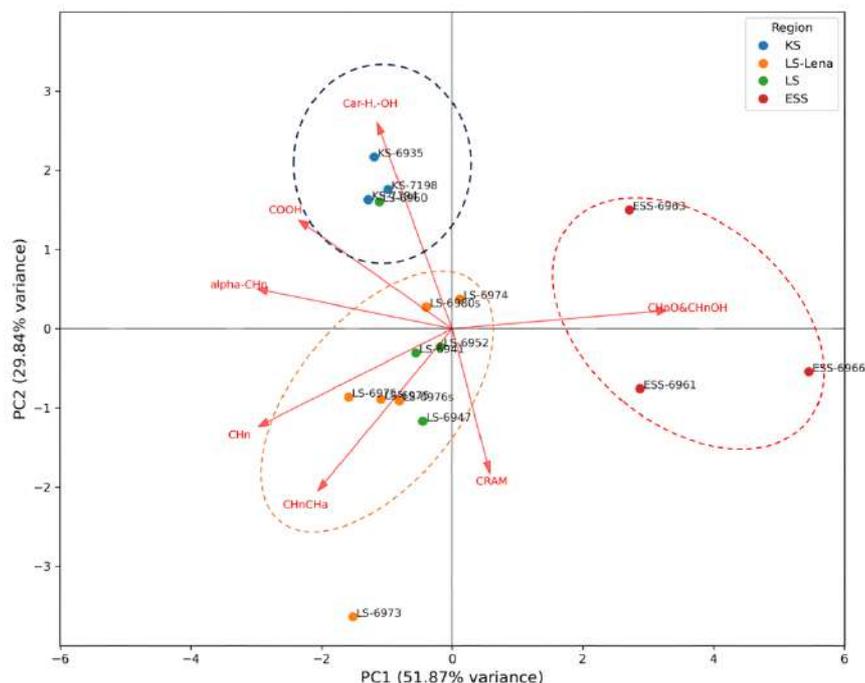


Рисунок 3.32. Распределение образцов РОВ по результатам анализа методом МГК данных по структурно-групповому составу.

Образцы Восточно-Сибирского моря (ESS) образуют отдельный кластер, демонстрируя преобладание кислородсодержащих гидроксильных и алкокси-протонов («CH<sub>n</sub>O & CH<sub>n</sub>OH») и алициклических окисленных структур («CRAM»), что отражает более высокую степень окисленности образцов. Образцы РОВ, отобранные на северной (LS) и южной (LS-Lena) оконечностях моря Лаптевых, занимают центральную область диаграммы, что указывает на доминирование в образцах РОВ алкильных протонов и альфа-протонов («CH<sub>n</sub>», «CH-α»). Полученные данные согласуются с результатами масс-спектрометрии и подтверждают тренд о более алифатическом и менее трансформированном характере РОВ, поступающем в море Лаптевых со стоком реки Лена.

Кластерный анализ дескрипторов РОВ (рисунок 3.33), полученных при обработке данных <sup>1</sup>H ЯМР, четко выделил три региональных кластера, что указывает на молекулярную специфичность шельфовых зон. Образцы Восточно-Сибирского моря сформировали отдельную группу при высоких межкластерных расстояниях. Образцы РОВ Карского моря представляют промежуточный кластер. Образцы РОВ северной и южной оконечностей моря Лаптевых представляют отдельный кластер, что может указывать на недостаточный объём выборки образцов РОВ и необходимость расширения набора проб для повышения статистической устойчивости полученных кластеров.

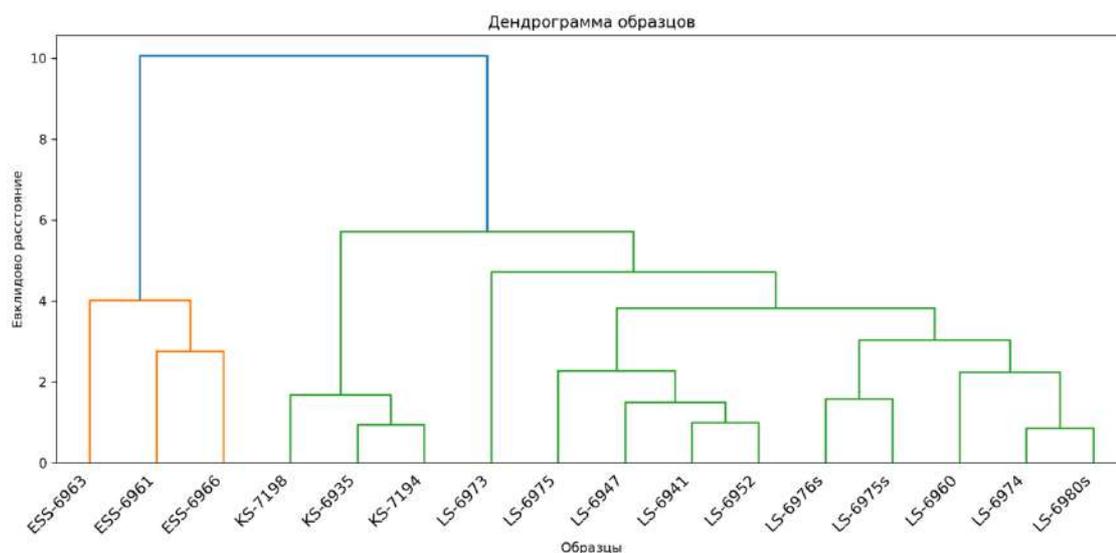


Рисунок 3.33. Иерархическая кластеризация образцов РОВ по данным ПМР

Анализ методом <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии выполняли для 12 образцов РОВ из-за недостаточных количеств пяти образцов РОВ. Выборка включала 3 образца из Карского моря (KS), 3 образца из северной части моря Лаптевых (LS) и 6 образцов из южной части моря Лаптевых (LS-Lena). На спектрах <sup>13</sup>C ЯМР (рисунок 3.34) наблюдаются характерные сигналы в диапазонах химических сдвигов. Результаты интегрирования <sup>13</sup>C ЯМР спектров образцов РОВ представлены в Приложении Ж таблица Ж1 и Ж2.

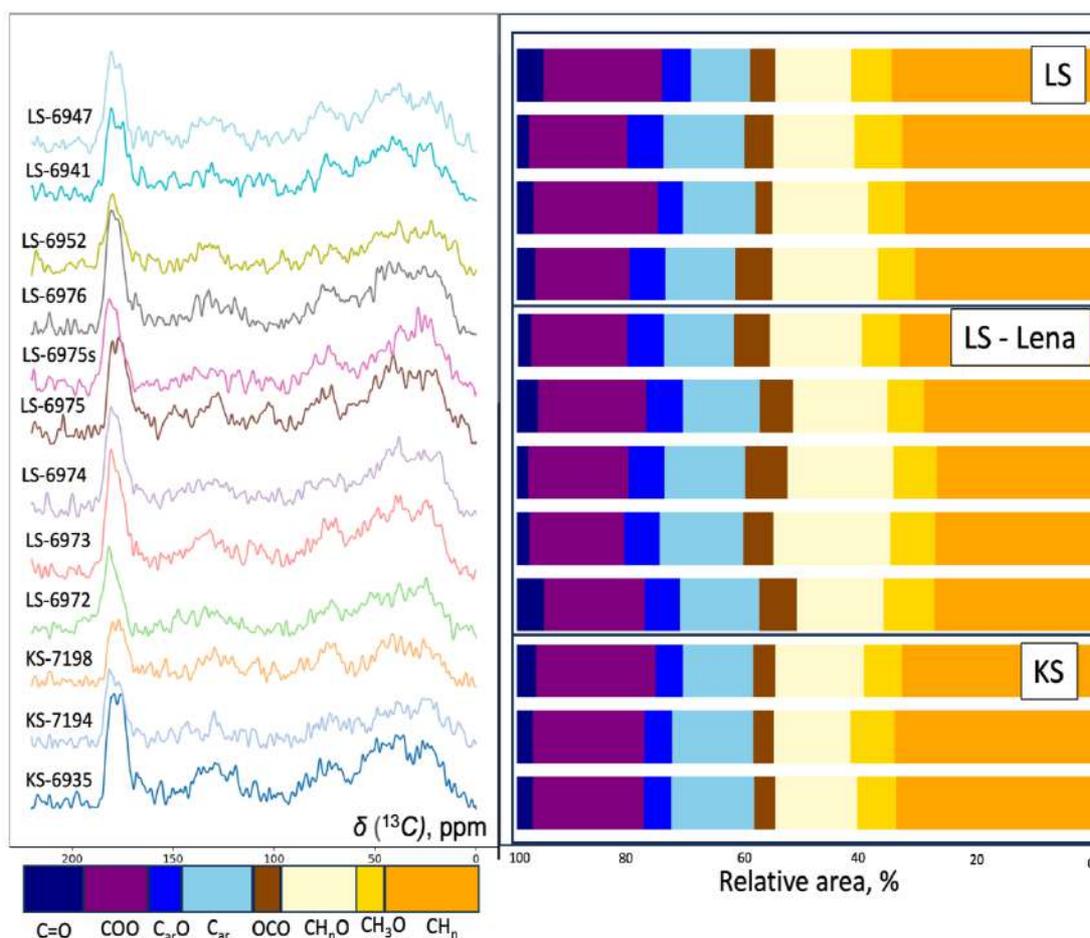


Рисунок 3.34. Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР для РОВ Арктических морей (слева) и относительное распределение основных структурных групп (справа). Спектры представлены для образцов из северной (LS) и южной (LS-Lena) частей моря Лаптевых, а также из Карского моря (KS).

Образцы РОВ, выделенные из Карского моря, отличаются максимальной долей углерода в составе алифатических групп  $\text{CH}_n$  ( $34.7 \pm 0.9\%$ ,  $n=3$ ) (Таблица 3.11), тогда как в южной и северной оконечностях моря Лаптевых этот показатель составил  $27.8 \pm 0.2\%$  ( $n=6$ ) и  $31.6 \pm 2.5\%$  ( $n=3$ ) соответственно. Использование критерия Тьюки для попарного сравнения средних значений показало, что вклад углерода алифатических структур в структурно-групповой состав образцов РОВ севера моря Лаптевых существенно ниже, чем в остальных наблюдаемых регионах ( $p = 0.0045$  при сравнении средних KS и LS и  $p = 0.0499$  при сравнении РОВ южной и северной оконечностей моря Лаптевых при уровне доверительной вероятности  $p < 0.05$ ). Существенно большее содержание углерода в составе  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп было показано для северной оконечности моря Лаптевых -  $8.3 \pm 0.5\%$ , ( $p = 0.0185$  между РОВ образцов KS и LS-север, а также  $p = 0.0054$  между южной и северной оконечностями моря Лаптевых).

Таблица 3.11. Средний структурно-групповой состав РОВ по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР для Карского моря (KS), северной (LS) и южной (LS-Lena) оконечностей моря Лаптевых.

Регион	$\text{CH}_n$	$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{CH}_n\text{O}$	$\text{OCO}$	$\text{C}_{\text{ar}}$	$\text{C}_{\text{arO}}$	$\text{COO}$	$\text{C}=\text{O}$	$\frac{\Sigma\text{C}_{\text{ар}}}{\Sigma\text{C}_{\text{алк}}}$	$\frac{\text{CH}_n\text{O}+\text{OCO}}{\text{C}_{\text{ар}}}$
KS (n=3)	34,7± 0,9	6,8± 0,7	14,9 ±1,5	4,5 ±1,3	12,8 ±1,0	4,7 ±0,1	18,7 ±2,3	3,0 ±0,3	0,29 ±0,02	1,5 ±0,2
LS-Lena (n=6)	31,6± 2,5	6,7 ±0,5	16,5 ±1,6	5,6 ±1,5	12,9 ±0,8	5,9 ±0,8	17,8 ±2,0	2,8 ±0,6	0,31 ±0,03	1,7 ±0,2
LS (n=3)	27,8± 0,2	8,3 ±0,5	16,1 ±3,6	5,6 ±0,7	14,1 ±0,4	6,0 ±0,1	18,0 ±2,1	3,8 ±1,4	0,35 ±0,02	1,5 ±0,2

Сопоставимый вклад углерода в составе кислородсодержащих алифатических структур ( $\text{CH}_n\text{O}$ ) получен для южной (16,1 %) и северной (16,5 %) оконечностей моря Лаптевых, и меньший вклад для образцов РОВ Карского моря (14,9 %).

Индекс  $(\text{CH}_n\text{O}+\text{OCO})/\text{C}_{\text{ар}}$  предложен в диссертационной работе в качестве дескриптора для отслеживания трансформации РОВ в шельфовых водах. Дескриптор рассчитывали, как отношение интегральных интенсивностей сигналов кислородсодержащих алифатических фрагментов к ароматическим. Обогащенность кислородсодержащими алифатическими группами может указывать на преобладание в составе РОВ наименее трансформированных молекул исходной биомассы в виде спиртов и эфиров, тогда как сигналы  $\text{C}_{\text{ар}}$  отражают вклад наиболее трансформированных конденсированных компонентов. В работе наибольшее значение данного индекса отмечено для региона исследования под влиянием реки Лена (LS-Lena;  $1,7 \pm 0,2$ ), что указывает на поступление в шельфовые воды преимущественно менее трансформированных, кислородсодержащих соединений. В Карском море (KS) и море Лаптевых (LS) индекс снижен до  $1,5 \pm 0,2$  и  $1,5 \pm 0,2$  соответственно, что свидетельствует о большем вкладе зрелых, ароматизированных молекул РОВ в этих регионах. Таким образом, чем выше значение  $(\text{CH}_n\text{O}+\text{OCO})/\text{C}_{\text{ар}}$ , тем более «свежим» и менее гумифицированным является РОВ, тогда как снижение этого показателя отражает преобладание конденсированных ароматических структур, характерных для более трансформированного и окисленного РОВ.

Полученные структурные характеристики РОВ выявили выраженные региональные различия между западными и восточными морями арктического шельфа России. Восточно-Сибирское море характеризуется максимальными значениями отношения  $\text{H}/\text{C}$  и минимальными значениями  $\text{C}/\text{N}$ , что свидетельствует о преобладании биологических алифатических соединений и меньшей степени ароматичности и трансформированности РОВ. Образцы этого региона показывают обогащение кислородсодержащими функциональными группами и алициклическими структурами, что согласуется с данными МС-ИЦР ПФ. В Карском море, напротив, зафиксированы минимальные значения  $\text{H}/\text{C}$  и максимальные значения  $\text{C}/\text{N}$ ,

указывающие на преобладание более конденсированных ароматических структур, характерных для зрелого и более трансформированного РОВ, что согласуется с данными масс-спектрометрии. Для РОВ моря Лаптевых характерен высокий вклад незамещенных алкильных протонов, что подтверждает поступление низкотрансформированного РОВ со стоком реки Лена в шельфовые воды, отмеченный по данным МС-ИЦР ПФ. Совокупность данных подтверждает, что по мере продвижения от востока к западу арктического шельфа степень гумификации и трансформации РОВ возрастает, тогда как биологическая и молекулярная свежесть вещества снижаются.

### **3.3.5. Спектральные свойства образцов РОВ и их сопоставление с характеристиками РОВ морской воды**

Для субпрепаративной выборки образцов РОВ зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции и рассчитаны основные спектральные дескрипторы (Приложение И, таблица И1), которые были сопоставлены с соответствующими значениями, полученными для образцов РОВ морской воды.

На рисунке 3.35 представлены спектры поглощения, нормированные на соответствующее содержание углерода, для образцов РОВ (сплошные линии) и соответствующих проб морской воды (пунктирные линии). Спектры поглощения РОВ демонстрируют более интенсивное поглощение в УФ-области (250–300 нм) и наличие выраженного поглощения по мере увеличения длины волны, что указывает на более высокую концентрацию хромофорных компонентов и преобладание ароматических соединений в молекулярном составе. Для образцов морской воды спектры менее выражены, что отражает вклад более гидрофильных алифатических соединений и меньшую концентрацию органических хромофоров.

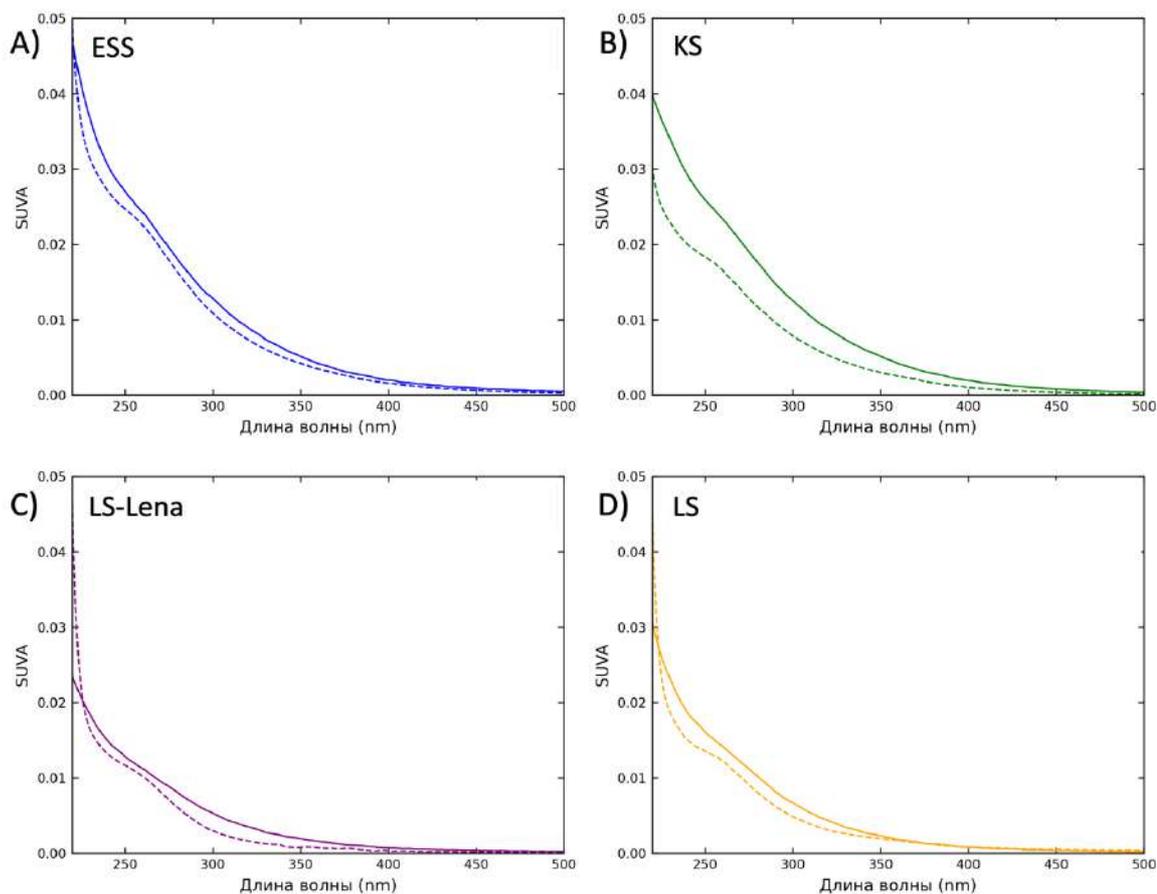


Рисунок 3.35. Спектры поглощения для образцов РОВ (сплошная линия) и морской воды (пунктирная линия), нормированные на содержание РОУ: А) Карского моря (KS), В) Восточно-Сибирского моря (ESS) С) южной и D) северной оконечностей моря Лаптевых.

На рисунке 3.36 представлены нормированные спектры флуоресценции при  $\lambda_{280}$ . Для всех регионов спектры образцов РОВ характеризуются более выраженными максимумами флуоресценции и смещением в красную область спектра по сравнению с морской водой, что свидетельствует о более высоком вкладе конъюгированных ароматических структур и ГВ в составе образцов РОВ. Во всех образцах морской воды наблюдается усиление вклада эмиссии в области 300–400 нм, что свидетельствует о доминировании гидрофильных, слабоароматических флуорофоров белковоподобной природы. Зафиксированные различия в спектрах флуоресценции между образцами РОВ и морской водой, вероятно, обусловлены селективностью выделения РОВ при использовании Bond Elut PPL. Сорбент преимущественно удерживает более гидрофобные и неполярные компоненты ОВ, в то время как полярные алифатические флуорофоров остаются в водной фазе. В результате в экстрактах отмечается обогащение конденсированными ароматическими структурами и гуминовыми компонентами, обладающими характерной смещённой флуоресценцией. Подобный эффект ранее был продемонстрирован в исследованиях нашей научной группы [101,197]. Полученные данные опубликованы в работе [198].

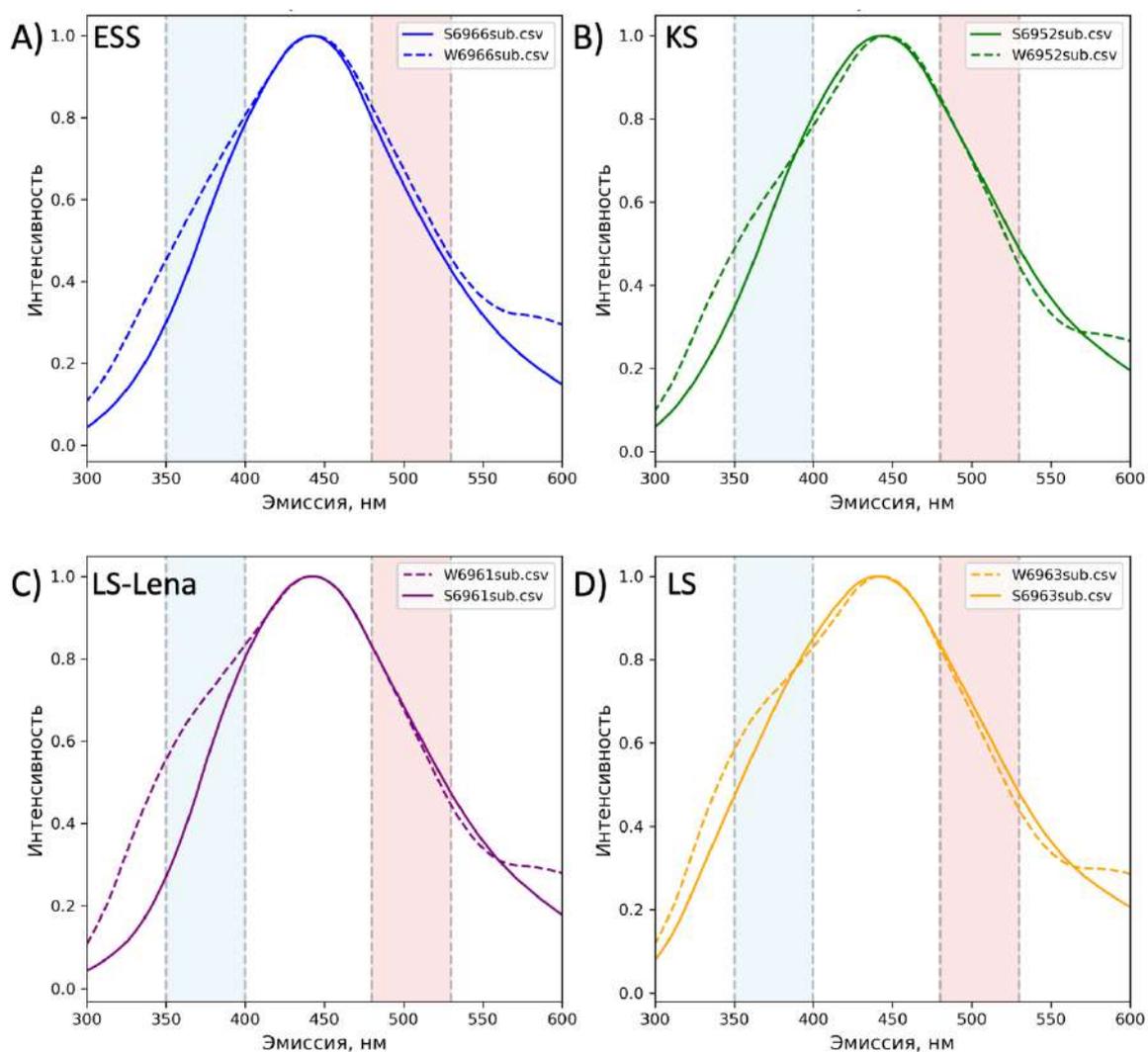


Рисунок 3.36. Типичные спектры флуоресценции для образцов РОВ (сплошная линия) и морской воды (пунктирная линия) при  $\lambda_{ex}280$ : А) Восточно-Сибирское море (ESS), В) Карское моря (KS), С) южная и D) северная оконечности моря Лаптевых.

На основе сопоставления трёх ключевых спектральных дескрипторов ( $E_2/E_3$ ,  $SUVA_{254}$  и  $ASM_{350}$ ), рассчитанных в результате обработки данных о плотности оптического поглощения и флуоресценции для образцов морской воды и соответствующих образцов РОВ, выявлены систематические тенденции, указывающие на серьёзные селективные искажения, вносимые методом ТФЭ при использовании сорбента Bond Elut PPL при выделении образцов РОВ (рисунок 3.37). Значения параметра  $E_2/E_3$  для морской воды стабильно выше, чем в образцах РОВ, что традиционно интерпретируется как преобладание более алифатических структур. Резкое снижение параметра  $E_2/E_3$  для образцов РОВ свидетельствует о селективном выделении более ароматических компонентов с большими молекулярными массами.

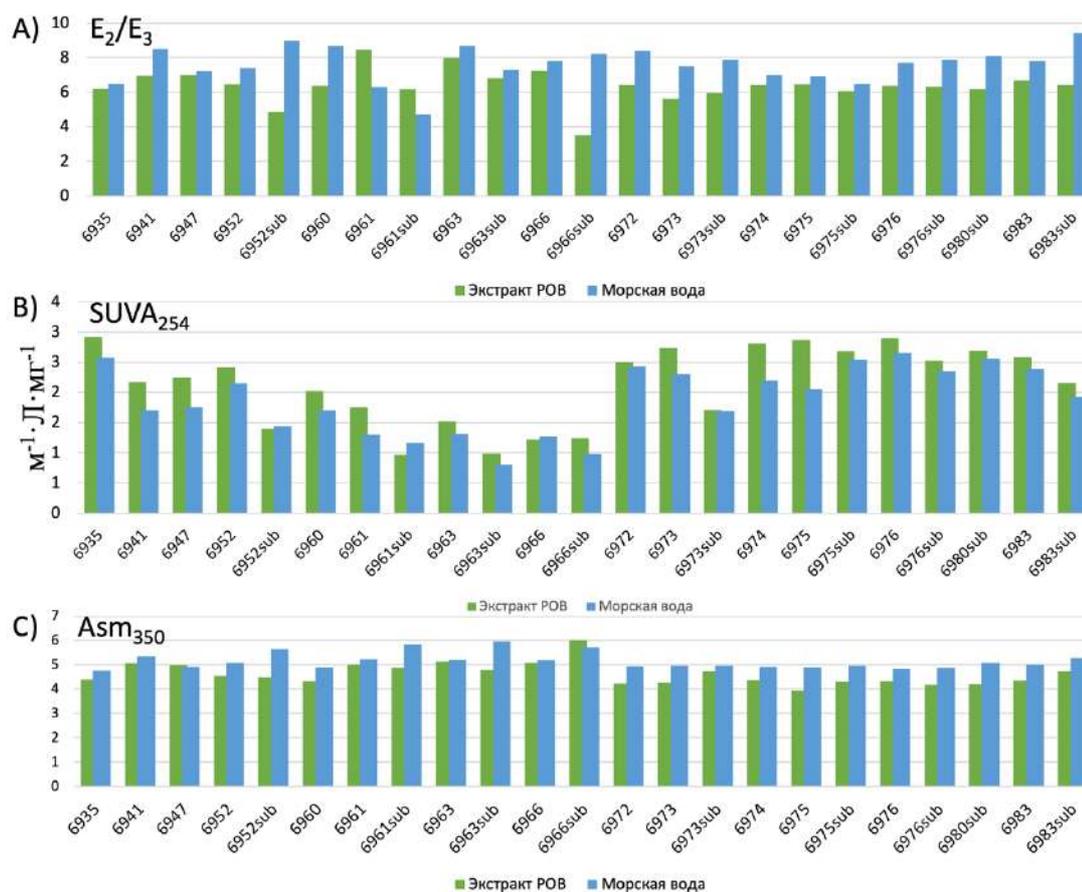


Рисунок 3.37. Спектральные параметры А)  $E_2/E_3$ , В)  $SUVA_{254}$ , С)  $Asm_{350}$  для образцов РОВ (зеленый) и для морской воды (синий).

Значения показателя  $SUVA_{254}$  были выше в образцах РОВ, что свидетельствует об увеличении вклада ароматических структур в молекулярный состав образцов. В то время как для морской воды значения параметра были существенно ниже в связи тем, что морская вода представляет интегральный пул ОБ в воде, включающий полярные и неполярные соединения. Параметр асимметрии спектра флуоресценции  $ASM_{350}$ , характеризующий вклад кислородсодержащих низкомолекулярных флуорофоров, оказывается систематически заниженным для образцов РОВ, что подчёркивает снижение вклада наиболее гидрофильных компонентов при экстракции РОВ методом ТФЭ.

Спектральные параметры морской воды продемонстрировали различную степень чувствительности по отношению к спектральным характеристикам выделенных образцов РОВ.  $SUVA_{254}$  (рисунок 3.38) демонстрирует наиболее высокую детерминирующую способность ( $R^2 = 0,88$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 22$ ), что делает его главным спектральным прокси для прогнозирования свойств РОВ в шельфовых водах. Это свидетельствует о том, что ароматические структуры, определяющие  $SUVA_{254}$ , эффективно сохраняются при применении метода ТФЭ для выделения образцов РОВ, обеспечивая надёжную связь между оптикой морской воды и выделенного РОВ.

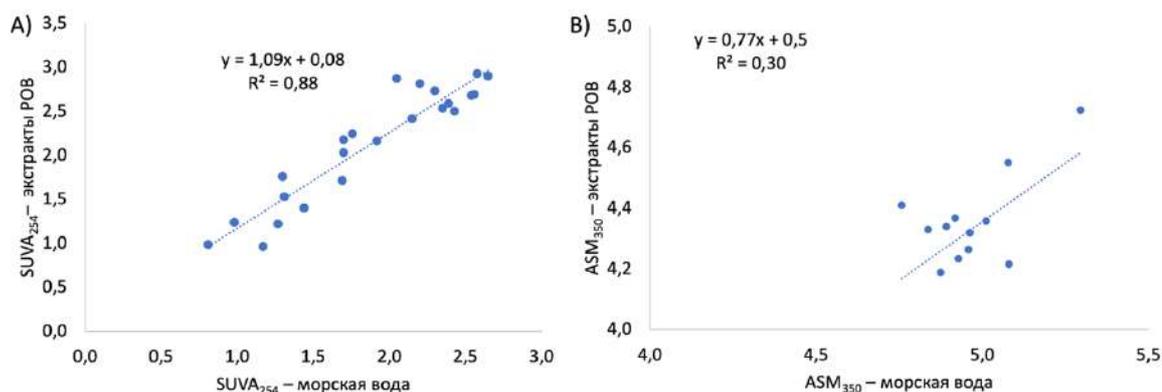


Рисунок 3.38. Корреляционные взаимосвязи между спектральными характеристиками образцами РОВ и натурной морской воды: А)  $SUVA_{254}$  б)  $ASM_{350}$ .

Параметр асимметрии спектра флуоресценции  $ASM_{350}$  (рисунок X В) показал менее строгую прямую корреляционную взаимосвязь ( $R^2 = 0,30$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 20$ ), что указывает на частичное выделение молекулярных структур РОВ, ответственных за флуоресценцию в «синей» области спектра. Для параметра  $E_2/E_3$  ( $R^2 = 0,08$ ,  $p < 0,05$ ,  $n = 20$ ) не было установлено статистически значимых корреляционных взаимосвязей между морской водой и образцами РОВ.

Таким образом, сопоставление спектральных дескрипторов морской воды и образцов РОВ, полученных методом ТФЭ при использовании сорбента Bond Elut PPL, подтвердило избирательное обогащение экстрактов гидрофобными ароматическими структурами, что было ранее показано в работах нашей научной группы [101,197]. Наибольшую предиктивную силу продемонстрировали параметры  $SUVA_{254}$  и  $ASM_{350}$ , обеспечившие наиболее тесную корреляционную взаимосвязь. Это позволяет применять спектральные дескрипторы  $SUVA_{254}$  и  $ASM_{350}$  в качестве ключевых прокси для построения регрессионных моделей, позволяющих прогнозировать структурные характеристики РОВ на основе спектральных параметров морской воды.

\*\*\*

Комплексный анализ молекулярных характеристик репрезентативной выборки (>100 образцов) РОВ шельфа АЗРФ установил на молекулярном уровне поступление продуктов деградации многолетнемерзлых пород со стоком реки Лена в море Лаптевых. Воздействие деградирующих отложений вечной мерзлоты выражается в статистически значимом обогащении РОВ низкоокисленными гетероциклическими соединениями (CHON, CHONS) и структурами с высоким соотношением Н/С (лигнины, терпеноиды, углеводы, пептиды). Результаты МС ИЦР ПФ подтверждены данными элементного и структурно-группового анализа, подтвердившие высокую долю алифатических структур в составе РОВ, находящегося под влиянием стока реки Лена (высокие Н/С,  $CH_n/\alpha\text{-CH} > 2.0$ ).

Впервые предложен пул молекулярных формул, состоящий из 2931 молекул встречающийся во всех изученных образцах РОВ, который можно считать пулом, отражающим происхождение РОВ на шельфе АЗРФ. Молекулярный пул характеризуется высоким вкладом (65%) рефракторных молекулярных структур, принадлежащих алициклические молекулы, насыщенные карбоксильными структурами (СРАМ), характеризующих РОВ морского происхождения.

Выявленные региональные молекулярные сигнатуры для четырех ключевых районов исследования: преобладание молекул состава СНО в Карском море, равное распределение структур состава СНО/СНОН/СНОС в Восточно-Сибирском, преобладание структур состава СНОН (>75%) в составе образцов РОВ, находящихся под влиянием разгрузки реки Лены. Наблюдаемое минимальное содержание уникальных молекулярных сигнатур в РОВ моря Лаптевых позволяет предположить, что данный регион наиболее репрезентативно отражает фоновый ("шельфовый") молекулярный состав РОВ шельфа АЗРФ. Показана селективность использования метода экстракции (сорбента Bond Elut PPL), что подтверждено сопоставлением спектральных свойств образцов РОВ и морской воды. Данный сорбент эффективно извлекает гидрофобные ароматические структуры, но существенно теряет гидрофильные алифатические компоненты (пептиды, липиды, углеводы), что указывает на неизбирательную потерю потенциально информативных, лабильных соединений уже на этапе пробоподготовки.

### **3.4. Изучение взаимосвязи между молекулярным составом РОВ и интенсивностью эмиссии парниковых газов на арктическом шельфе**

#### **3.4.1. Характеристика содержание парниковых газов на шельфе АЗРФ**

Для установления взаимосвязей между молекулярными характеристиками РОВ и эмиссией парниковых газов было отобрано и выделено в 38 образцов РОВ в придонном слое для морей: Карского (5), Лаптевых (21) и Восточно-Сибирского (12). Все три региона представляют относительно неглубокие прогреваемые пресными выносами сибирских рек шельфовые зоны с активными процессами термоабразии дна, влияющих на высвобождение парниковых газов – метана и диоксида углерода, и трансформацию захороненного ОВ из подводной вечной мерзлоты [199,200].

Параллельно с отбором проб для интерпретации молекулярного состава РОВ, были отобраны пробы морской воды для определения содержания метана и диоксида углерода. Данные о содержании парниковых газов в пробах морской воды были любезно предоставлены членом-корреспондентом РАН Игорем Петровичем Семилетовым и Космачом Денисом Алексеевичем, сотрудниками лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН. На основании предоставленных данных о содержании парниковых газов построена карта

распределения содержания  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  (нМ) в глубоководном слое для регионов исследования (рисунок 3.39). Высокое содержание метана ( $>1000$  нМ) было получено для северных регионов морей Лаптевых и Восточно-Сибирского, что предположительно может быть связано с интенсивными процессами разрушения газовых гидратов и деградации глубоководных многолетнемерзлых пород на кромке шельфа Восточной Арктики. Южные регионы изучаемых профилей восточной Арктики также показали высокие значения содержания метана в придонном слое, варьирующем в пределах 200-500 нМ. Для Восточно-Сибирского моря также были характерны аномально высокие значения эмиссии диоксида углерода, содержание которого было выше 100 нМ для северной части региона.

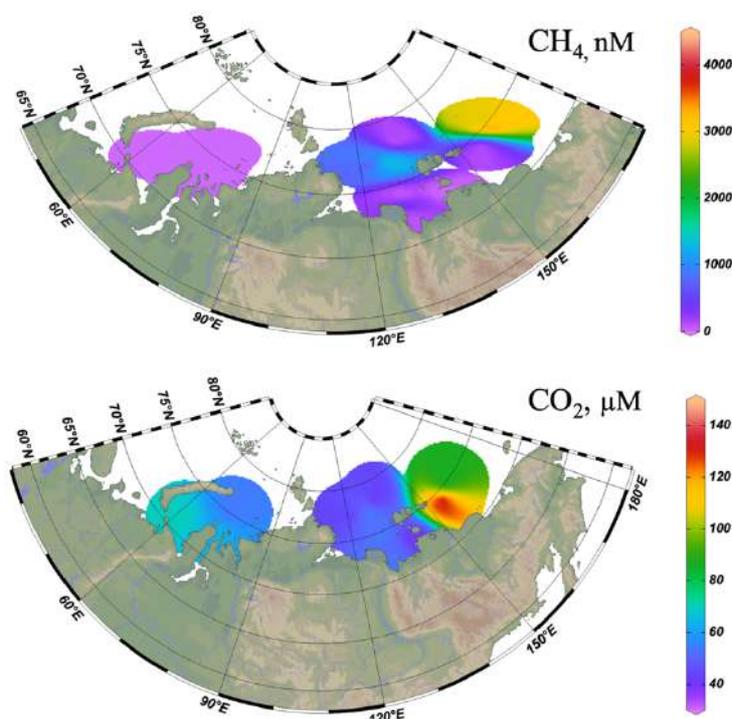


Рисунок 3.39. Карта шельфовой зоны АЗРФ с регионами исследования эмиссии глубоководного метана в экспедиции АМК-82 2020 г. Цветовой шкалой показана концентрация метана (нМ) и диоксида углерода ( $\mu\text{M}$ ) в придонном слое морского профиля.

В западной части шельфа АЗРФ в районе исследования Карского моря значения эмиссии метана оставались фоновыми на всем протяжении экспедиции и не превышали 25 нМ. При этом значения эмиссии диоксида углерода варьировали в пределах 60 – 80  $\mu\text{M}$ .

Эмиссия парниковых газов в Арктической шельфовой зоне характеризуется повышенными концентрациями в придонных слоях, с постепенным уменьшением содержания в среднем и поверхностном слоях водной толщи (рисунок 3.40).

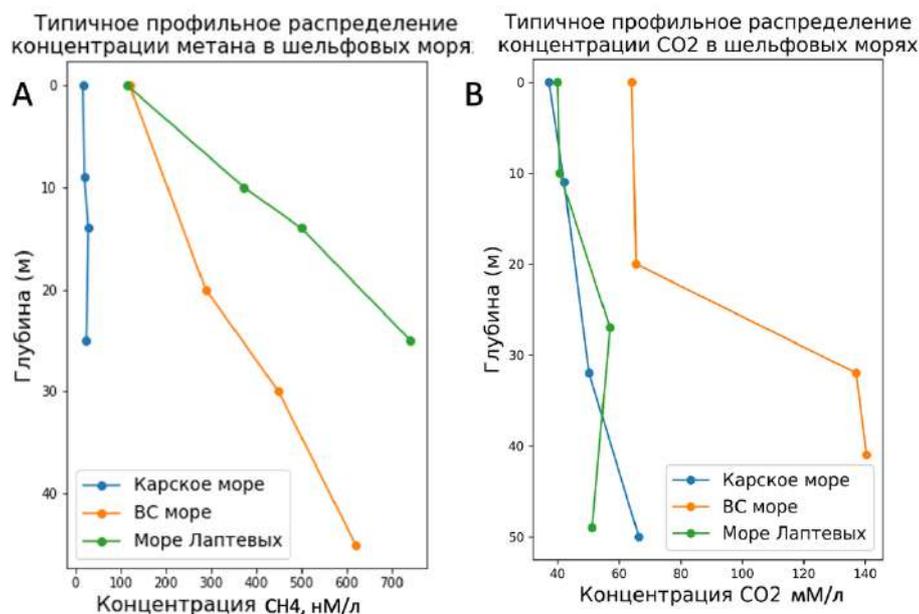


Рисунок 3.40. Типичные профили распределения содержания метана, нМ (А) и диоксида углерода, µМ (В) в регионах исследования.

Для восточных морей Арктики, таких как Лаптевых и Восточно-Сибирского, характерно формирование "горячих точек" — факелов эмиссии метана и диоксида углерода, распространяющихся от дна до поверхности. Концентрация  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  остается высокой по всей вертикали водного профиля: от придонных слоев ( $\text{CH}_4 > 600$  нМ,  $\text{CO}_2 > 100$  µМ), через среднюю часть профиля (300-500 нМ, 50-100 µМ), до поверхностных слоев, где концентрация достигает 100 - 150 нМ и 30 – 50 µМ для метана и диоксида углерода, соответственно. Эта особенность обусловлена мелководностью восточной части шельфа АЗРФ, где глубины не превышают 100 м. Значения содержания метана и диоксида углерода в придонном слое, используемые для построения корреляционных взаимосвязей, приведены в приложении К таблице К1.

### 3.4.2. Установление взаимосвязей между молекулярным составом РОВ и концентрацией высвобожденных парниковых газов

Построения корреляционных взаимосвязей между молекулярным составом РОВ трех исследуемых регионов и эмиссией парниковых газов выполнено согласно подходу, предложенному в работе Келлерман и соавт. [181]. Составлены корреляционные матрицы, включающих содержание парниковых газов и набор общих молекулярных формул, обнаруженных во всех молекулярных составах образцов РОВ в пределах каждого региона исследования. Количество общих молекулярных формул отображено в виде диаграммы ван Кревелена на рисунке 3.41.

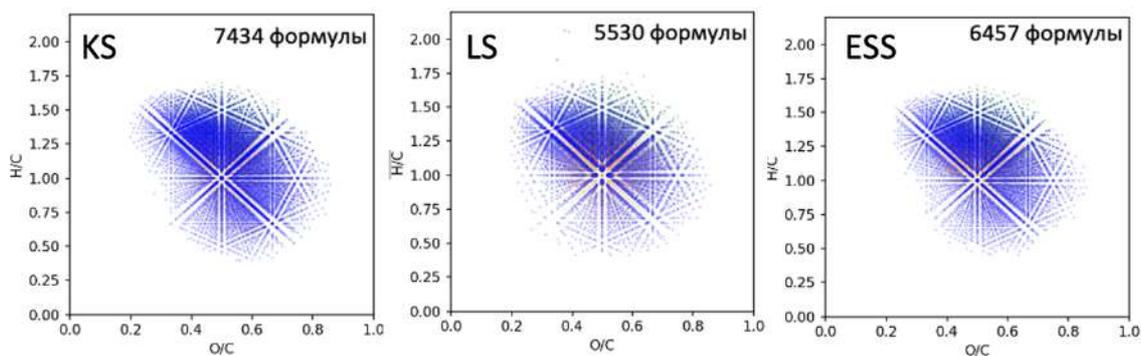


Рисунок 3.41. Диаграммы ван Кревелена с общими формулами, полученными для придонных образцов РОВ трех регионов исследования.

После нанесения молекулярных формул на диаграмму ван Кревелена, было произведено разбиение молекулярного пространства на 20 ячеек, для каждой из которых была подсчитана плотность заселенности. Теснота корреляции между молекулярным составом РОВ и эмиссией парниковых газов оценивалась с помощью расчета коэффициента корреляции Спирмена между плотностью заселенности ячеек диаграммы и содержанием  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в пробах воды. В случае с придонной выборкой образцов РОВ значимыми считались взаимосвязи молекулярного состава РОВ и эмиссии метана, характеризовавшиеся коэффициентом корреляции  $r > 0,57$  при уровне значимости  $(p) < 0,05$ . Полученные корреляционные взаимосвязи между плотностями заселенности диаграммы ван Кревелена и эмиссией парниковых газов представлены на рисунке 3.42.

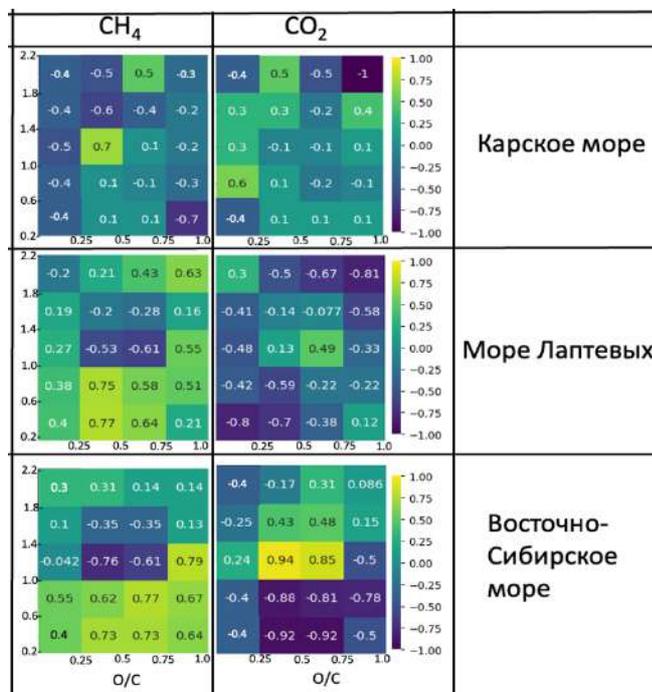


Рисунок 3.42. Корреляционные взаимосвязи между плотностью заселенности диаграммы ван Кревелена и интенсивностью эмиссии метана и диоксида углерода для трех регионов исследования. Цветовая шкала отражает тесноту корреляционной взаимосвязи.

Для исследуемых регионов морей Восточной Арктики (Лаптевых и Восточно-Сибирского) получены тесные положительные корреляции (коэффициент корреляции  $r > 0,46$ ) эмиссии метана и плотности заселенности ячеек 6, 7, 11, 12, 17 и 18, соответствующих областям конденсированных ( $H/C < 1$ ) и высокоокисленных ( $O/C > 0,5$ ) Ячейки диаграммы ван Кревелена с низкими значениями  $H/C$  (6 и 11) и низкой плотностью заселенности маловероятно вносят вклад в корреляционные взаимосвязи молекулярного состава РОВ с эмиссией метана. Скорее, их присутствие обусловлено присутствием молекулярных формул в ячейках 7 и 12. Тесная положительная взаимосвязь была получена между эмиссией диоксида углерода и плотностями заселенности диаграммы ван Кревелена Восточно-Сибирского моря (ячейки 8 и 13), соответствующим восстановленным ( $H/C > 1$ ) и слабоокисленным ( $O/C < 0,5$ ) соединениям лигниноподобной природы. Для образцов РОВ Карского моря не было получено молекулярных взаимосвязей с парниковыми газами в связи с сильно редуцированной выборкой.

Полученные корреляционные взаимосвязи «плотность заселенности диаграммы ван Кревелена - эмиссия парниковых газов» показывает взаимосвязь с большими популяциями молекул сходного хемотипа, но не дает представления о корреляциях с индивидуальными молекулярными формулами в составе РОВ. Для установления взаимосвязи между молекулярным составом РОВ и интенсивностью эмиссии парниковых газов был сформирован блок данных, состоящий из набора нормированных интенсивностей общих стехиометрических формул, найденных в составе РОВ трех исследуемых регионов, и интенсивностью эмиссии метана и диоксида углерода в указанных морях.

Коэффициент корреляции Спирмена был рассчитан между нормированными интенсивностями общих молекулярных формул выбранных регионов исследования и соответствующими содержаниями  $CH_4$  и  $CO_2$ . Результаты установления взаимосвязей между эмиссией парниковых газов и молекулярными формулами препаратов РОВ по трем изучаемым регионам при использовании двух сформированных выборок представлены на рисунке 3.43. Значимые корреляций между содержанием общих формул и эмиссией газов обозначались на диаграмме ван Кревелена красным (для положительных значений) или синим (для отрицательных значений) цветами.

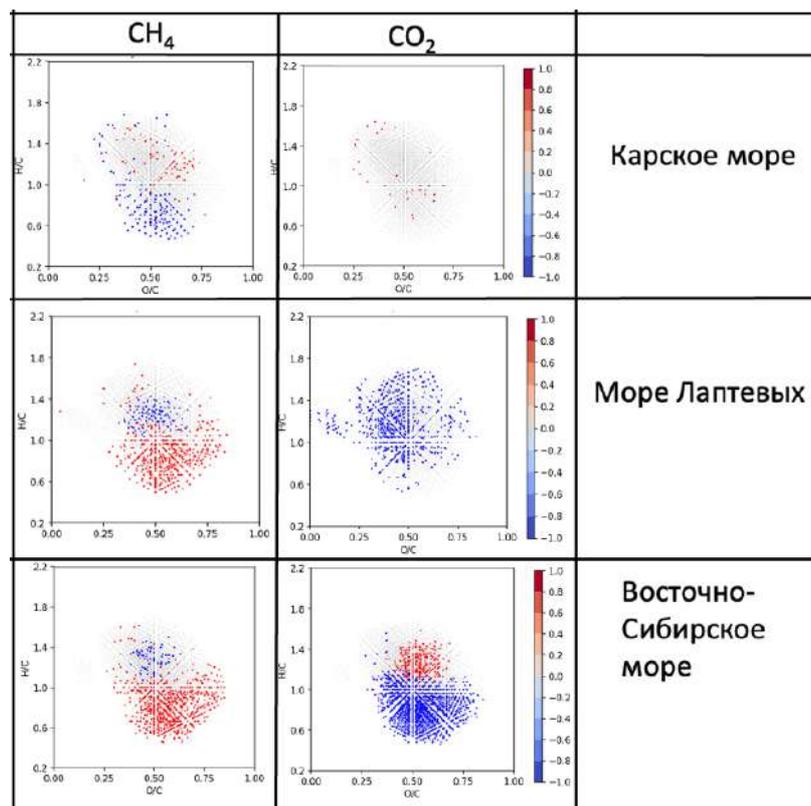


Рисунок 3.43. Корреляционная взаимосвязь между интенсивностью пиков общих молекулярных формул РОВ (приведены в виде диаграммы Ван Кревелена) и эмиссии парниковых газов (метана и диоксида углерода), разделенных по регионам исследования. Уровень корреляционной взаимосвязи показан цветовой шкалой.

Построение взаимосвязей между молекулярными формулами РОВ и эмиссией парниковых газов для обеих выборок подтвердило результаты корреляционных взаимосвязей с плотностями заселенности диаграммы ван Кревелена. Для придонной выборки образцов РОВ из шельфовых зон морей Лаптевых и Восточно-Сибирского были выявлены сильные положительные взаимосвязи с интенсивностью сильноокисленных соединений, относящихся к хемотипу "гидролизуемые танины", что, вероятно, связано с возрастанием вклад термогенного, и возможно абиогенного метана, которые ассоциируются с дестабилизацией гидратов и разгрузкой глубинного геологического флюида. Также обнаружена тесная положительная взаимосвязь между интенсивностью молекулярных формул из придонной выборки Восточно-Сибирского моря, соответствующих восстановленным алифатическим соединениям лигниноподобной природы, и эмиссией диоксида углерода.

\*\*\*

Впервые установлены корреляционные взаимосвязи между эмиссией парниковых газов (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) и молекулярной архитектурой РОВ в ключевых регионах Арктического шельфа Сибири (Карское, Лаптевых, Восточно-Сибирское моря). Установлены тесные положительные корреляции: эмиссии метана (CH<sub>4</sub>) в морях Лаптевых и Восточно-Сибирском с обогащением

высокоокисленными ( $O/C > 0.5$ ) конденсированными гидролизуемыми таннинами ( $H/C < 1$ ), что, вероятно, указывает на возрастанием вклад термогенного метана, которые ассоциируются с дестабилизацией гидратов и разгрузкой глубинного геологического флюида; эмиссии диоксида углерода ( $CO_2$ ) в Восточно-Сибирском море с накоплением слабоокисленных ( $O/C < 0.5$ ) лигниноподобных структур ( $H/C > 1$ ). Данные взаимосвязи верифицированы с применением двух независимых методов интерпретации молекулярного состава: анализа плотностей заселенности диаграммы ван Кревелена и нормированных молекулярных формул. Работа предоставила первые молекулярные индикаторы вклада специфических пулов РОВ в эмиссию ключевых парниковых газов, создав фундамент для прогностических моделей углеродного цикла арктического шельфа в условиях климатических изменений.

### **3.5. Разработка методики выделения представительных образцов РОВ из трех исследованных морей шельфа АЗРФ**

#### **3.5.1. Выбор сорбента для препаративного извлечения РОВ из морских вод близкого по свойствам к Bond Elut PPL**

В связи с ожидаемым ускорением деградации отложений многолетнемерзлых пород существует необходимость в препаративном выделении образцов РОВ, которые могли бы быть использованными в качестве молекулярного ориентира в ближайшие годы, поскольку интенсивность поступления и качественный состав ОБ могут измениться. Для разработки методики выделения препаративных (граммовых) количеств образцов РОВ, используемых в дальнейшем в качестве представительных для регионов исследования, проведен лабораторный эксперимент по сравнению эффективности и молекулярной селективности двух сорбентов Bond Elut PPL и Bondesil PPL по отношению к выделению РОВ из природных вод. Упакованный сорбент Bond Elut PPL является широко применимым для выделения РОВ из природных вод методом ТФЭ. Однако максимальная масса сорбента, предоставляемая производителем Agilent Technologies, составляет 5 г, что ограничивает выделение РОВ 0,3 г образца, что является недостаточным для последующего молекулярного мониторинга. Помимо упакованного сорбента Bond Elut PPL, Agilent Technologies также предоставляет насыпной сорбент Bondesil PPL, использование которого позволяет оптимизировать и масштабировать процесс выделения РОВ под исследовательские задачи. Указанные сорбенты характеризуются общностью химического строения представляют собой модифицированный сополимер дивинилбезнола и полистирола.

На рисунке 3.44 представлена зависимость сорбционной эффективности для сорбентов Bond Elut PPL и Bondesil PPL от объема пропущенного через картриджи раствора ФК. Максимальные показатели эффективности сорбции были получены после пропускания первых 500 мл раствора ФК и составили  $75,4 \pm 2,2\%$  и  $58,3 \pm 3,4\%$ , для Bond Elut PPL и Bondesil PPL, соответственно.

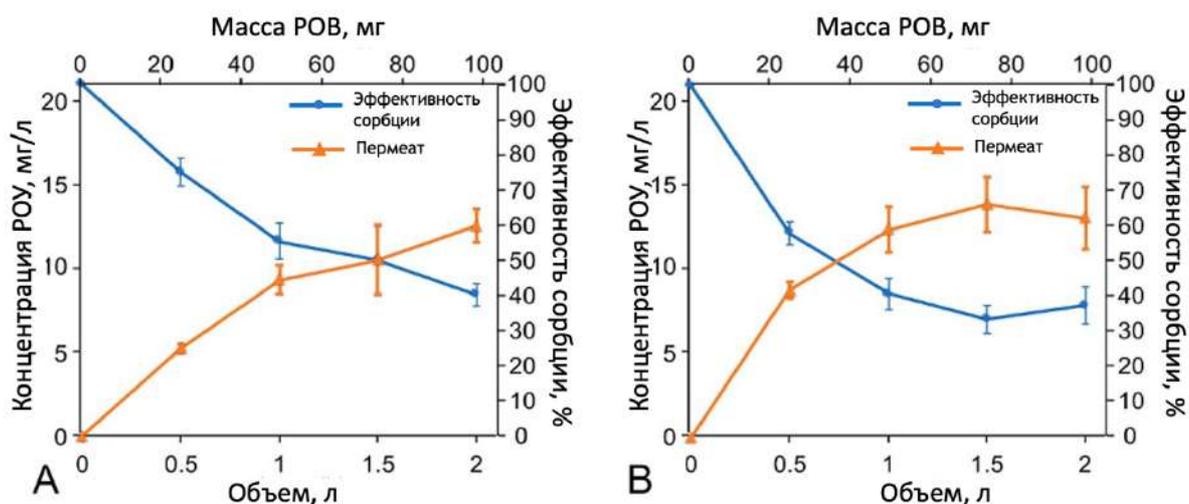


Рисунок 3.44. График зависимости сорбционной эффективности и концентрации РОУ в растворе пермеата от объема пропущенного раствора ФК (А) для упакованного сорбента Bond Elut PPL ( $n=3$ ), (В) для насыпного сорбента Bondesil PPL ( $n=3$ ).

После пропускания 1 л раствора ФК эффективность сорбции снизилась до 55% для Bond Elut PPL и до  $40,0 \pm 2,5\%$  для Bondesil PPL. При дальнейшей обработке эффективность сорбции для Bondesil PPL оставалась на уровне  $38,3 \pm 5,3\%$ , тогда как для Bond Elut PPL снизилась до  $40,3 \pm 2,2\%$ . Таким образом, для последней точки эксперимента было показано, что при соотношении содержания РОУ к массе сорбента равному 1:10, эффективность сорбции для Bond Elut PPL и Bondesil PPL характеризуется равными величинами. Полученные значения эффективности сорбции согласуются с результатами работ [102,103] по изучению сорбционных характеристик сорбентов Bond Elut PPL и Bondesil PPL при варьировании значений нагрузки на сорбент и скорости потока. В работе Воликова и соавт. [103] показано, что при загрузке сорбента более 4% его объема происходит вытеснение молекул с меньшей молекулярной массой молекулами с большей массой, что приводит к резкому снижению сорбционной эффективности на сорбентах PPL. Свенсон и соавт. [201] установили, что эффективность сорбции на Bond Elut PPL зависит от молекулярного состава РОВ и варьирует в пределах 30-60%.

Экстракцию ФК с гидрофобных картриджей производили метанолом, после чего высушивали образцы ФК на роторном испарителе и лиофильной сушке до получения сухих экстрактов. Эффективность экстракции для сорбентов Bond Elut PPL и Bondesil PPL составила 50% и 46% соответственно. Низкая эффективность экстракции объясняется необратимой сорбцией на сорбентах. Сравнение эффективности сорбции и экстракции показало, что при низкой нагрузке упакованный сорбент Bond Elut PPL имеет более высокую эффективность сорбции, чем насыпной сорбент Bondesil PPL. При высокой нагрузке эффективность сорбции и экстракции для обоих сорбентов становится сопоставимой. Полученные результаты использованы в статье [99] и [103].

### 3.5.2. Сравнение молекулярной селективности сорбентов по отношению к выделению ФК

Важным аспектом подтверждения взаимозаменяемости сорбентов Bond Elut PPL и Bondesil PPL в отношении выделения РОВ из природных вод является сравнение молекулярных характеристик полученных экстрактов, а также молекулярной селективности сорбентов по отношению к выделению сложных ОВ гетерогенного состава. Молекулярная селективность сорбентов ранее уже была показана в работах [101,102] для сорбентов Bond Elut PPL, Bond Elut C18, XAD-8 и др. В диссертационной работе молекулярный состав образцов ФК, выделенных при экстракции с обоих сорбентов, были исследованы методом МС-ИЦР ПФ. К полученным масс-спектрам исследованных образцов были приписаны молекулярные формулы, результаты представлены на диаграмме ван Кревелена в координатах соотношений Н/С и О/С (рисунок 3.45).

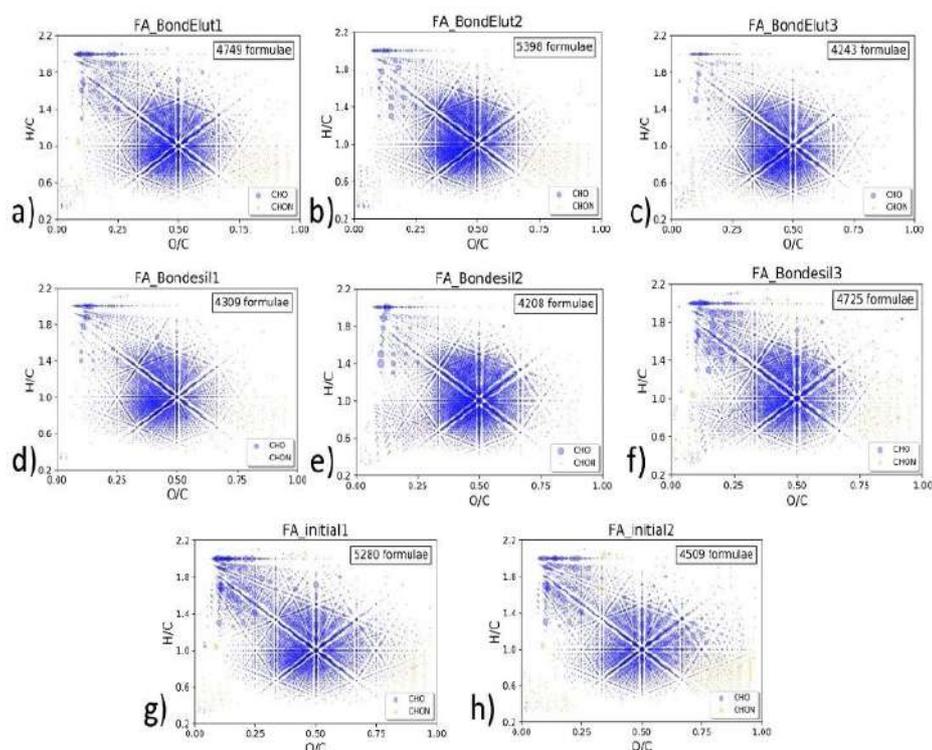


Рисунок 3.45. Диаграммы ван Кревелена (а–с) для трех экстрактов сорбента Bond Elut PPL (FA\_BE), (d–f) для трех экстрактов сорбента Bondesil PPL (FA\_BS), (g,h) для двух исходных образцов ФК (FA). Размер точки соответствует интенсивности пика в списке масс. Формулы CHO выделены синим цветом, CHON — желтым. Количество приписанных формул для образца отображено в правом верхнем углу.

Полученные молекулярные характеристики экстрактов ФК были также сопоставлены с композиционным пространством исходного препарата. Полученные экстракты и исходные ФК характеризуются близкими распределениями на диаграмме ван Кревелена  $0.5 < H/C < 1.5$  и  $0.3 < O/C < 0.7$ . Молекулярные характеристики для экстрактов ФК и исходного препарата представлены в таблице 3.12. Все три набора образцов имели схожее количество молекулярных

формул:  $4797 \pm 472$  для экстрактов Bond Elut PPL,  $4396 \pm 223$  для Bondesil PPL и  $4895 \pm 386$  для исходного образца ФК. Доля СНО-формул составляла 95% и выше, остальные формулы были азотсодержащими. Экстракты Bondesil PPL имели меньшие молекулярные массы ( $540 \pm 16$ ) по сравнению с исходным образцом ФК ( $567 \pm 7$ ) и Bond Elut PPL ( $583 \pm 19$ ). Средние значения эквивалента двойных связей (DBE) были выше для Bond Elut PPL ( $14,1 \pm 0,1$ ) по сравнению с Bondesil PPL ( $12,6 \pm 0,3$ ) и исходным ФК (12,3).

Таблица 3.12. Молекулярные характеристики экстрактов с картриджей Bond Elut PPL и Bondesil PPL, а также исходного препарата ФК. Нижний индекс “n” указывает на усредненные значения.

	FA_ BE1	FA_ BE2	FA_ BE3	FA_ BS1	FA_ BS2	FA_ BS3	FA1	FA2
Общее количество формул	4749	5398	4243	4308	4178	4702	5280	4509
Количество формул СНО	4526	5217	4178	4231	4149	4475	5091	4150
Количество формул СНОН	223	181	65	77	29	227	189	359
СНО, %	95	97	98	98	99	95	96	92
СНОН, %	5	3	2	2	1	5	4	8
$M_n$ *, Da	570	609	569	548	518	554	574	560
DBE <sub>n</sub>	13,0	15,0	14,5	13,1	12,6	12,4	12,3	12,3
(H/C) <sub>n</sub>	1,12	1,07	1,03	1,09	1,08	1,16	1,17	1,14
(O/C) <sub>n</sub>	0,42	0,42	0,41	0,41	0,41	0,39	0,42	0,44

Исходный препарат ФК имел самые высокие атомные соотношения Н/С (1,14–1,17), тогда как экстракты сорбентов показали более низкие значения: 1,03–1,12 для Bond Elut PPL и 1,08–1,16 для Bondesil PPL. Это указывает на более насыщенный и алифатический характер исходного ФК, в отличие от экстрактов, которые были более ненасыщенными. Результаты объясняются молекулярной селективностью сорбентов к ароматическим соединениям в сравнении с более насыщенными компонентами, содержащими гидрофильные компоненты.

Для оценки молекулярной идентичности экстрактов был рассчитан индекс Жаккара (J-индекс) для каждой пары масс-спектров (рисунок 3.46). Результаты показали, что значения J-индекса для экстрактов Bond Elut PPL варьировали от 0,59 до 0,61, для Bondesil PPL — от 0,56 до 0,67, а для исходного образца ФК составили 0,64. Значения J-индекса между экстрактами обоих сорбентов и исходным ФК находились в диапазоне от 0,48 до 0,66, что ниже значений

внутри групп сорбентов. Это указывает на то, что использование картриджей Bond Elut PPL и Bondesil PPL приводит к выделению экстрактов, характеризующихся молекулярным подобием.

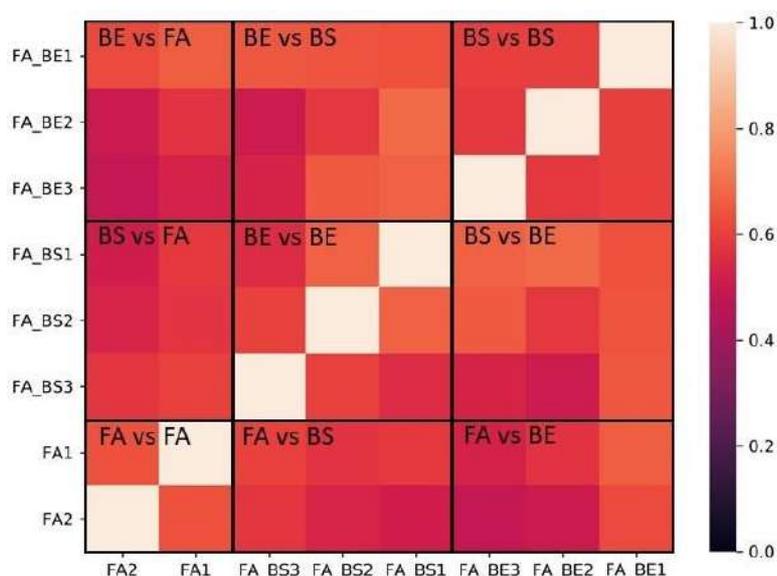


Рисунок 3.46. Тепловая карта из значений J-индекса, рассчитанных для каждой пары образцов, использованных в данном исследовании. Диаграмма разделена на блоки, соответствующие количеству образцов в каждом наборе.

Для всех исследованных пар образцов индекс подобия не превышал 0,69, что означает, что образцы экстрактов ФК имели не более 69% совпадающих молекулярных формул. Это согласуется с данными работы Мошера и соавт. [202], где индекс подобия для экстрактов РОВ с сорбентом Bond Elut PPL варьировал в пределах 0,7-0,8. В межлабораторном исследовании шести образцов ГК с использованием пяти разных масс-спектрометров максимальный индекс подобия составил 0,57 [191].

Для оценки подобия молекулярных характеристик образцов ФК, выделенных с двух исследуемых сорбентов, диаграммы ван Кревелена экстрактов ФК и исходного образца ФК были разбиты на 20 ячеек, в каждой из которых подсчитывалась плотность заселенности согласно подходу, предложенному Перминовой [121]. Молекулярное подобие между выборками оценивалось на основе коэффициента корреляции ( $R^2$ ) между плотностями заселенности ячеек (рисунок 3.47).

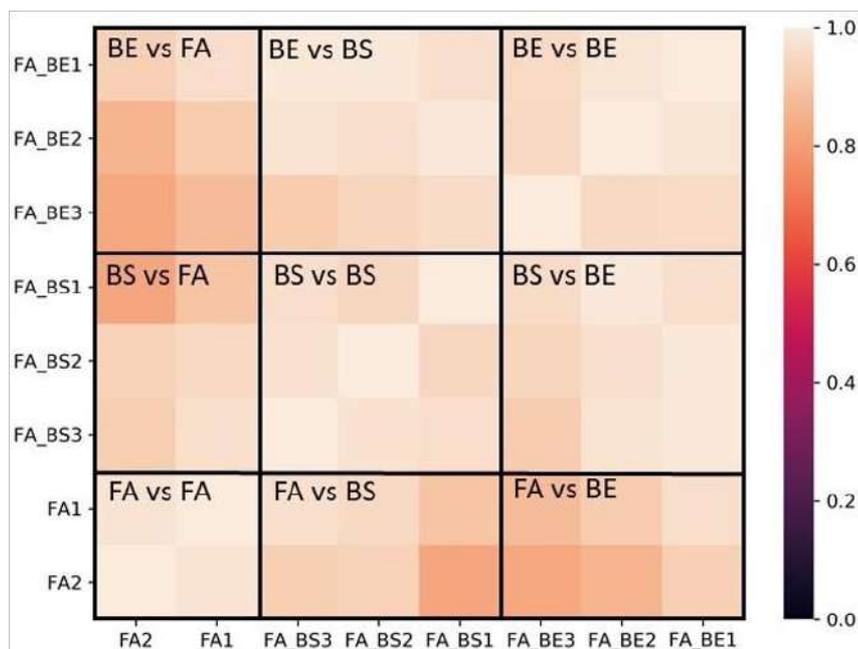


Рисунок 3.47. Тепловая карта значений корреляций между ячейками ( $R^2$ ), рассчитанная для каждой пары образцов, использованных в данном исследовании. Диаграмма разделена на блоки, соответствующие количеству образцов в каждом наборе.

Значения коэффициента корреляции ( $R^2$ ), близкие к 1, демонстрируют большее сходство между выборками по сравнению с J-индексом. Сравнение коэффициентов корреляции внутри выборок образцов FA\_BE, FA\_BS и FA, а также попарное сравнение образцов между наборами FA\_BS и FA\_BE подтвердило выводы, полученные на основе J-индекса. Молекулярное подобие экстрактов двух сорбентов было сопоставимо с подобием внутри одного набора фракций. Экстракты сорбентов Bond Elut PPL и Bondesil PPL показали снижение индекса подобия при сравнении с исходным образцом ФК ( $R^2$  от 0,82 до 0,97). Для наглядной демонстрации сходства плотности заселенности среди трех образцов были построены столбчатые диаграммы, показывающие средние значения и стандартные отклонения для каждой из 20 ячеек диаграммы ван Кревелена (рисунок 3.48).

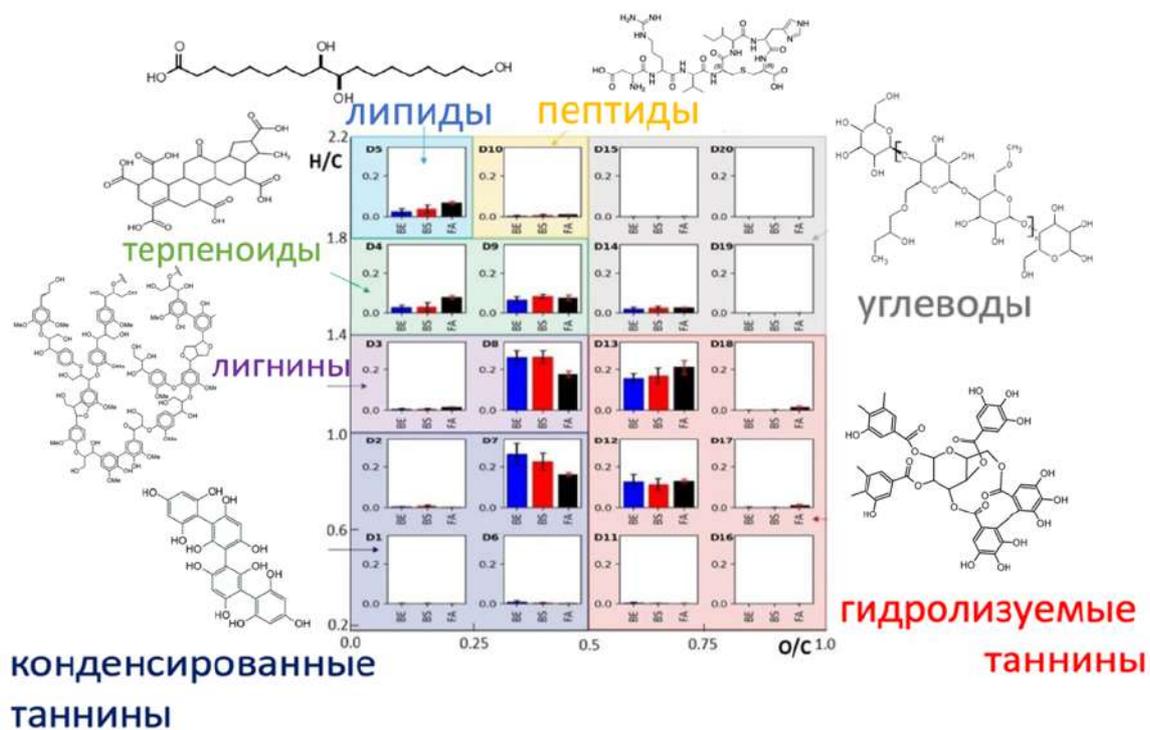


Рисунок 3.48. Диаграмма ван Кревелена и столбчатые графики, отражающие средние значения и стандартные отклонения плотности заселенности 20 ячеек (D1–D20) для трех исследованных образцов: набора FA\_VE (синий), набора FA\_BS (красный) и исходного образца ФК (черный).

По данным диаграмм плотности заселенности ячеек видно, что экстракты сорбентов Bond Elut PPL и Bondesil PPL имеют схожее молекулярное распределение. Значительные различия наблюдаются между экстрактами и исходным образцом ФК. Экстракты сорбентов характеризуются меньшим вкладом окисленных гидролизуемых таннинов (ячейки D13, D17–D18) и алифатических соединений (липидов и терпеноидов, ячейки D4 и D5), а также большей долей конденсированных таннинов и лигниноподобных компонентов (ячейки D7–D8).

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что молекулярный состав экстрактов, полученных при использовании двух различных сорбентов PPL - Bond Elut PPL и Bondesil PPL, является идентичным. Оба набора экстрактов значительно отличаются от исходного состава ФК. Для подтверждения этих выводов в отношении состава структурных групп были проведены ЯМР-исследования на том же наборе образцов.

### 3.5.3. Сравнение структурно-групповых характеристик экстрактов, полученных с сорбентов Bondesil PPL и Bond Elut PPL

Для определения структурно-группового состава экстрактов ФК, полученных элюированием с сорбентов Bondesil PPL и Bond Elut PPL, а также исходного образца ФК был проведен анализ с использованием ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ . Распределение атомов водорода и углерода в основных структурных фрагментах было определено путем интегрирования соответствующих областей спектра. Присвоение спектральных областей было выполнено в

соответствии с принятой методикой, предложенной Херткорном и соавт. [156] . Полученные данные представлены на рисунке 3.49.

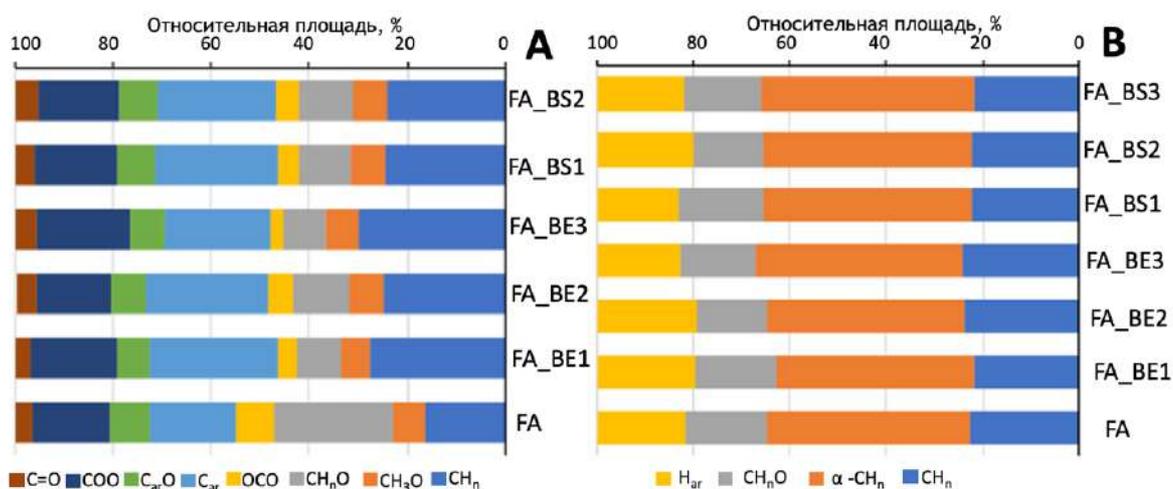


Рисунок 3.49. Распределение интегральных интенсивностей  $^{13}\text{C}$  (А) и  $^1\text{H}$  (В) в указанных химических средах (показано в нижнем ряду рисунка) в исходном FA и экстрактах FA\_BE и FA\_BS.

На рисунке 3.49 А представлены распределение интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  для исходного образца ФК и пяти экстрактов с сорбентов. Данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  указывают на значительное сходство между экстрактами ФК, полученными с сорбентов Bond Elut PPL и Bondesil PPL. Однако, есть заметные различия между исходным образцом ФК и экстрактами в содержании незамещенных алифатических структур ( $\text{CH}_n$ , 0 – 49 ppm), углерода метокси-групп ( $\text{CH}_n\text{O}$ , 49-89 ppm) и незамещенного ароматического углерода ( $\text{C}_{ar}$ , 112-147 ppm).

По сравнению с исходным препаратом ФК, в экстрактах, полученных с использованием сорбентов, наблюдается более высокое содержание алифатических ненасыщенных структур -  $28,3 \pm 0,1\%$  и  $27,5 \pm 2,6\%$  для экстрактов, полученных с картриджей Bondesil PPL и Bond Elut PPL соответственно, в то время как для исходного препарата ФК наблюдалось снижение содержания углерода в составе  $\text{CH}_n$  —  $16,3\%$ . Содержание  $\text{C}_{ar}$  (111-144 ppm), отражающее углерод в составе ароматических структур, было выше для экстрактов ФК, полученных с картриджей Bondesil PPL и Bond Elut PPL по сравнению с исходным препаратом FA ( $24,4 \pm 3,0\%$  и  $23,0 \pm 2,4\%$  против  $17,4\%$ ). Это говорит о более высокой селективности используемых сорбентов к ароматическим соединениям. Исходный ФК содержит больше гидрофильного углерода углеводных структур, тогда как экстракты обогащены гидрофобными структурами, такими как незамещенные алифатические и ароматические группы. Эти тенденции, выявленные методом ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$ , хорошо согласуются с результатами МС-ИЦР ПФ для тех же образцов и подтверждаются предыдущими исследованиями структурно-группового состава ФК [156,203].

Спектры ПМР были получены в  $\text{D}_2\text{O}$  и показали распределение необменных протонов в образцах, использованных в данном исследовании (рисунок 3.51 В). Результаты ПМР

спектроскопии показываю сходство структурно-группового состава фракций ТФЭ как между собой, так и с исходным образцом ФК. Все спектры характеризуются выраженной интенсивностью  $\alpha$ -СН<sub>n</sub> области (1,6–3,1 ppm). Присутствие менее замещенных ароматических компонентов и обилие углеводов является характерной структурной особенностью ФК, согласно предыдущим исследованиям ЯМР <sup>1</sup>H [204,205]. Анализ распределения необменных протонов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H оказался менее информативным для характеристики структурно-группового состава специфических структурных особенностей исходного ГА и экстрактов. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H не выявили характерных различий между образцами, которые были обнаружены по данным ЯМР <sup>13</sup>C.

\*\*\*

Впервые экспериментально доказана принципиальная взаимозаменяемость упакованного (Bond Elut PPL) и насыпного (Bondesil PPL) сорбентов для селективной экстракции РОВ. Анализ данных о молекулярном составе выделенных фракций выявил статистически значимое сходство экстрактов: согласованное снижение соотношения Н/С (1.07–1.10 против  $1.14 \pm 0.02$  у исходного ФК), свидетельствующее об обогащении ароматическими структурами; идентичное перераспределение хемотипов (повышенная доля конденсированных таннинов ( $0.2 < \text{H/C} < 1.0$ ,  $\text{O/C} < 0.5$ ) и лигнинов ( $1.0 < \text{H/C} < 1.4$ ,  $\text{O/C} < 0.5$ ) при снижении вклада гидролизуемых таннинов и терпеноидов); высокие значения коэффициентов Жаккара и корреляции ( $R^2$ ), подтверждающие близость молекулярных профилей выделенных экстрактов. Данные <sup>13</sup>C ЯМР верифицировали обогащение экстрактов алифатическими (0–49 ppm) и ароматическими фрагментами (112–147 ppm) для обоих сорбентов. Таким образом, результаты обосновывают перспективность использования насыпного Bondesil PPL для масштабирования препаративного выделения репрезентативных фракций РОВ из шельфовых вод АЗРФ.

#### **3.5.4. Сорбционная эффективность сорбентов Bondesil PPL в отношении выделения препаративных количеств РОВ из морских вод**

На сегодняшний день для Арктического региона отсутствуют референсные образцы РОВ, отражающие специфику молекулярного состава РОВ морей шельфа АЗРФ. В связи с этим, в рамках диссертационной работы была поставлена задача о выделении представительных образцов РОВ в препаративных количествах для использования экстрактов в качестве представительных образцов выноса РОВ в шельфовые воды Арктики в осенний период наблюдения за регионом. Для достижения этой цели требовалось выделение граммовых количеств РОВ из больших объемов морской воды (около 1000 л) в связи с низкой концентрацией РОВ, не превышающей 4 мг/л [14].

Препаративное выделение РОВ было осуществлено для трех регионов исследования (рисунок 3.50). Выбранные регионы отбора проб располагались вдоль Сибирского арктического

шельфа в направлении с запада на восток. Суммарные объемы отобранной морской воды с каждой станции составили 500, 700 и 500 л, соответственно для Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря.

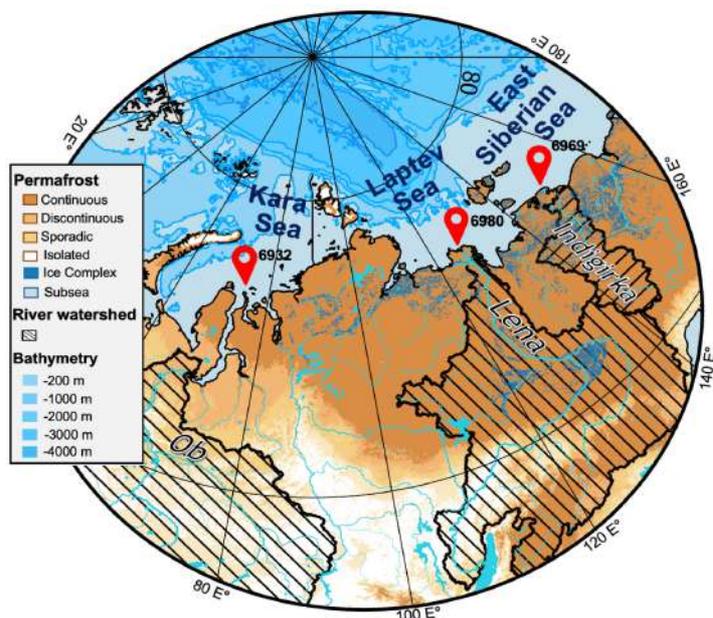


Рисунок 3.50. Арктический шельф Сибири: красными точками обозначены места отбора проб: Ст. 6932, Карское море с влиянием стоков реки Обь; Ст. 6980, море Лаптевых, дельта реки Лена; Ст. 6969, Восточно-Сибирское с выраженной береговой эрозией реки Индигирка. Данные Natural Earth Service были использованы в качестве фоновой карты, зона вечной мерзлоты построена в соответствии [206], океанические глубины в соответствии с [207], водосборные бассейны сибирских рек (заштрихованные области) и отложения едомы были нанесены на карту в соответствии с [208].

Характеристики препаративного выделения образцов РОВ представлены в Таблице 3.13. Эффективность сорбции была максимальной для препаративных образцов РОВ из Карского ( $42 \pm 6\%$ ,  $n = 3$ ) по сравнению с показателями, наблюдавшимися для регионов моря Лаптевых ( $31 \pm 5\%$ ;  $n = 3$ ) и Восточно-Сибирского моря ( $28 \pm 2\%$ ;  $n = 2$ ). Различия в эффективности сорбции могут быть объяснены различием в нагрузке на сорбент. В случае Карского моря нагрузка составила 34 мгОУ/г сорбента, что ниже по сравнению с результатами 41 и 50 мгОУ/г, полученными для моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря соответственно. Другим объяснением является молекулярная селективность сорбента по отношению к компонентам РОВ, что также оказывает влияние на эффективность сорбции [101]. Полученные значения эффективности сорбции РОВ согласуются с литературными показателями для сорбента Bond Elut PPL, применяемого выделения РОВ из морской воды с высокой соленостью [91,201,209].

Таблица 3.13. Характеристики препаративного выделения представительных образцов РОВ для трех исследуемых регионов выноса ОБ: Карского моря (KS), Моря Лаптевых (LS) и Восточно-Сибирского моря (ESS).

Регион	m сорбента, г	Содержание РОУ, мгОУ·л <sup>-1</sup>	Объем, л	m РОВ, г	Нагрузка на сорбент мг ОУ	Эффективность сорбции, %	РОУ: m сорбента
KS	60	4,1	500	1,33	34	42 ± 6	1:30
LS	60	3,5	700	2,07	41	34 ± 5	1:24
ESS	30	3,1	500	1,02	50	28 ± 2	1:20

Элементный состав выборок препаратов РОВ из трех исследуемых районов выносов ОБ в системе река-море представлен в таблице 3.14. Также в таблицу внесены данные элементного состава стандартных образцов, предоставленных международным Гуминовым Обществом (IHSS): нефракционированного препарата РОВ (SRNOM) и фульвокислотной фракции (SRFA), выделенные из озера Суванни, а также РОВ, выделенного из Антарктического озера Пони (PLFA).

Таблица 3.14. Элементный состав экстрактов РОВ, полученных в препаративных количествах для трех регионов исследования Карского моря (KS), Моря Лаптевых (LS) и Восточно-Сибирского моря (ESS), а также стандартных образцов РОВ, предоставленных Международным Гуминовым обществом IHSS.

Образцы РОВ	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	H/C	O/C	C/N
KS (n=3)	52,2±0,2	5,01±0,06	1,56±0,03	0,50±0,10	40,7	1,15±0,02	0,59	39,1±0,6
LS (n=3)	52,7±0,1	5,42±0,08	1,66±0,07	0,81±0,05	39,4	1,23±0,02	0,56	36,6±0,4
ESS	51,5±0,2	5,40±0,06	1,81±0,11	0,97±0,15	40,3	1,26±0,01	0,59	33,2±2,1
SRNOM 2R101N*	50,7	3,97	1,27	1,78	42,3	0,94	0,63	46,5
SRFA 1S101F*	52,44	4,31	0,72	0,44	42,0	0,99	0,60	87,4
PLFA 1R109F*	52,47	5,39	6,51	3,03	32,6	1,23	0,47	9,4

\* Элементный состав для стандартных препаратов РОВ получен с сайта Международного Гуминового общества IHSS.

Образцы РОВ из Карского моря характеризовались наименьшим соотношением H/C (1,15) и содержанием азота (1,56%), по сравнению с образцами РОВ из морей Восточной Арктики, показавшие сходные значения H/C (1,23 и 1,26 соответственно для экстрактов моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря) и более высокое содержание азота, особенно в образце ESS (1,81%).

Соотношение O/C варьировало для экстрактов РОВ Арктических морей в пределах 0,56 - 0,59. Таким образом, образцы РОВ МВА характеризовались более высоким содержанием водорода, азота и серы, по сравнению с образцами из Карского моря.

Сравнение результатов элементного анализа образцов РОВ из морей Арктического шельфа со стандартными IHSS показало, что арктические образцы РОВ имели значительно более высокие значения H/C по сравнению с образцами из реки Суванни, продемонстрировавших значения 0,94 и 0,99 для образцов SRNOM и SRFA соответственно, что указывает на более алифатический характер экстрактов РОВ. Для образца PLFA, выделенного из вод антарктического озера Пони, было показано близкое к экстрактам РОВ соотношение H/C, равное 1,23, что свидетельствует об отсутствии влияния лигниноподобных структур на элементный состав стандартного образца. В то же время, препарат PLFA характеризовался чрезвычайно высоким содержанием азота (6,51%), что значительно превосходит максимальное значение 1,81%, полученное для образца РОВ из Восточно-Сибирского моря.

Таким образом было показано, что все три образца из шельфовых морей Арктики обладают преимущественно алифатическим характером и более высоким содержанием азота и серы по сравнению с референсными образцами реки Суванни, демонстрируя небольшие различия между экстрактом РОВ из Карского моря и двумя близкими по элементному составу образцами из морей Лаптевых и Восточно-Сибирского. Полученные результаты опубликованы в статье [197].

### **3.5.5. Исследование тенденций в структурно-групповом составе образцов РОВ, выделенных в препаративных количествах**

Результаты структурно-группового состава РОВ из арктических морей с использованием данных спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  представлены на рисунке 3.51. Для спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР экстрактов РОВ было показано преобладание алифатических структур, достигающих до 65% от общего количества углерода в спектрах образцов РОВ морей Лаптевых и Восточно-Сибирского. Эти образцы также характеризовались наибольшим вкладом незамещенных алифатических структур ( $\text{CH}_n$ ,  $\delta < 50$  ppm): от 30 до 37% от общего содержания углерода. В экстрактах из Карского моря содержание структур  $\text{CH}_n$  варьировалось от 20 до 27%, а суммарное значение замещенных и незамещенных алифатических структур составляло от 55 до 60%. Экстракты из Карского моря отличались повышенным содержанием ароматического углерода (до 25%), тогда как в образцах из Лаптевых и Восточно-Сибирского морей его доля составляла 15-20%. Содержание карбоксильных групп было схожим для всех наборов образцов, составляя 16-18%.

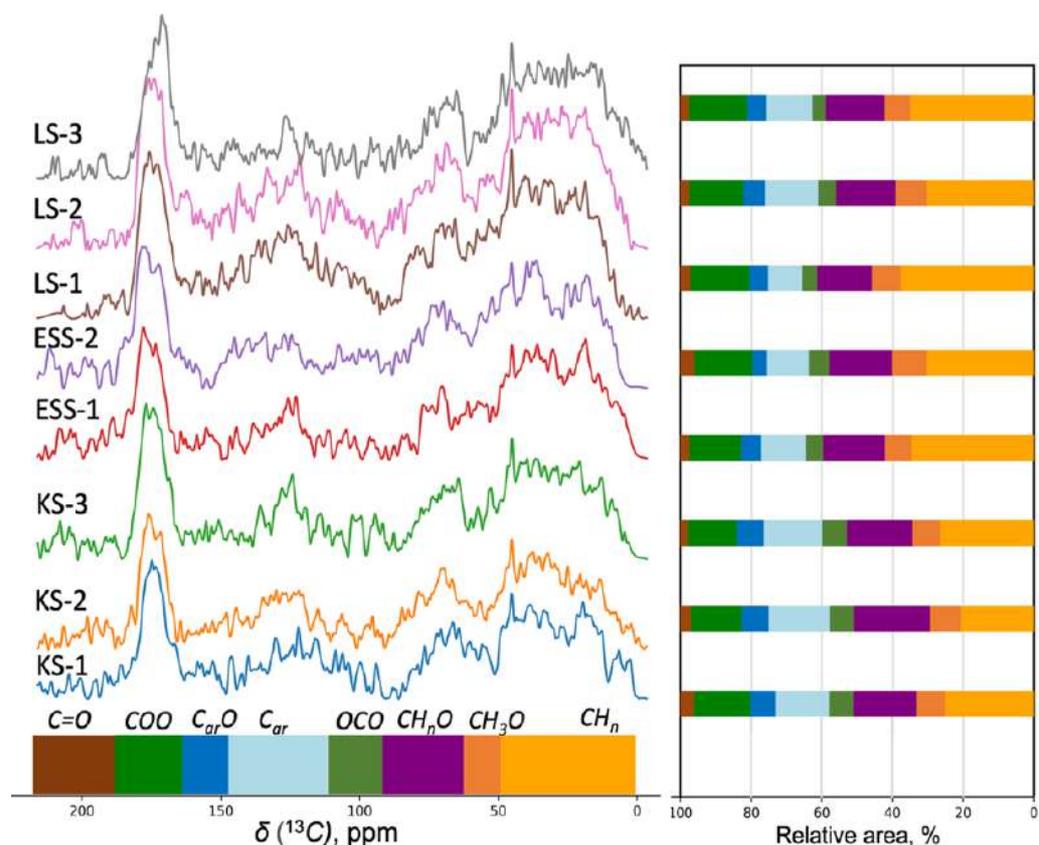


Рисунок 3.51. Распределение интегральных интенсивностей атомов С в определенном химическом окружении (показано в нижнем ряду) в экстрактах РОВ из Карского моря (KS), моря Лаптевых (LS) и Восточно-Сибирского моря (ESS), измеренных методами ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$ .

Наблюдаемое снижение содержания ароматического углерода (112-166 ppm) в образцах морей Лаптевых и Восточно-Сибирского согласуется с относительно низким содержанием лигнина и ГВ в речном стоке, поступающем в шельфовые воды восточной Арктики в осенний период [25]. Распределение интегральных областей в структурно-групповом составе экстрактов РОВ шельфовых морей согласуются с литературными данными, полученными ранее для региона исследования [210,211]. Из литературных источников следует, что алифатические и карбоксильные структуры вносят основной вклад в структурно-групповой состав образцов РОВ, полученных из регионов исследования, находящихся под влияния стоков многолетнемерзлых пород.

Индекс ароматичности [123,127], рассчитанный как отношение ароматического углерода к алифатическому углероду, был наибольшим для Карского моря ( $0,41 \pm 0,02$ ), и существенно ниже для образцов РОВ моря Лаптевых ( $0,29 \pm 0,06$ ) и для образцов РОВ Восточно-Сибирского моря ( $0,27 \pm 0,02$ ). Низкие значения индекса ароматичности свидетельствуют о насыщенном характере экстрактов РОВ в целом и образцов из морей Лаптевых и Восточно-Сибирского в частности, что хорошо согласуется с данными элементного анализа.

При сравнении спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР экстрактов РОВ с литературными данными для стандартных образцов PLFA, SRFA и SRNOM, были выявлены значительные различия в распределении интегральных плотностей в диапазоне алифатических структур ( $\text{CH}_n$  и  $\text{CH}_3\text{O}$ , 0-60 ppm). Образцы из Карского моря, в которых сумма  $\text{CH}_n$  и  $\text{CH}_3\text{O}$  составила 33%, продемонстрировали большее сходство со спектрами SRFA и SRNOM (33% и 27% соответственно). Экстракты из морей Лаптевых и Восточно-Сибирского показали более высокий вклад алифатических структур, достигавший 42% для обоих. В отношении ароматических фрагментов ( $\text{C}_{\text{ar}}+\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$ , 110-165 ppm) наименьшее содержание было в образце PLFA (12%), за ним следовали образцы из морей Лаптевых и Восточно-Сибирского (17%), и далее экстракты из Карского моря, и стандартные образцы SRFA и SRNOM (24%).

Распределение  $^1\text{H}$  ЯМР продемонстрировало аналогичные тенденции, полученные для  $^{13}\text{C}$  ЯМР (рисунок 3.52). Экстракты из морей Лаптевых и Восточно-Сибирского содержали до 35% протонов незамещенных алифатических групп, в то время как значение для экстрактов РОВ из Карского моря не превышало 30%. Вклад  $\text{CH}_n$ -структур, относящихся к незамещенным алифатическим протонам, существенно превышал интенсивность алифатических протонов в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе или ароматическому кольцу ( $\alpha\text{-CH}_n$ ), обычно ассоциируемых с алициклическими молекулами с карбоксильными группами (1,95–2,9 ppm). Для образцов SRFA и SRNOM интенсивность протонов  $\text{CH}_n$  заметно снижалась и становилась сопоставимой с интенсивностью  $\alpha\text{-CH}_n$ . Образец SRNOM, а также три образца из Карского моря (KS), демонстрировали значительное содержание углеводов и пептидов (до 40%), что соответствовало интервалу от 2,9 до 6,5 ppm.

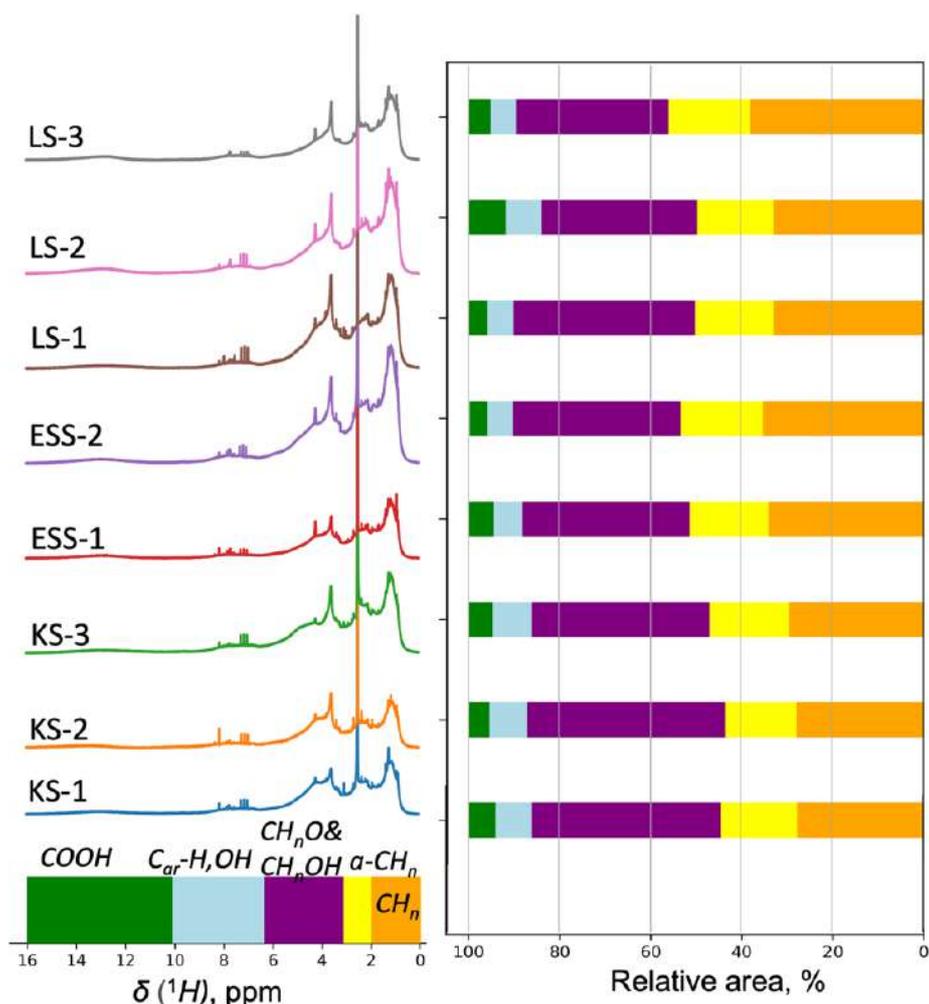


Рисунок 3.52. Распределение интегральных интенсивностей атомов Н в определенном химическом окружении (показано в нижнем ряду) в экстрактах РОВ из Карского моря (KS), моря Лаптевых (LS) и Восточно-Сибирского моря (ESS), измеренных методами ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ .

Индекс гумификации ( $\text{CH}_n / \alpha\text{-CH}_n$ ), который оценивает вклад наименее измененных длинноцепочечных метиленовых структур, был наивысшим для образцов моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря  $2,0 \pm 0,09$  и  $1,9 \pm 0,01$ , соответственно, в то время как для Карского моря значение не превышало  $1,7 \pm 0,06$ , что также подтверждает более алифатический характер образцов Восточно-Сибирского шельфа по сравнению с западной частью Арктики. О столь же высоких значениях показателя  $\text{CH}_n / \alpha\text{-CH}_n$  сообщалось в результатах Перминовой и соав.[161] для образцов РОВ, выделенных в бассейне реки Колыма. В то же время значения индекса гумификации для стандартных образцов SRFA и SRNOM не превышали 1,1, что свидетельствует о высоком вкладе структур  $\alpha\text{-CH}_n$ , выступающих в структурно-групповом составе РОВ в качестве связующего звена между ароматическим кольцом и группой  $\text{COOH}$ , или другими функциональными группами в составе ароматических колец. Высокий вклад алифатических незамещенных структур в состав РОВ Арктических морей отмечен в ряде работ других авторов

[90,212]. Сравнение арктических экстрактов РОВ со стандартами SRFA и SRNOM показало более высокий вклад малофункционализованных алифатических компонентов, что отражает различие в происхождении: образцы из тропической реки Суванни представляют гумифицированное трансформированное ОВ, тогда как арктические РОВ формируются в условиях низких температур, замедляющих разложение ОВ.

Данные спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  согласуются с результатами исследования элементного состава экстрактов и указывают на преобладание более насыщенных структур в образцах РОВ морей Лаптевых и Восточно-Сибирского, по сравнению с образцами РОВ Карского моря. Такая тенденция может быть связана с более высоким вкладом менее трансформированного алифатического РОВ, который образуется в результате непрерывной деградации вечной мерзлоты в шельфовой зоне морей Восточной Арктики, в то время как более окисленный и гумифицированный характер РОВ в Карском море может быть обусловлен стоком реки Обь с сильным влиянием реки Иртыш.

### 3.5.6. Характеристики спектральных свойств образцов РОВ по сравнению с соответствующими образцами морской воды.

Для препаративных образцов РОВ и соответствующих проб морской воды были получены спектры поглощения и флуоресценции, что позволило сопоставить спектральные характеристики интегрального пула морского РОВ и экстрагированных фракций (рисунок 3.53). После нормализации на содержание РОУ максимальное поглощение наблюдалось для проб из Карского моря, с последующим снижением к востоку — в морях Лаптевых и Восточно-Сибирском. Это может быть связано с различиями в молекулярных составах ОВ, поступающих в морские воды, что согласуется с результатами предыдущих исследований спектральных характеристик арктических шельфовых вод [213,214].

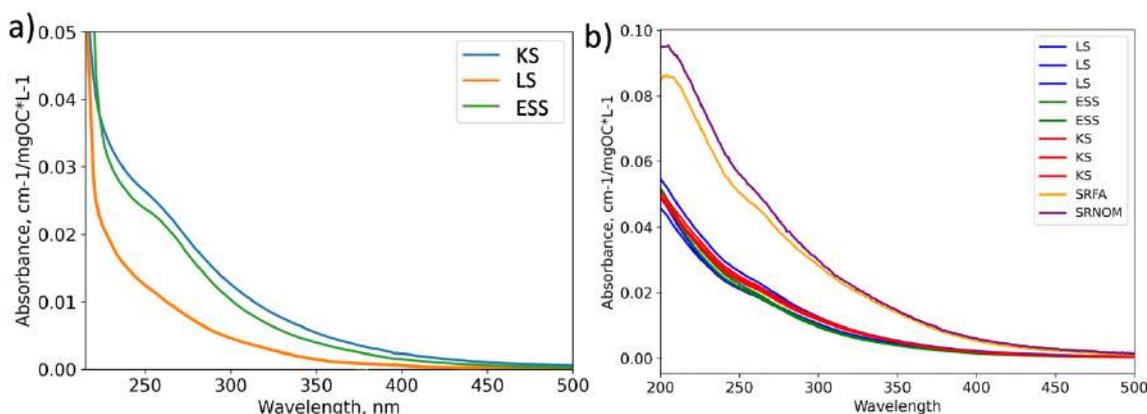


Рисунок 3.53. Спектры поглощения, нормированные на содержание РОУ, полученные в диапазоне 200-500 нм для образцов морской воды (А) и представительных образцов РОВ, вместе со стандартными образцами ОВ реки Суванни: SRFA и SRNOM (В).

В отличие от спектров морской воды, спектры поглощения образцов РОВ имели схожий характер независимо от региона отбора. Образцы РОВ из Карского моря характеризовались несколько более высоким уровнем поглощения, по сравнению с образцами РОВ морей Лаптевых и Восточно-Сибирского. Полученные результаты для экстрактов РОВ могут быть объяснены молекулярной селективностью сорбента к гидрофобным структурным компонентам в составе морского РОВ, что приводит к снижению молекулярной уникальности образцов. Максимальным поглощением характеризовались образцы из реки Суванни, что объясняется высоким вкладом ароматических соединений в молекулярный состав образца.

Для оценивания тенденции различий в спектральных характеристиках между образцами РОВ и пробами морской воды для двух выборок образцов были получены спектры флуоресценции, характеризующиеся наличием интенсивного сигнала ГВ терригенного происхождения ( $\lambda_{ex}=260$  нм,  $\lambda_{em}=470$  нм) (рисунок 3.54).

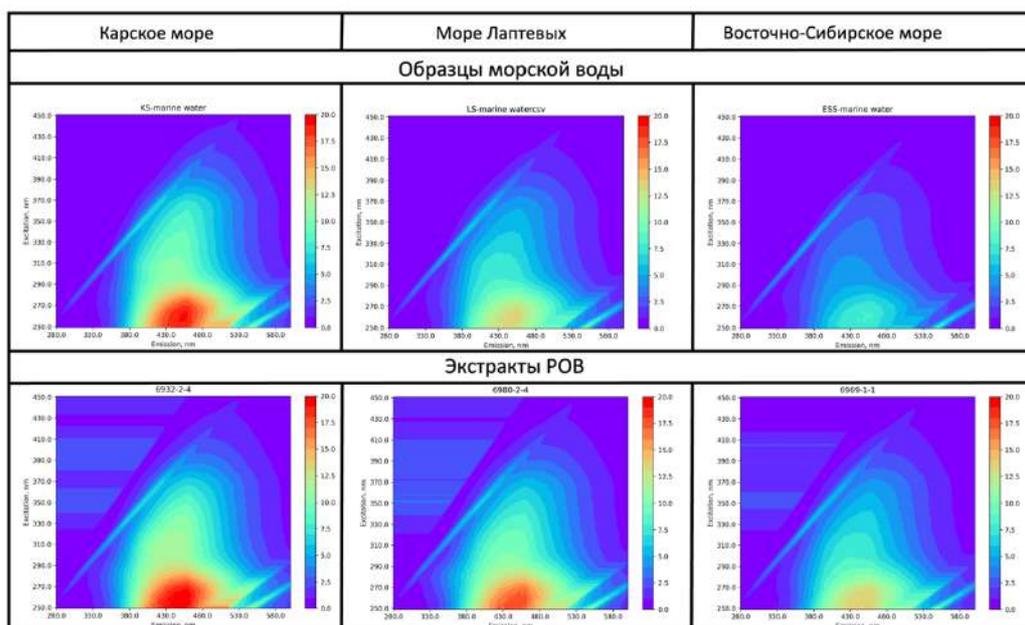


Рисунок 3.54. Типичные матрицы флуоресценции для образцов РОВ морской воды и РОВ представительных образцов, выделенных методом ТФЭ.

На основании полученных спектров поглощения и флуоресценции были рассчитаны основные спектральные дескрипторы для образцов морской воды и образцов РОВ (рисунок 3.55). Значения  $SUVA_{254}$  для представительных препаратов РОВ демонстрировали последовательное снижение от Карского моря ( $2,90 \pm 0,1$  л мг<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup>) к морю Лаптевых ( $2,70 \pm 0,1$ ) и Восточно-Сибирскому морю ( $2,30 \pm 0,1$ ), оставаясь существенно ниже по сравнению со стандартов SRNOM и SRFA (5,42 и 4,80 л мг<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup> соответственно), что указывает на меньшую ароматичность арктического РОВ. [21]. В то же время, значения  $SUVA_{254}$  образцов РОВ были существенно выше значений, полученных для морской воды: Карское море – 2,70, море Лаптевых - 2,30 и Восточно-Сибирское море - 2,10 л мг<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup>, что подтверждает тезис о молекулярной селективности

выделения более гидрофобной и ароматической компоненты в составе РОВ при использовании для выделения сорбентов ТФЭ.

Увеличение параметра  $E_2/E_3$  в образцах РОВ от Карского моря к Восточно-Сибирскому морю наблюдалось как для экстрактов РОВ, так и для морской воды, что указывает на снижение доли сопряженных молекул при движении с запада на восток. Попарное сравнение показателя  $E_2/E_3$  для морской воды и экстрактов РОВ показало значительное снижение параметра для экстрактов, что подтверждает уменьшение доли алифатических компонентов в составе представительных препаратов.

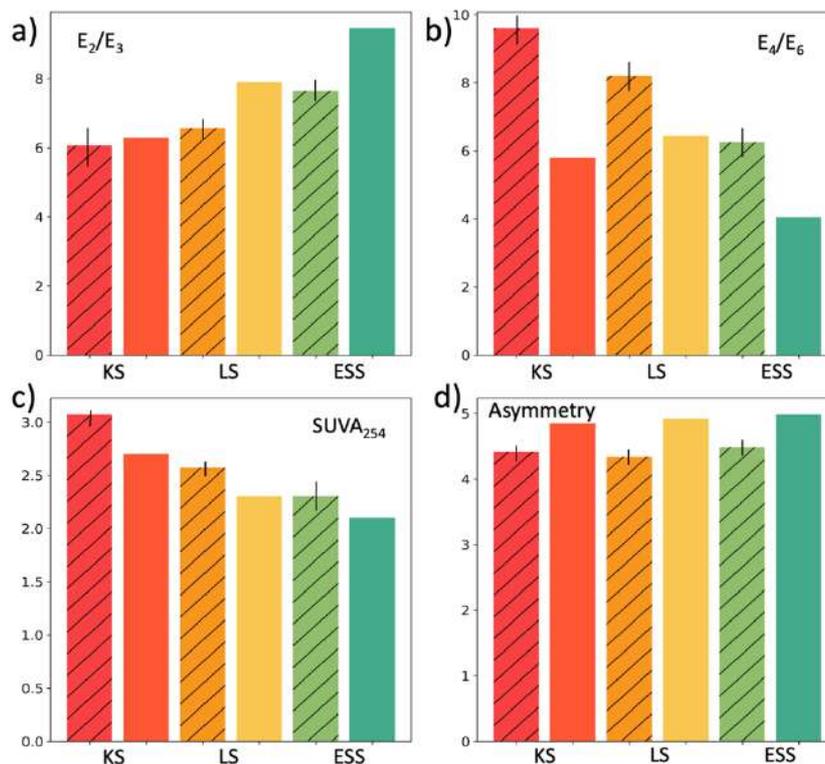


Рисунок 3.55. Сравнение спектральных параметров для образцов РОВ (заштрихованные колонны) из Карского моря ( $n=3$ ), моря Лаптевых ( $n=3$ ) и Восточно-Сибирского моря ( $n=2$ ), и соответствующих образцов морской воды, представляющей интегральный пул РОВ.

Полученный тренд подтверждается при расчете степени гумификации, оцениваемой в следствие расчета спектральных параметров  $E_4/E_6$ . Параметр показывает постепенное снижение в направлении от Карского моря к Восточно-Сибирскому. Это указывает на уменьшение содержания ароматических структур в экстрактах морей Лаптевых и Восточно-Сибирского по сравнению с Карским морем. Полученные тренды согласуются с результатами ЯМР  $^{13}C$ , выявившими аналогичное снижение содержания ароматических структур в экстрактах из МВА.

Значения асимметрии спектра флуоресценции (рисунок 3.55 D) при длине волны возбуждения 350 нм, показали, что образцы морской воды имеют более высокие значения параметра. Это свидетельствует о смещении спектра 1D флуоресценции в синюю область и

указывает на преобладание белковоподобной флуоресценции в образцах морской воды по сравнению с экстрактами РОВ [153,214].

### 3.5.7. Исследование молекулярного состава образцов РОВ, полученных в препаративных количествах, и обоснование их использования в качестве представительных образцов для морей шельфа АЗРФ

Для изучения молекулярных характеристик образцов РОВ трех арктических морей были получены масс-спектры методом МС-ИЦР ПФ в диапазоне  $m/z$  от 150 до 800 и приписаны молекулярные формулы к полученным пикам. Диаграммы ван Кревелена для исследуемых экстрактов, а также для стандартного образца SRFA, представлены на рисунке 3.56. Количество молекулярных формул было максимальным для образцов РОВ из Карского моря: ( $9453 \pm 209$ ,  $n=3$ ), близким для моря Лаптевых ( $6265 \pm 300$ ,  $n=3$ ) и Восточно-Сибирского моря ( $6609 \pm 625$ ,  $n=2$ ). Образец SRFA характеризовался наличием 4797 формул, основной вклад в которые вносили формулы состава CHO (65%), что указывает на более высокую степень трансформации и гумификации образца.

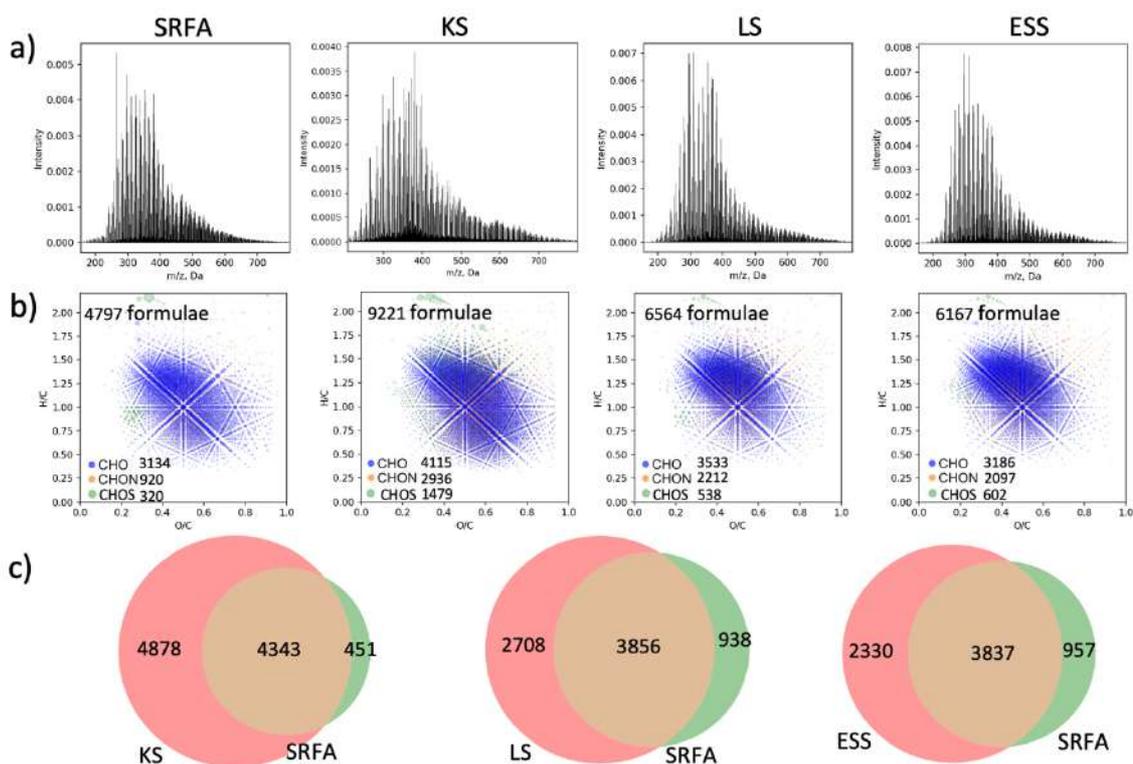


Рисунок 3.56. Результаты исследования молекулярного состава представительных образцов РОВ и стандартного образца SRFA: типичные масс-спектры для образцов (а); типичные диаграммы ван Кревелена (б), диаграммы Венна, отражающее количество общих формул для образцов РОВ и стандартного образца SRFA (с). Формулы CHO выделены синим цветом, формулы CHON – желтым, CHOS – зеленым.

Образцы РОВ из морей Лаптевых и Восточно-Сибирского характеризовались более высоким содержанием молекулярных формул состава CHO:  $54,4 \pm 0,5\%$  и  $51,3 \pm 0,5\%$ , соответственно, по сравнению образцами РОВ из Карского моря  $45,6 \pm 1,1\%$  (таблица 3.15). Количество формул CHON также было выше в образцах восточной части арктического шельфа  $32,7 \pm 0,9\%$  и  $33,5 \pm 0,6\%$ , для морей Лаптевых и Восточно-Сибирского, по сравнению с образцами из Карского моря  $30,7 \pm 0,9\%$ . Большинство молекулярных формул исследуемых образцов находится в области  $1,0 < H/C < 1,5$  и  $0,3 < O/C < 0,7$ , которая характеризуется наличием наиболее устойчивых к разложению структурных компонентов РОВ [32] и формул алициклических молекул, богатых карбоксилатами (CRAM).[3]

Таблица 3.15. Молекулярные характеристики образцов РОВ из арктических морей. Нижний индекс “n” указывает на усредненные значения.

Sample ID	Карском море			Море Лаптевых			В-С море		SRFA
	6932-1-2	6932-2-3	6932-2-4	6980-1-2	6980-2-3	6980-2-4	6969-1-1	6969-1-2	
Number of assigned formulae	9221	9513	9627	5964	6564	6269	7052	6167	4797
CHO	4115	4354	4501	3279	3533	3417	3594	3186	3134
CHON	2936	2898	2896	1933	2212	2008	2333	2097	920
CHOS	1479	1541	1608	507	538	495	613	602	320
CHONS	691	732	625	250	281	351	514	282	423
CHO, %	44,6	45,7	46,7	54,9	53,8	54,5	50,9	51,7	65,3
CHON, %	31,8	30,4	30,1	32,4	33,7	32,0	33,1	34,0	19,2
CHOS, %	16,0	16,2	16,7	8,5	8,2	7,9	8,7	9,8	6,7
CHONS, %	7,5	7,7	6,5	4,2	4,3	5,6	7,3	4,6	8,8
MW <sub>n</sub> *, Da	521	525	523	482	494	481	491	486	485
DBEn	12,8	12,8	12,5	10,3	10,9	10,2	10,9	10,8	12,1
(H/C) <sub>n</sub>	1,05	1,06	1,07	1,22	1,19	1,23	1,17	1,17	1,02
(O/C) <sub>n</sub>	0,52	0,52	0,53	0,45	0,46	0,45	0,47	0,48	0,50

\*Индекс “n” означает средне-численное значение

На основании данных о молекулярных характеристиках экстрактов РОВ (таблица 3.14) было показано, что образцы из Карского моря отличаются большими молекулярными массами  $523 \pm 2$  Da по сравнению с экстрактами РОВ из морей Лаптевых и Восточно-сибирского -  $487 \pm 5$  Da и  $487 \pm 5$  Da, соответственно, высоким содержанием эквивалентов двойных связей DBE 12,7

$\pm 0,2$  и более низким соотношением Н/С ( $1,06 \pm 0,1$ ), по сравнению с образцами РОВ морей Лаптевых ( $DBE=10,5 \pm 0,5$ ,  $H/C=1,2 \pm 0,4$ ) и Восточно-Сибирского ( $DBE=10,9 \pm 0,7$ ,  $H/C=1,2 \pm 0,4$ ). Таким образом, для препаратов РОВ из Карского моря характерен вклад ненасыщенных ароматических структур, что говорит о более трансформированном и гумифицированном характере РОВ. Экстракты РОВ из морей Лаптевых и Восточно-Сибирского характеризовались более высоким содержанием алифатических незамещенных структур и меньшей степенью окисленности ( $1,0 < H/C < 1,7$ ;  $0,25 < O/C < 0,6$ ).

На рисунке 3.57 представлено сравнение распределения молекулярного состава в виде диаграммы ван Кревелена для трех выборок образцов РОВ со стандартным образцом SRFA. Образцы РОВ из морей Лаптевых и Восточно-Сибирского демонстрировали пересечение молекулярных составов в области лигниноподобных ( $1,0 < H/C < 1,4$ ) и алифатических [33] структурных фрагментов и характеризовались значительно более низкой степенью окисленности ( $0,25 < O/C < 0,6$ ), по сравнению с образцами РОВ из Карского моря и SRFA, показавших пересечение молекулярных составов в области ненасыщенных окисленных компонентов - гидролизуемых танинов.

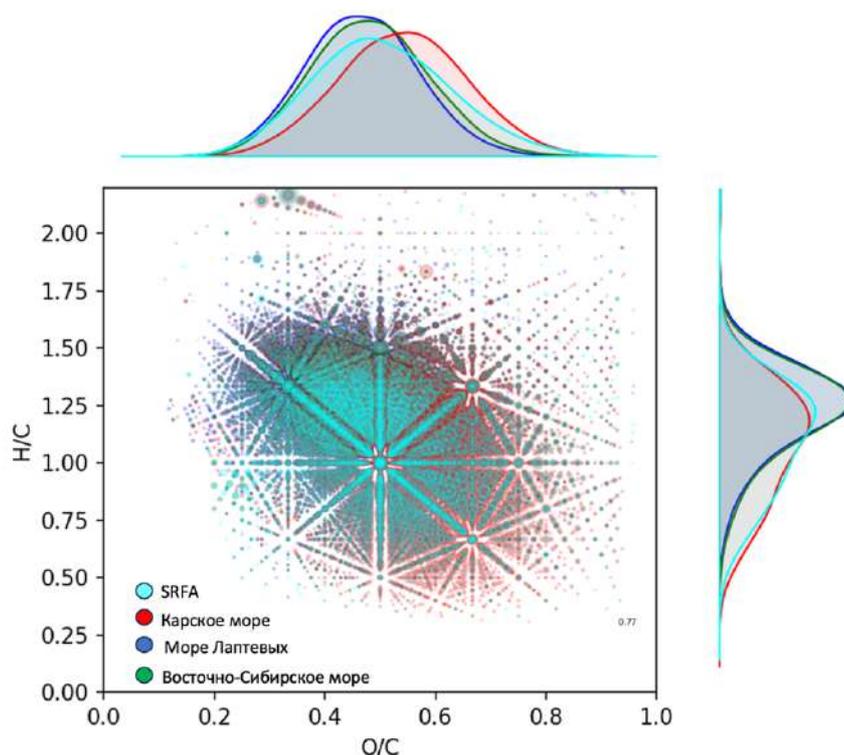


Рисунок 3.57. Сравнение молекулярного состава трех наборов экстрактов РОВ из Карского моря (красный цвет), моря Лаптевых (синий) и Восточно-Сибирского моря (зеленый) со стандартным образцом SRFA (голубой цвет).

Молекулярный состав экстрактов РОВ из Карского моря, западной части арктического шельфа, является более трансформированным и гумифицированным, что обусловлено притоком РОВ из речных систем Оби и Иртыша, содержащих больше ароматических и

окисленных молекулярных структур [34–36]. В то время как молекулярный состав РОВ восточной части арктического шельфа определяется выносами рек Лена, Индигирка и Колыма, характеризующихся высоким содержанием биолабильных и алифатических структур [101,125,215].

Подобие молекулярных составов экстрактов РОВ и образца SRFA оценивалось с помощью вычисления индекса подобия по Танимото (T-score) для каждой пары масс-спектров. Полученные результаты представлены в виде тепловой карты на рисунке 3.58. Значения T-score между тремя экстрактами РОВ и эталонным образцом SRFA варьировались от 0,74 до 0,8, указывая на высокую степень подобия молекулярных составов. Экстракты содержали от 74% до 80% общих молекулярных формул, обнаруженных в образцах РОВ арктического шельфа Сибири и стандартном образце SRFA.

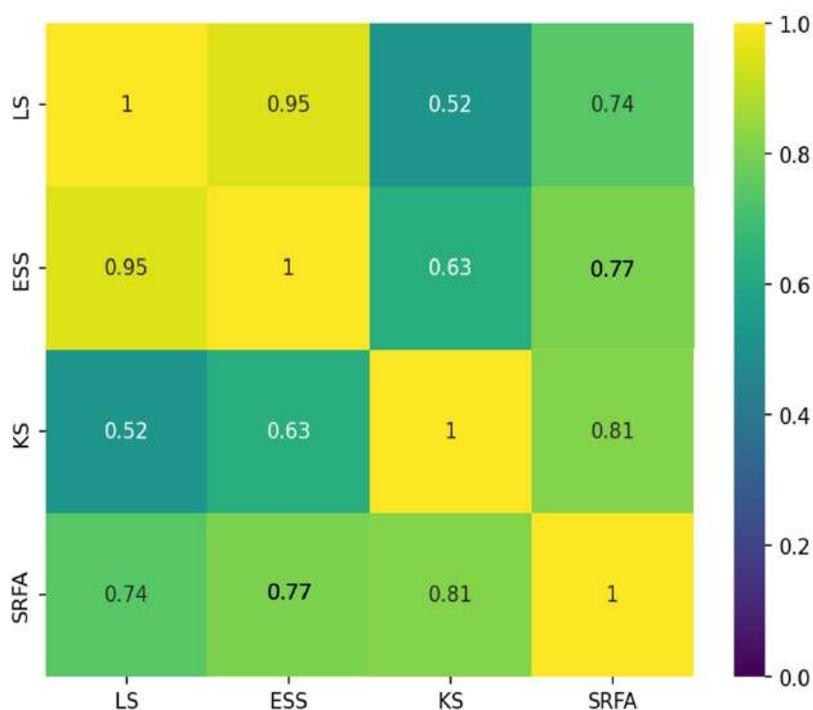


Рисунок 3.58. Тепловая диаграмма для индекса подобия по Танимото (T-score) для экстрактов РОВ из Карского моря (KS), моря Лаптевых (LS) и Восточно-Сибирского моря (ESS) и стандартного образца SRFA.

Высокий уровень подобия молекулярных составов был показан для образца SRFA с образцами РОВ из Карского моря (0,81), что согласуется с ранее полученными результатами методом ЯМР-спектроскопии и элементного анализа, а также результатами обработки данных МС-ИЦР ПФ, показавших преобладание в образцах ароматических высокоокисленных структур, относящихся к хемотипу гидролизуемых таннинов. Максимальное сходство продемонстрировали экстракты РОВ из морей Лаптевых и Восточно-Сибирского (0,95), которые имели около 95% идентичных молекулярных формул в составах обеих выборок образцов.

Высокое подобие молекулярных состав может быть объяснено общностью региона отбора проб на шельфе восточной Арктики и влиянием переноса речного плюма реки Лена на восток к месту впадения реки Индигирка в Восточно-Сибирское море.

Данные о содержании азотистых соединений в молекулярном составе РОВ арктических морей также показали тенденцию нарастания степени окисленности в образцах Карского моря, западной части Российской Арктики, по сравнению с образцами восточной части шельфа (рисунок 3.59). В экстрактах РОВ Карского моря преобладали более окисленные азотистые соединения классов  $N_1O_{13}$  и  $N_2O_{15}$ , в то время как в образцах морей Восточно-Сибирского шельфа преобладали менее окисленные азотсодержащие молекулярные соединения класса  $N_1O_{10}$  и  $N_2O_8$ . Эти тенденции в распределении азотистых соединений также соответствуют предыдущим исследованиям, посвященным изучению молекулярного состава рек Лена и Колыма, формирующих сток морей Восточно-Сибирского шельфа [125].

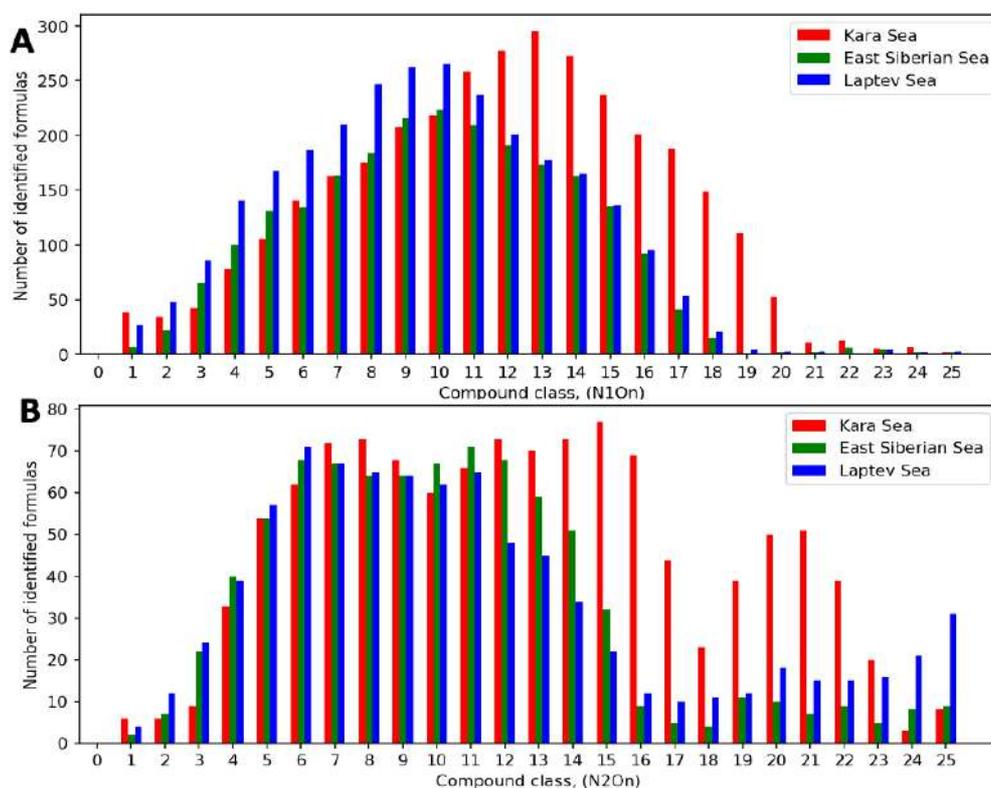


Рисунок 3.59. Классификация  $C_xH_yO_zN_1$  идентифицированных молекулярных формул для образцов РОВ из Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря: (а) - молекулярные формулы  $N_1O_x$ , (b) – молекулярные формулы  $N_2O_x$

Индексы химического разнообразия Шеннона и доля молекул «острова стабильности» оказались схожими для всех исследуемых регионов. Наибольшее молекулярное разнообразие зафиксировано в Карском море ( $7,8 \pm 0,1$ ), тогда как в Лаптевом и Восточно-Сибирском морях оно было несколько ниже ( $7,2-7,3 \pm 0,1$ ), что указывает на меньшую степень трансформации РОВ

[216]. Доля устойчивых к окислению молекул («остров стабильности») составила около 22–24% для всех морей, что согласуется с данными по устойчивым структурам в арктических водах [72].

Кластеризация объединённой выборки, включающей препараты РОВ, выделенные в аналитических и представительных количествах, по молекулярному составу представлена на дендрограмме (рисунок 3.60). Результаты кластеризации показали, что препаративные образцы сообразно встраиваются в соответствующие ветви дендрограммы, что позволяет рассматривать их в качестве представительных для трех исследованных регионов (рисунок 15).

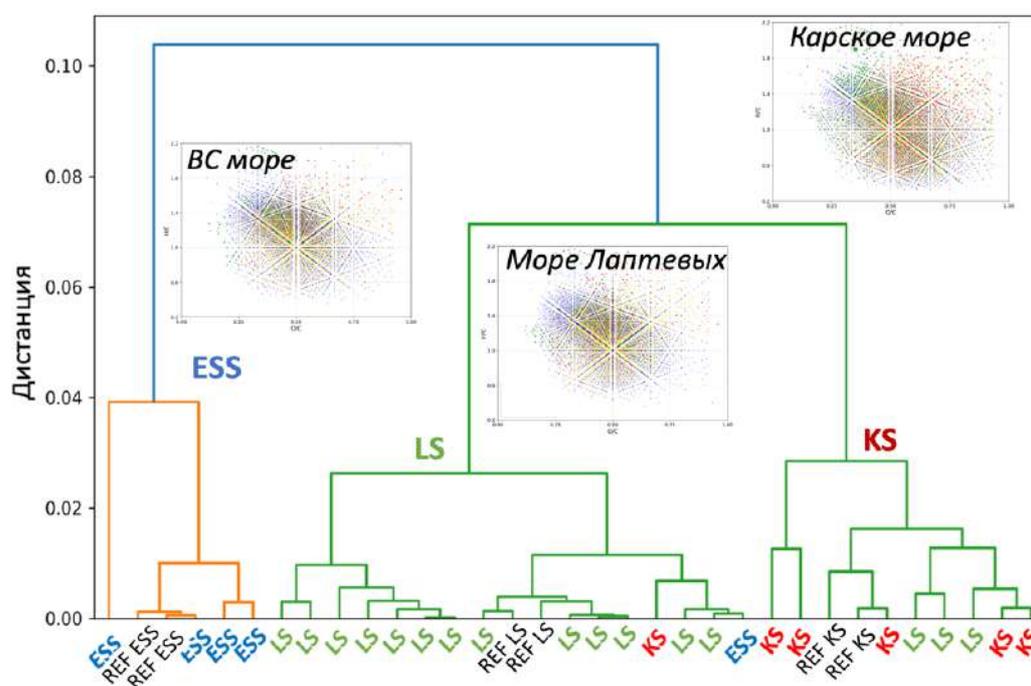


Рисунок 3.60. Иерархическая кластеризация аналитической выборки образцов РОВ, дополненной представительными образцами (REF), по молекулярному составу при использовании методом Варда и расчета Евклидова расстояния.

При этом образцы РОВ Восточно-Сибирского моря (Ref ESS) характеризуются более высоким содержанием алифатических структур. Образцы РОВ Карского моря (Ref KS) встраиваются в правую ветвь дендрограммы и отражают насыщенность молекулярного состава РОВ окисленными ароматическими компонентами, такими как гидролизуемые танины. Образцы РОВ из моря Лаптевых (Ref LS) занимают промежуточное положение между двумя ветвями дендрограммы, что указывает на значительный вклад в молекулярный состав образцов менее трансформированных структур, характерных для лигнинов и терпеноидов. Таким образом, выделенные образцы могут быть использованы в качестве представительных препаратов для мониторинга выноса РОВ в системе «суша-шельф».

\*\*\*

Впервые реализовано крупномасштабное препаративное выделение РОВ из шельфовых вод АЗРФ с использованием насыпного сорбента Bondesil PPL, обеспечившее получение

граммовых количеств репрезентативных экстрактов из ключевых арктических морей (Карское (1.4 г), Лаптевых (2.0 г), Восточно-Сибирское (1.0 г)). Комплексный анализ выявил фундаментальные различия молекулярных профилей: в Карском море доминируют высокомолекулярные ( $523 \pm 2$  Da) гидрофобные ароматические структуры (гидролизуемые таннины:  $0.2 < \text{H/C} < 1.4$ ,  $0.5 < \text{O/C} < 1.0$ ;  $\text{DBE} = 12.7 \pm 0.2$ ; 25% ароматических групп согласно ЯМР  $^{13}\text{C}$ ), что обусловлено влиянием гумифицированного РОВ стока р. Обь. В восточном секторе (моря Лаптевых и Восточно-Сибирское) преобладают низкомолекулярные ( $487 \pm 5$  Da) алифатические компоненты (лигнины:  $1.0 < \text{H/C} < 1.4$ ,  $\text{O/C} < 0.5$ ; терпеноиды:  $1.4 < \text{H/C} < 1.8$ ,  $\text{O/C} < 0.5$ ;  $\text{DBE} = 10.9 \pm 0.7$ ; 30-37% алифатических фрагментов ( $\text{C}_n\text{H}_n$ ); 15-20% ароматических групп). Установленный градиент свидетельствует о возрастающем вкладе слаботрансформированного РОВ из деградирующих многолетнемерзлых пород бассейнов Лены и Индигирки, подтверждая ключевую роль деградирующих многолетнемерзлых отложений в формировании пула РОВ восточноарктического шельфа. Кластерный анализ подтвердил репрезентативность выделенных образцов для исследуемых климаточувствительных регионов, что создает основу для стандартизации последующих исследований переноса ОБ в системе суша-шельф АЗРФ.

### **3.6. Установление корреляционно-регрессионной взаимосвязи «молекулярные характеристики образцов РОВ– спектральные свойства РОВ морской воды»**

#### **3.6.1. Корреляционно-регрессионные взаимосвязи спектральными характеристиками молекулярного состава РОВ**

В предыдущих разделах главы результатов было показано, что молекулярные характеристики РОВ определяют его спектральные свойства в водной толще. Спектральные дескрипторы являются чувствительным индикатором, отражающими состояние среды текущий экологический статус и динамику биогеохимических процессов. В этой связи построение регрессионных моделей, связывающих дескрипторы спектральных измерений с критическими молекулярными характеристиками экстрактов РОВ, открывает возможность прогнозирования состояния РОВ на шельфе АЗРФ без привлечения методов высокого разрешения для исследования структурных характеристик РОВ. Такой подход позволяет оперативно реагировать на гидродинамические и антропогенные воздействия в условиях климатического стресса. Для установления корреляционно-регрессионной взаимосвязи выборка образцов РОВ 2020 года ( $n = 28$ ), полученная в субпрепаративных количествах (20-50 мг), была дополнена препаратами, отобранными в экспедициях 2018 года ( $n = 9$ ) и 2021 года ( $n = 4$ ).

В ранее проведенном анализе спектральные параметры  $\text{SUVA}_{254}$  и асимметрия спектра флуоресценции были выбраны в качестве ключевых прокси для построения регрессионных моделей. Параметр  $\text{SUVA}_{254}$  является индикатором ароматичности ОБ согласно работе Вейшара

и соавт. [137]. Индекс асимметрии спектра флуоресценции ( $ASM_{280}$ ) был рассчитан при длине волны возбуждения 280 нм, что позволяет связать увеличение интенсивность эмиссии в коротковолновой ("синей") области (300–400 нм) с ростом вклада белковоподобной флуоресценции (триптофаноподобных структур,  $\lambda_{ex}$  280 нм/ $\lambda_{em}$  340 нм), преимущественно пептидных компонентов [180], тогда как повышение интенсивности длинноволновой флуоресценции (475–525 нм) свидетельствует о доминировании высококонъюгированных ароматических структур, сходных с гуминовыми веществами [133]. Значения параметров  $SUVA_{254}$  и  $ASM_{280}$  для исследуемой выборки образцов РОВ приведены в Приложении Л таблице Л1. Установленная взаимосвязь между параметрами  $SUVA_{254}$  и  $Asm_{280}$  демонстрирует выраженный переход от терригенного, сильно трансформированного ОБ к более реактивным морским фракциям РОВ. Соотношение выбранных параметров подробно рассмотрено в разделе 3.6.2.

Характеристика молекулярного состава РОВ в субпрепаративных количествах для трех изучаемых систем выноса ОБ для трех лет наблюдения за регионом (2018, 2020 и 2021 г.) осуществлена путем обработки масс-спектров, полученных методом МС-ИЦР ПФ, зарегистрированных в центре коллективного пользования в ИОХ имени Зелинского. Данные представлены в Приложении М таблице М1. Образцы РОВ Карского моря ( $n=12$ ) характеризовались большими молекулярными массами  $510 \pm 26$  Да, большими значениями эквивалента двойных связей и более низкими соотношениями Н/С и более высокими соотношениями О/С ( $1.10 \pm 0.04$  и  $0.50 \pm 0.03$ ). Для морей восточной Арктики были получены более низкие значения средней молекулярной массы  $489 \pm 16$  Да и  $494 \pm 7$  Да для морей Лаптевых ( $n=23$ ) и Восточно-Сибирского ( $n=6$ ), соответственно, более высоким соотношением Н/С ( $1.19 \pm 0.02$  и  $1.17 \pm 0.04$ ) и низким О/С ( $0.48 \pm 0.01$  и  $0.47 \pm 0.02$ , соответственно).

При хемотипировании плотностей заселенности диаграмм ван Кревелена показано, что гидролизуемые танины ( $0.2 < Н/С < 1.4$ ,  $0.5 < О/С < 1.0$ ) преобладали в образцах из Карского моря (56%), что указывает на аллохтонное происхождение образцов (Рисунок 3.61). Для морей Восточно-Сибирского и Лаптевых был показан большой вклад хемотипов лигнинов ( $1.0 < Н/С < 1.4$ ,  $О/С < 0.5$ ) и терпеноидов ( $1.4 < Н/С < 1.8$ ,  $О/С < 0.5$ ) 36% и 18%, а также 34% и 12%, соответственно. Также, для образцов из Восточной части шельфа АЗРФ были получены значительно большие вклады плотностей заселенности хемотипов углеводов ( $1.4 < Н/С < 2.2$ ,  $0.5 < О/С < 1.0$ ) и пептидов ( $1.8 < Н/С < 2.2$ ,  $О/С < 0.5$ ) – 6.5 и 1.6 % для моря Восточно-Сибирского моря, 6.7 и 0.9% для моря Лаптевых, что указывает на вероятное автохтонное происхождение образцов. Полученные тенденции согласуются с молекулярными трендами, установленными для аналитической выборки образцов РОВ в разделе 3.3.

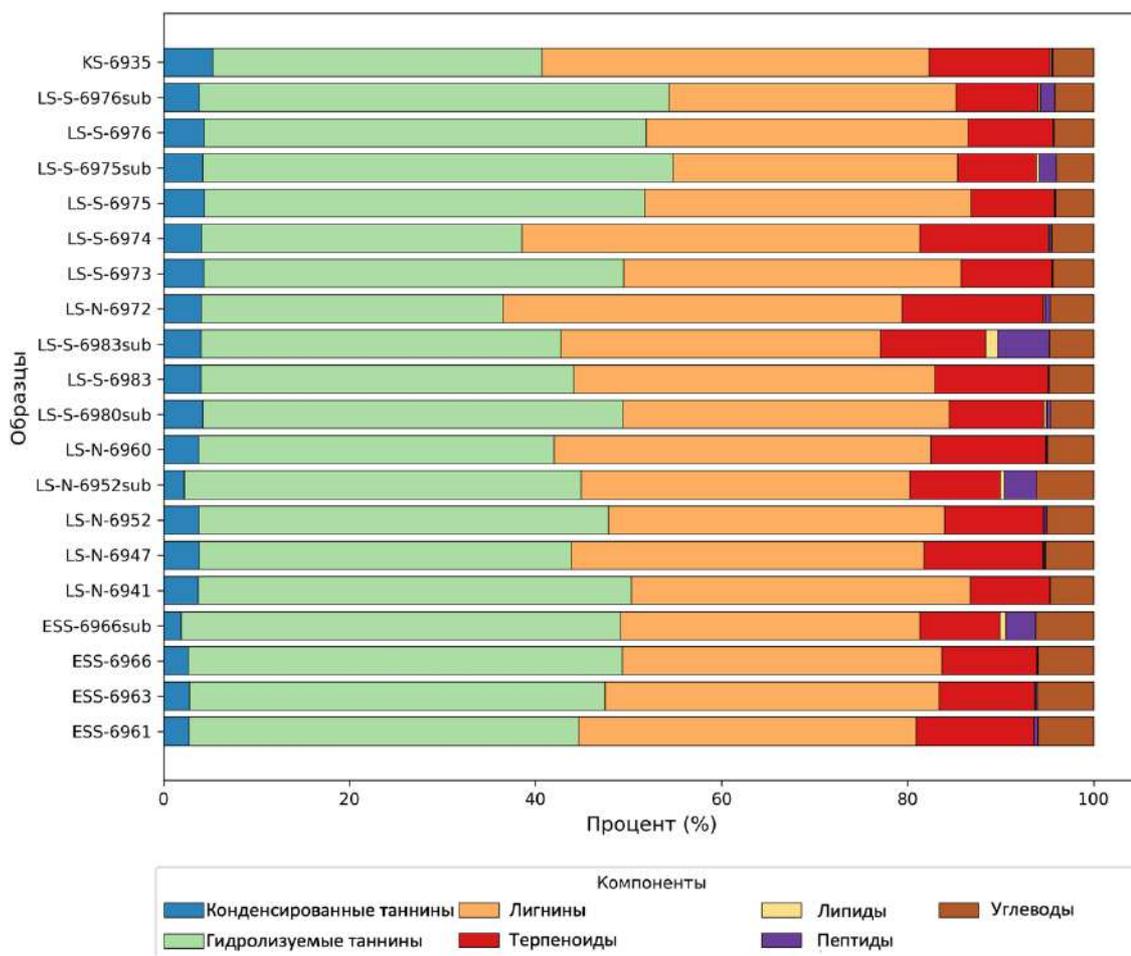


Рисунок 3.61. Хемотипирование субпрепаративной выборки образцов РОВ по регионам исследования.

Для установления взаимосвязи «молекулярная структура – спектральные свойства РОВ» была рассчитана корреляционная взаимосвязь между значениями спектральных параметров  $SUVA_{254}$  и  $ASM_{280}$ , и интегральными интенсивностями плотностей заселенности 20 ячеек диаграммы ван Кревелена, полученными для 41 препарата РОВ. Значения коэффициентов корреляции нанесены на диаграмму ван Кревелена, представленную в виде 20-мерного пространства на рисунке 3.62.

Для показателя степени ароматичности препаратов  $SUVA_{254}$  была получена тесная прямая корреляционная зависимость с более ароматическими окисленными структурами в составе РОВ ( $H/C < 1.0$ ,  $O/C < 0.5$ ), принадлежащими хемотипу гидролизующихся и конденсированных таннинов. Наиболее тесная корреляция параметра ( $R^2 \geq 0.7$ ) была выявлена с плотностью заселенности ячеек D6 и D7 диаграммы ван Кревелена. Полученные корреляционные зависимости отражают взаимосвязь параметра  $SUVA_{254}$  с наиболее трансформированными и окисленными молекулярными структурами в составе исследуемых препаратов РОВ.

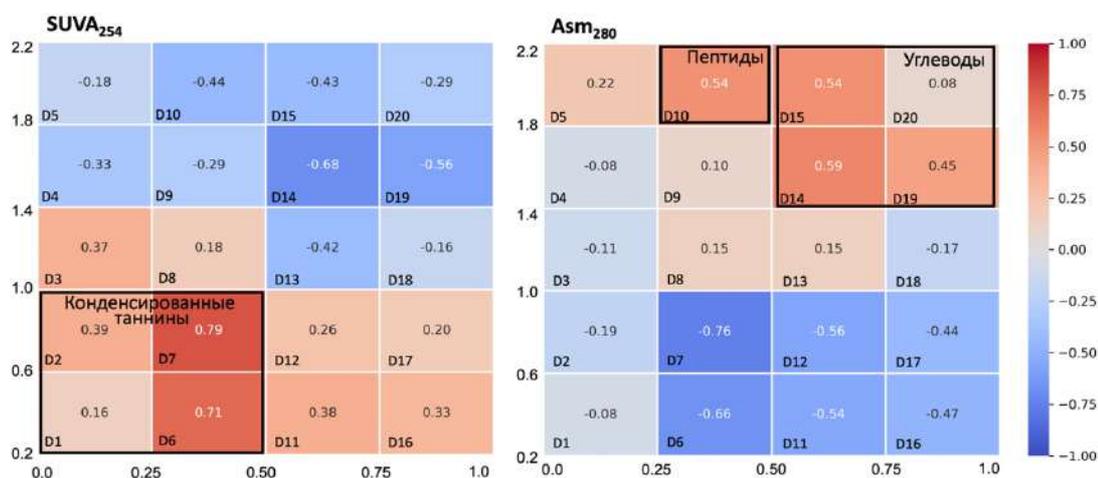


Рисунок 3.62. Корреляционные диаграммы ван Кревелена между молекулярным составом препаратов РОВ Арктического шельфа и спектральными дескрипторами морских вод: степенью ароматичности препаратов  $SUVA_{254}$ /асимметрией спектра флуоресценции  $ASM_{280}$ . Красный цвет соответствует прямой корреляции, синий – обратной.

Для спектрального параметра асимметрии спектра флуоресценции  $ASM_{280}$ , отражающего вклад белковоподобных структур в молекулярный состав РОВ, были получены тесные прямые корреляционные взаимосвязи с алифатическими слабоокисленными ( $H/C > 1.5$ ,  $0.3 < O/C < 0.7$ ) молекулярными структурами, принадлежащими хемотипам пептидов и углеводов. Наиболее тесная прямая корреляция была показана для ячеек D10, D14 и D15 ( $R^2 \geq 0.54$ ). Полученные корреляции отражают взаимосвязь параметра  $ASM_{280}$  с более алифатическими, пептидными структурами в молекулярный состав РОВ, подчеркивая их автохтонное происхождение.

Результаты рассчитанных корреляционных взаимосвязей были использованы для расчета регрессионных взаимосвязей и прогнозирования спектральных характеристик РОВ при использовании комбинации дескрипторов молекулярного состава образцов. Для построения регрессионных взаимосвязей использована выборка для 41 образцов РОВ, представляющая из себя 20-мерную матрицу плотности заселенности ячеек диаграммы ван Кревелена с соответствующими значениями спектральных параметров  $SUVA_{254}$  и  $ASM_{280}$ .

Для параметра  $SUVA_{254}$  была получена регрессионная модель ( $R^2 = 0.66$ ), представленная на рисунке 3.63. Синим цветом обозначена выборка препаратов РОВ, используемая для обучения модели, желтым – тестовая выборка, значения  $SUVA_{254}$  для которых были спрогнозированы на основе полученного регрессионного уравнения.

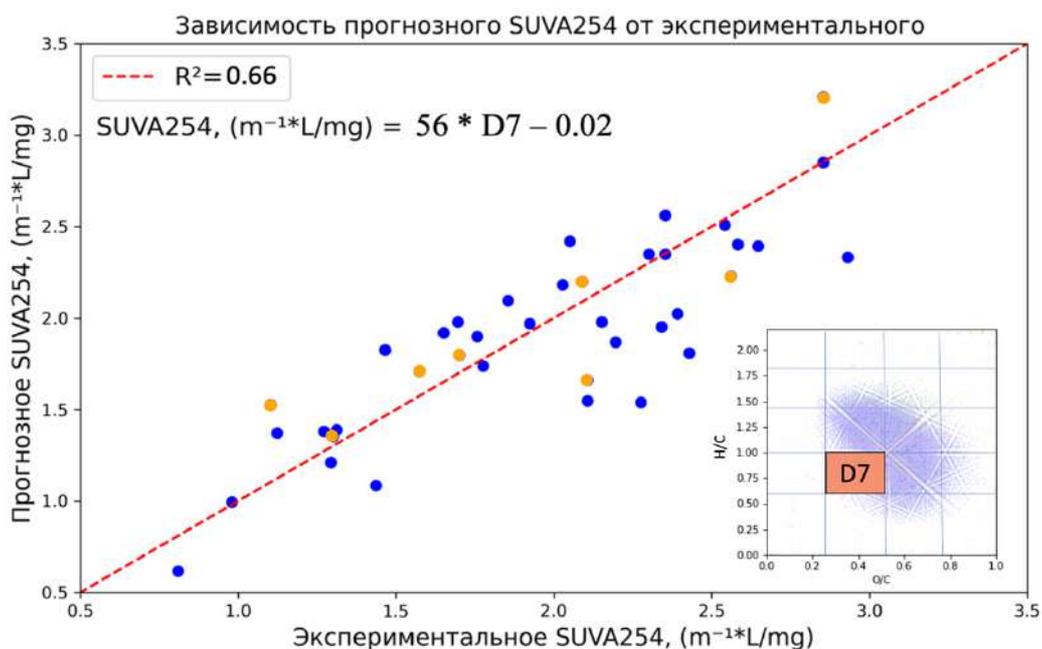


Рисунок 3.63. Результаты регрессионного анализа для прогнозирования параметра SUVA<sub>254</sub> для препаратов РОВ шельфа АЗРФ. На диаграмме ван Кревелена отмечены ячейки, соответствующие дескрипторам с лучшей детерминирующей способностью.

Полученная регрессионная модель описывается уравнением:

$$SUVA_{254}, (m \cdot L/mg) = 56 \cdot D7 - 0.02 \quad (3.1)$$

где D7 – плотность заселенности соответствующей ячейки на диаграмме ван Кревелена.

Как видно из полученной зависимости, плотность заселенности седьмой ячейки диаграммы ван Кревелена (D7), относящихся к хемотипу конденсированных таннинов, оказалась одним из самых мощных численных дескрипторов для предсказания параметра SUVA<sub>254</sub>. Высокая робастность модели объясняется тесной прямой корреляцией параметра SUVA<sub>254</sub> с плотностью заселенности ячейки D7 диаграммы ван Кревелена (R<sup>2</sup> = 0.79). Использование двухпараметрических моделей для прогнозирования параметра SUVA<sub>254</sub> не привело к существенному улучшению робастности моделей, в связи с этим выбор модели был сделан в пользу однопараметрической. Параметры одно- и двухпараметрических моделей, полученных в ходе регрессионного анализа, представлены в Приложении Н таблице Н1. Следует отметить, что дескриптор D7 присутствовал практически во всех статистически значимых двухпараметрических моделях.

С помощью данной модели был хорошо предсказан параметр SUVA<sub>254</sub> для широкой выборки препаратов РОВ, автохтонного и аллохтонного генезиса, находящихся непосредственно у эстуария рек и отобранных в открытом море. Высокая детерминирующая способность заселенности квадрата D7 может быть обусловлена тем, что чем больше в составе препарата

ароматических окисленных структур, тем больше вероятность того, что часть молекулярного состава этого препарата будет принадлежать ячейке D7.

Для установления количественной взаимосвязи между параметром  $ASM_{280}$  и молекулярным составом РОВ выборка образцов была сокращена до 35 препаратов. Спектры флуоресценции для морской воды экспедиции АМК-73 (2018) были получены после фильтрации через фильтры с размером пор 0.2 мкм, что исключает возможность совместного использования этих данных с основным набором (стекловолоконные фильтры 0.7 мкм). Однако данный набор (9 образцов) будет использован для прогнозирования параметра  $ASM_{280}$  на основе рассчитанной регрессионной модели. Наилучшая регрессионная модель ( $R^2 = 0.69$ ) прогнозирования параметра  $ASM_{280}$  приведена на рисунке 3.64. Синим цветом обозначена выборка препаратов РОВ, используемая для обучения модели, желтым – тестовая выборка, значения  $ASM_{280}$  для которых были спрогнозированы на основе полученного регрессионного уравнения.

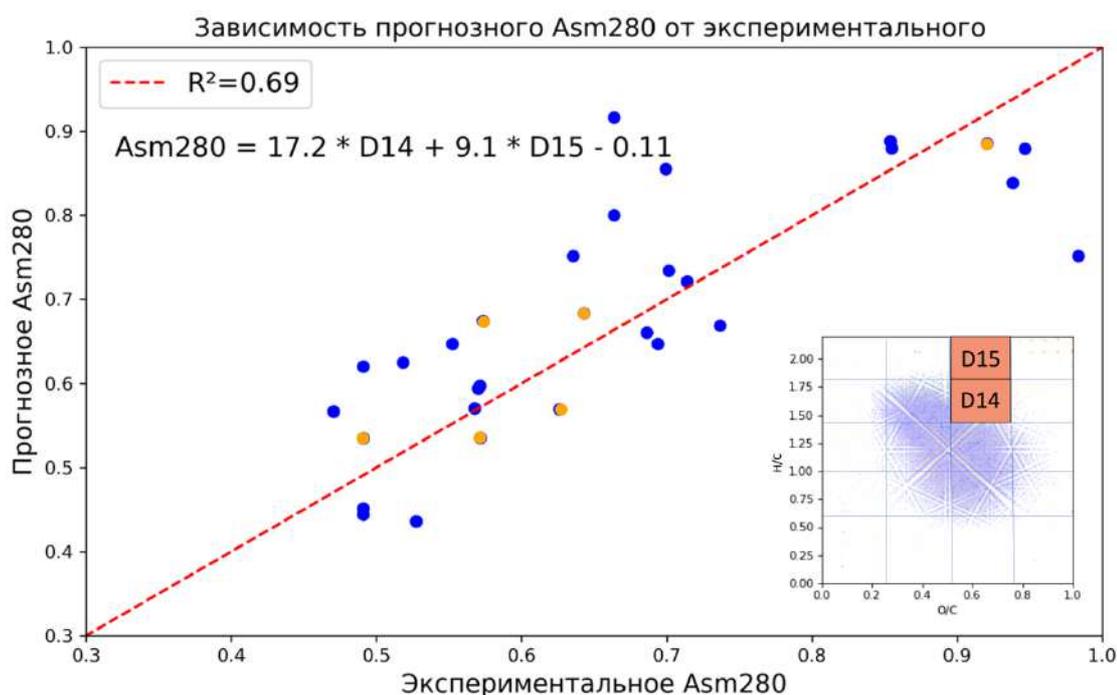


Рисунок 3.64. Результаты регрессионного анализа для прогнозирования параметра  $ASM_{280}$  для препаратов РОВ шельфа АЗРФ. На диаграмме ван Кревелена отмечены ячейки, соответствующие дескрипторам с лучшей детерминирующей способностью.

Ячейки диаграммы ван Кревелена D14 и D15, принадлежащие хемотипу углеводов, характеризовались наилучшей детерминирующей способностью для прогнозирования параметра  $ASM_{280}$ , что объясняется тесной прямой корреляцией ( $R^2 \geq 0.55$ ) ячеек с исследуемым спектральным показателем. Однопараметрические модели не показали высокой достоверности в определении показателя  $ASM_{280}$ . Параметры одно- и двухпараметрических моделей, рассчитанных для прогнозирования спектрального дескриптора  $Asm_{280}$ , представлены в Приложении Н таблице Н2.

Для более надежной валидации наилучшей прогностической модели, описываемой зависимостью:

$$ASM_{280} = 17.2 * D14 + 9.1 * D15 - 0.11 \quad (3.2)$$

где D14 и D15 – плотность заселенности соответствующих ячеек на диаграмме ван Кревелена

ее использовали для прогнозирования асимметрии спектров флуоресценции тестовой выборки препаратов РОВ экспедиции АМК-73 2018 года, в которую вошли девять препаратов РОВ, отобранных в шельфовых зонах Карского моря и моря Лаптевых (рисунок 3.65).

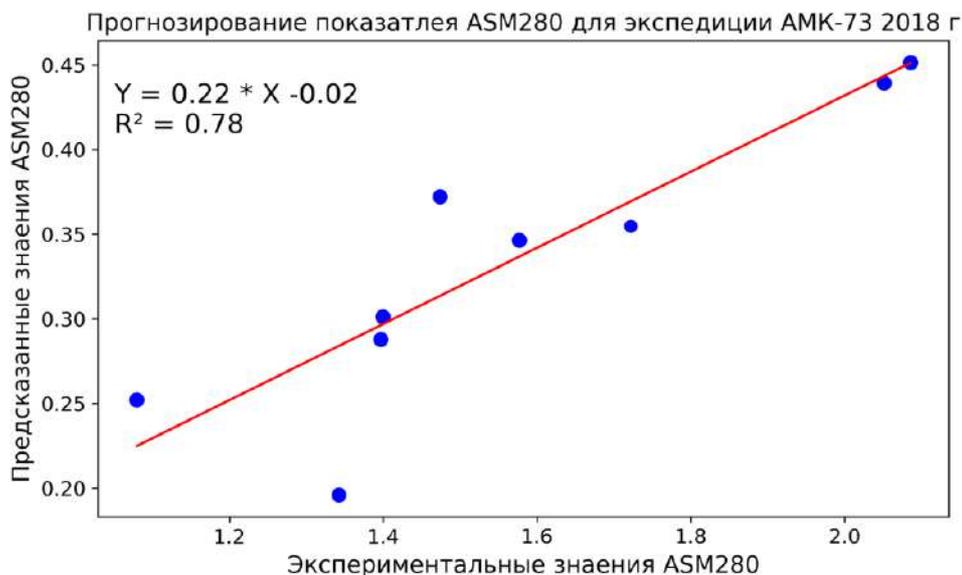


Рисунок 3.65. Прогнозируемый параметр  $ASM_{280}$  на основании регрессионного уравнения для выборки препаратов РОВ экспедиции АМК-73 2018 года.

На основании регрессионного уравнения была построена робастная линейная зависимость для тестовой выборки препаратов РОВ, характеризующаяся  $R^2 = 0.78$ , что подтверждает детерминирующую способность выбранных ячеек D14 и D15 диаграммы ван Кревелена для определения вклада синего сдвига во флуоресценцию образцов РОВ. Полученные результаты опубликованы в работе [217].

### 3.6.2. Использование молекулярных дескрипторов регрессионных моделей для идентификации источника происхождения РОВ

Выявленная взаимосвязь между спектральными характеристиками РОВ и его молекулярным составом послужила основой к построению двумерной классификационной диаграммы для образцов Арктического шельфа. В рамках поставленной гипотезы предполагалось, что определение соотношения ароматических и алифатических фрагментов — как опосредованно (по значениям  $SUVA_{254}$  и  $ASM_{280}$ ), так и напрямую (по данным масс-спектрометрии о молекулярном составе РОВ) — позволит определить происхождение РОВ. Классификационная диаграмма на основе спектральных параметров (рисунок 3.66 А)

демонстрирует выраженную обратную линейную зависимость между параметром  $SUVA_{254}$  и индексом асимметрии флуоресценции  $ASM_{280}$

$$Y = -3.13 X + 4.17, R^2 = 0.82 \quad (3.3)$$

$SUVA_{254}$  служит индикатором терригенного (аллохтонного) происхождения РОВ [218], тогда как индекс  $Asm_{280}$  отражает вклад автохтонных соединений, ассоциированных с триптофаноподобными флуорофорами [141]. Расположение точек на корреляционной диаграмме указывают на высокую диагностическую способность полученной зависимости: образцы РОВ трех исследуемых морей образовали три кластера: плотный кластер Карского моря (высокие  $SUVA_{254}$ , низкие  $ASM_{280}$ ), кластер Восточно-Сибирское море (низкие  $SUVA_{254}$ , и высокие  $ASM_{280}$ ), и промежуточный кластер Моря Лаптевых. Это указывает, что спектральные свойства РОВ несут в себе специфику происхождения ОБ, поступающего в исследуемых моря Арктического шельфа, и могут быть использованы в качестве спектральных маркеров состояния шельфовых вод.

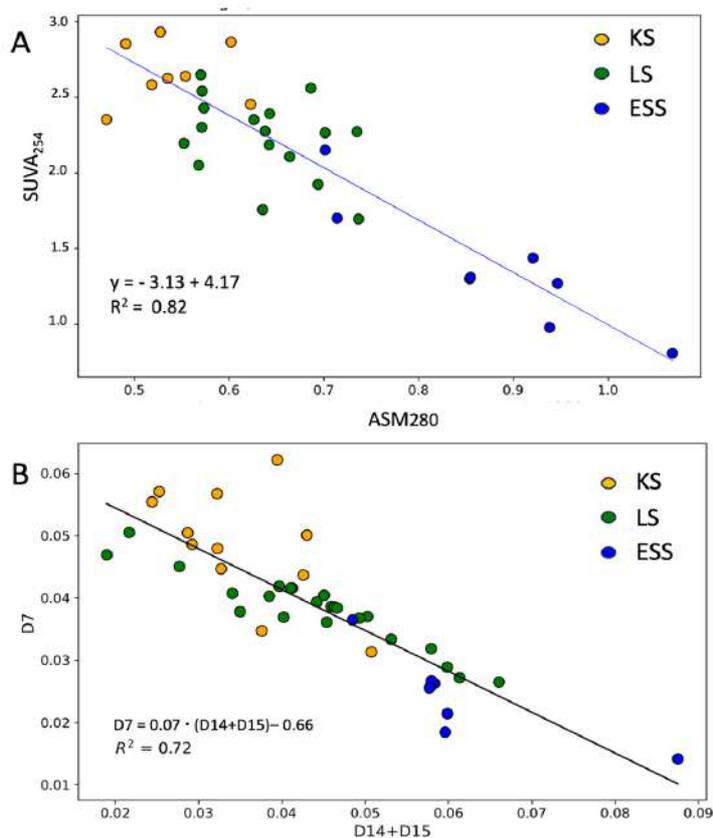


Рисунок 3.66. Корреляционная взаимосвязь параметров А)  $SUVA_{254}$  и  $ASM_{280}$ , В) плотностей заселенности ячеек  $D7$  и суммой  $D14$  и  $D15$  диаграммы ван Кревелена, полученная для проб поверхностной морской воды, принадлежащих трем различным регионам Карское море (желтый), море Лаптевых (зеленый) и Восточно-Сибирское море (синий маркер).

Хотя сами спектральные параметры не раскрывают подробностей молекулярного состава, по результатам построения регрессионных моделей было показано, что детерминирующим

значением при прогнозировании параметров  $SUVA_{254}$  и  $ASM_{280}$  обладали дескрипторы плотности заселенности ячеек диаграммы ван Кревелена D7 и суммы D14 и D15, соответственно. Таким образом, полученные дескрипторы молекулярного состава были использованы для построения классификационной зависимости для характеристики образцов РОВ Арктического шельфа по происхождению (рисунок 3.66 В). Зависимость имеет линейный характер, ячейка D7 и сумма плотностей заселенности ячеек D14 и D15 характеризуются тесной обратной корреляцией ( $R^2 = 0.72$ ).

Полученная классификационная зависимость демонстрирует детерминирующий характер выбранных молекулярных дескрипторов D7 и суммы ячеек D14 и D15 для определения географической принадлежности образцов РОВ, что прослеживается по локализации каждого из трех регионов отбора образцов в определённой области диаграммы. Образцы РОВ, отобранные в западной части шельфа АЗРФ – Карском море, характеризуются высоким вкладом плотности заселенности ячейки D7 диаграммы ван Кревелена и низким вкладом суммы D14 и D15, что свидетельствует о преимущественно аллохтонном происхождении образцов РОВ, высокой степени ароматичности и трансформированности поступающего РОВ. Для РОВ моря Лаптевых показано постепенное снижение вклада ароматических структур в молекулярный состав образцов РОВ и нарастание вклада суммы ячеек D14 + D15, отражающей вклад алифатических биологических структур в молекулярном составе РОВ, по мере удаления от эстуария реки и снижения интенсивности терригенного выноса, что так же отражает переход от аллохтонного к автохтонному типу РОВ. Для образцов РОВ Восточно-Сибирского моря показан высокий вклад ячеек D14 + D15 и низкие значения плотности заселенности ячейки D7, что показывает высокий вклад низкоокисленных алифатических структур в состав РОВ, характеризующегося более автохтонным происхождением. Высокий вклад алифатических биологических структур в Восточно-Сибирском море может быть связан с более интенсивной микробной деградацией поступающего РОВ в шельфовые воды. Наблюдаемые молекулярные тенденции также подтверждаются зависимостями, полученными при анализе спектральных характеристик образцов морской воды методами УФ–видимой спектрометрии и флуоресцентной спектроскопии (Раздел 3.2), где для образцов из Карского моря был получен более резкий характер зависимостей содержания РОУ (мг/л) от солёности и высокий вклад флуорофора C1 терригенного происхождения во флуоресценцию образцов, в то время как для восточной части шельфа АЗРФ было показано поступление более биологического РОВ, характеризующегося большим вкладом белковоподобной флуоресценции (C4) и более пологими зависимостями содержание РОУ – солёность.

Для подтверждения наблюдаемых тенденций была проведена иерархическая кластеризация по методу Варда, основанная на использовании метода дисперсионного анализа

для оценки расстояний между кластерами. В качестве данных о молекулярном составе РОВ были выбраны плотности заселенности ячейки D7 и ячеек D14 + D15 диаграммы ван Кревелена. Результатом обработки дендрограммы является разбиение образцов РОВ по молекулярному составу на три кластера по принципу географического отбора проб в трех морях арктического шельфа: Карском, Лаптевых и Восточно-Сибирском. Результаты кластеризации представлены на рисунке 3.67.

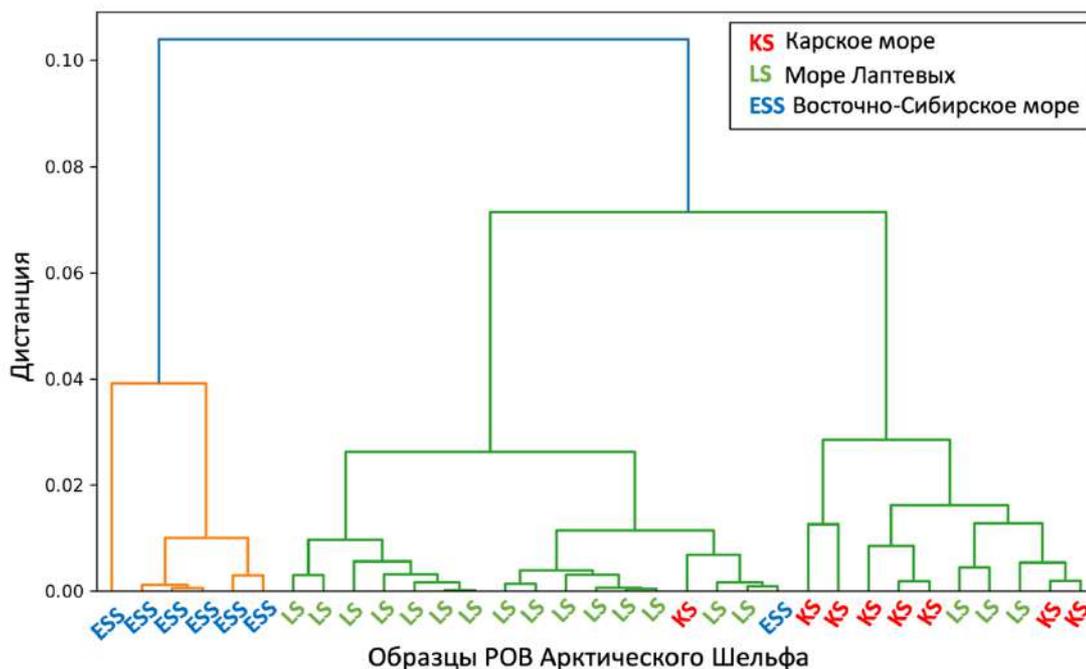


Рисунок 3.67. Иерархическая кластеризация образцов РОВ по молекулярному составу методом Варда.

В результате построения дендрограммы было показано, что образцы РОВ Восточно-Сибирского моря (ESS) формируют отдельную ветвь, что указывает на их отличительные молекулярные характеристики по сравнению с образцами из Карского и моря Лаптевых. Образцы РОВ море Лаптевых объединены в более тесные группы, отражающие внутреннюю гомогенность и отличия от образцов Карского моря. Образцы РОВ Карского моря (KS) представляют более разрозненную структуру кластера, что может свидетельствовать о большей вариабельности в молекулярном составе РОВ. Таким образом, дендрограмма демонстрирует пространственные различия в характеристиках РОВ, которые обусловлены молекулярными и гидрохимическими особенностями поступающего с речным стоком ОБ.

Для верификации прогностической модели «структура–свойство», описывающей взаимосвязь между спектральным параметром  $SUVA_{254}$  растворённого органического вещества (РОВ) морских вод и молекулярным дескриптором D7, были использованы спектральные характеристики РОВ, полученные для образцов, отобранных в 2020 году, а также независимая выборка образцов, собранных в ходе экспедиций 2021 и 2022 годов. На основе ранее полученного регрессионного уравнения были рассчитаны прогнозные значения плотности заселённости

ячейки D7 диаграммы ван Кревелена для трёх лет наблюдений в шельфовой зоне Арктики. Ввиду отсутствия экспериментально определённых значений параметра D7 для выборок 2021 и 2022 годов, полученные расчётные оценки были использованы для построения карт пространственного распределения данного молекулярного параметра в поверхностных водах арктического шельфа (рисунок 3.68).

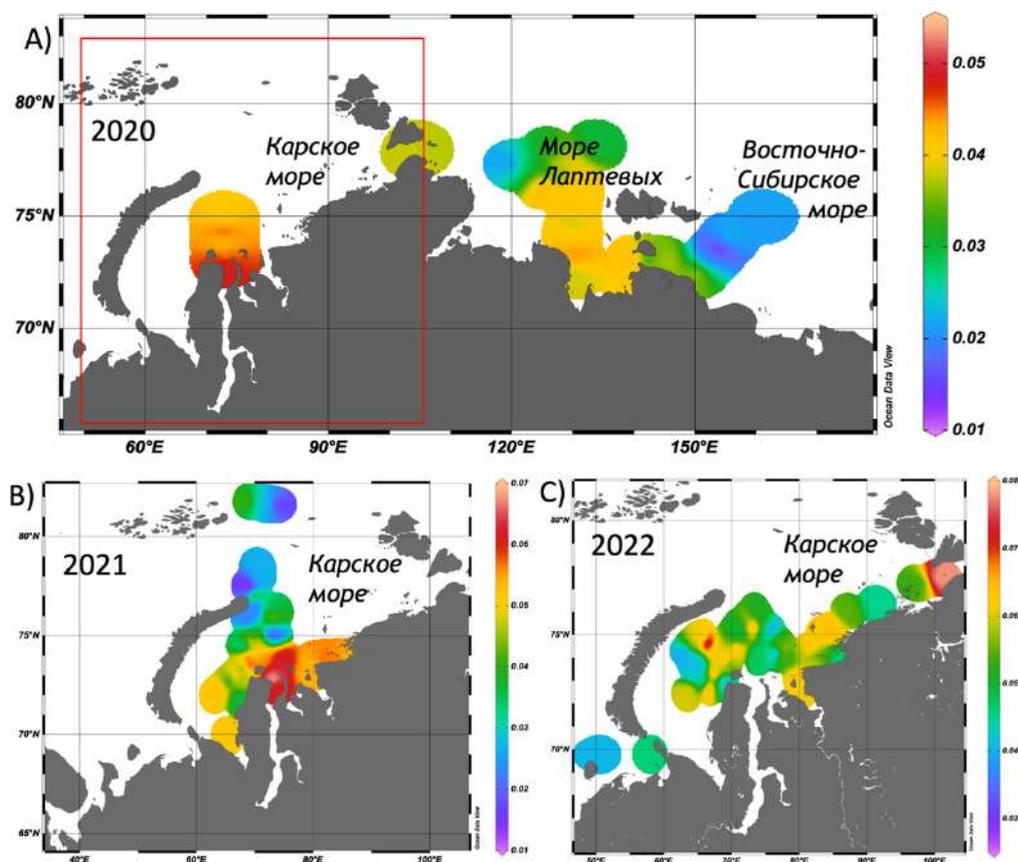


Рисунок 3.68. Распределение прогнозируемого молекулярного дескриптора D7 в поверхностных водах для наблюдений А) 2020 г. В) 2021 г. С) 2022 г.

Прогнозные карты D7 воспроизводят ожидаемую структуру экосистемного градиента «река–море» и демонстрируют снижение значений дескриптора с удалением от зоны речного стока Оби для трех лет наблюдения за шельфом, что указывает на высокую согласованность модели с реальными биогеохимическими процессами.

Полученные результаты свидетельствуют о потенциале применения разработанной модели «молекулярный состав РОВ - спектральные свойства морских вод» для ретроспективной оценки молекулярных характеристик РОВ в условиях ограниченной доступности данных масс-спектрометрии. Однако для повышения надёжности модели и перехода к макроуровню прогностических оценок, в том числе в целях дистанционного зондирования, необходимо проведение дополнительных систематических наблюдений и расширение выборки образцов. Это позволит уточнить взаимосвязь между спектральными параметрами и молекулярными

дескрипторами, а также подтвердить воспроизводимость выявленного соотношения «структура–свойство» в различных гидрологических и биогеохимических условиях.

\*\*\*

Впервые установлены количественные взаимосвязи между молекулярным составом и спектральными свойствами РОВ шельфа АЗРФ на основе комплексного анализа 44 образцов РОВ, выделенных в субпрепаративных количествах. Выявлены детерминирующие спектральные параметры ( $SUVA_{254}$ ,  $ASM_{280}$ ), демонстрирующие тесную обратную корреляцию ( $R^2 > 0.8$ ). Разработана и валидирована прогностической модели "структура-свойство", основанной на данных МС-ИЦР ПФ 41 образца, которая позволяет прогнозировать спектральные параметры ( $SUVA_{254}$ ,  $ASM_{280}$ ) по молекулярным характеристикам. Расшифрована молекулярная основа спектральных индикаторов:  $SUVA_{254}$  детерминирован высокоароматическими, окисленными структурами ( $H/C < 1.0$ ,  $O/C < 0.5$ ) в области D7 диаграммы ван Кревелена (конденсированные таннины), а параметр  $ASM_{280}$  – слабоокисленными алифатическими соединениями ( $H/C > 1.5$ ,  $0.3 < O/C < 0.7$ ) в областях D14-D15 (углеводы). Применение модели подтвердило на молекулярном уровне западно-восточный градиент: доминирование терригенного ароматического вещества в Карском море и биолабильных алифатических компонентов в Восточно-Сибирском море. Полученные результаты доказывают принципиальную возможность использования интегральных молекулярных индексов для диагностики источников и трансформации РОВ в арктических экосистемах, предлагая новый инструмент интерпретации спектральных данных через призму глубинного молекулярного анализа.

## Заключение

1. На примере трех морей арктического шельфа с разной интенсивностью процессов деградации многолетнемерзлых пород и эмиссии метана показана более тесная взаимосвязь параметра содержания хромофорного РОВ ( $a_{254}$ ) с соленостью и динамикой речного стока по сравнению с общим содержанием органического углерода.
2. Установлено возрастание интенсивности коротковолновой флуоресценции вод арктического шельфа от Карского моря к Восточно-Сибирскому, связанное с возрастанием доли триптофаноподобной флуоресценции азотсодержащих компонентов и падением доли гуминоподобной флуоресценции ароматических окисленных компонентов.
3. Впервые идентифицированы молекулярные сигнатуры продуктов деградации вечной мерзлоты в виде комплексного нарастания в составе РОВ вклада гетероциклических соединений (CHON, CHONS) и насыщенных ( $H/C > 1$ ) СНО компонентов. Найден пул общих молекулярных формул для РОВ шельфа АЗРФ, в котором доминируют карбоксилированные алициклические соединения.
4. Установлена корреляционная взаимосвязь между вкладом полифенолов в молекулярный состав придонного РОВ в море Лаптевых и Восточно-Сибирском и эмиссией метана в этих регионах.
5. Разработаны инструменты мониторинга молекулярного состава РОВ на шельфе АЗРФ в виде прогностических моделей, связывающих удельное поглощение и асимметрию флуоресценции морских вод с молекулярным составом РОВ, и выделенных представительных образцов РОВ морей шельфа АЗРФ: 1,4 г (Карское море), 2 г (море Лаптевых), 1 г (Восточно-Сибирское море).

## Список литературы

1. McGuire A.D., Melillo J.M., Kicklighter D.W., Pan Y., Xiao X., Helfrich J., Moore B., Vorosmarty C.J., Schloss A.L. Equilibrium Responses of Soil Carbon to Climate Change: Empirical and Process-Based Estimates // *Journal of Biogeography*. – 1995. – Vol. 22, No. 4/5. – P. 785-796.
2. Frich P., Alexander L.V., Della-Marta P.M., Gleason B., Haylock M., Klein Tank A.M.G., Peterson T. Observed coherent changes in climatic extremes during the second half of the twentieth century // *Climate Research*. – 2002. – Vol. 19. – P. 193–212.
3. Savelieva N.I., Semiletov I.P., Vasilevskaya L.N., Pugach S.P. A climate shift in seasonal values of meteorological and hydrological parameters for Northeastern Asia // *Progress in Oceanography*. – 2000. – Vol. 47. – P. 279–297.
4. Semiletov I., Gustafsson Ö. East Siberian shelf study alleviates scarcity of observations // *Eos, Transactions American Geophysical Union*. – 2009. – Vol. 90, No. 17. – P. 145–146.
5. Zhang H., Wang X., You M., Liu C. Water-yield relations and water-use efficiency of winter wheat in the North China Plain // *Irrigation Science*. – 1999. – Vol. 19. – P. 37–45.
6. Anisimov O., Reneva S. Permafrost and changing climate: The Russian perspective // *Ambio*. – 2006. – Vol. 35, No. 4. – P. 169–175.
7. Wellman T.P., Voss C.I., Walvoord M.A. Impacts of climate, lake size, and supra- and sub-permafrost groundwater flow on lake-talik evolution, Yukon Flats, Alaska (USA) // *Hydrogeology Journal*. – 2013. – Vol. 21, No. 1. – P. 281–298.
8. Jorgenson M.T., Shur Y.L., Pullman E.R. Abrupt increase in permafrost degradation in Arctic Alaska // *Geophysical Research Letters*. – 2006. – Vol. 33. – L02503.
9. Zhang X., Walsh J.E. Toward a Seasonally Ice-Covered Arctic Ocean: Scenarios from the IPCC AR4 Model Simulations // *Journal of Climate*. – 2006. – Vol. 19, No. 9. – P. 1736–1753.
10. Lantuit H., Overduin P.P., Couture N., Wetterich S., Aré F., Atkinson D., Brown J., Cherkashov G., Drozdov D., Forbes D.L., Graves-Gaylord A., Grigoriev M., Hubberten H.W., Jordan J., Jorgenson T., Ødegård R.S., Ogorodov S., Pollard W.H., Rachold V., Sedenko S., Solomon S., Steenhuisen F., Streletskaya I., Vasiliev A. The Arctic Coastal Dynamics Database: A New Classification Scheme and Statistics on Arctic Permafrost Coastlines // *Estuaries and Coasts*. – 2012. – Vol. 35, No. 2. – P. 383–400.
11. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Углерод в Мировом океане. – М.: ГЕОС, 2021. – 462 с.
12. Shakhova N., Semiletov I., Leifer I., Salyuk A., Rekant P., Kosmach D. Geochemical and geophysical evidence of methane release over the East Siberian Arctic Shelf // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. – 2010. – Vol. 115, No. C8. – C08007.

13. Shakhova N., Semiletov I., Leifer I., Sergienko V., Salyuk A., Kosmach D., Chernykh D., Stubbs C., Nicolsky D., Tumskoy V., Gustafsson Ö. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf // *Nature Geoscience*. – 2014. – Vol. 7. – P. 64–70.
14. Bates T. S, Quinn P. K., Frossard A. A., Russell L. M., Hakala J., Petäjä T., Kulmala M., Covert D. S., Cappa C. D., Li S.-M., Hayden K. L., Nuaaman I., McLaren R., Massoli P., Canagaratna M. R., Onasch T. B., Sueper D., Worsnop D. R., Keene W. C. Measurements of ocean derived aerosol off the coast of California // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. – 2012. – Vol. 117, No. D21. – D21305.
15. McGuire A.D., Anderson L.G., Christensen T.R., Dallimore S., Guo L., Hayes D.J., Heimann M., Lorenson T.D., Macdonald R.W., Roulet N. Sensitivity of the carbon cycle in the Arctic to climate change // *Ecological Monographs*. – 2009. – Vol. 79, No. 4. – P. 523–555.
16. Friedlingstein P., Cox P., Betts R., Bopp L., von Bloh W., Brovkin V., Cadule P., Doney S., Eby M., Fung I., Bala G., John J., Jones C., Joos F., Kato T., Kawamiya M., Knorr W., Lindsay K., Matthews H.D., Raddatz T., Rayner P., Reick C., Roeckner E., Schnitzler K.G., Schnur R., Strassmann K., Weaver A.J., Yoshikawa C., Zeng N. Climate–Carbon Cycle Feedback Analysis: Results from the C4MIP Model Intercomparison // *Journal of Climate*. – 2006. – Vol. 19, No. 14. – P. 3337–3353.
17. Gruber S., Hoelzle M., Haerberli W. Permafrost thaw and destabilization of Alpine rock walls in the hot summer of 2003 // *Geophysical Research Letters*. – 2004. – Vol. 31, No. 13. – L13504.
18. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. – Geneva, Switzerland: IPCC, 2014. – 151 p.
19. Tarnocai C., Canadell J.G., Schuur E.A.G., Kuhry P., Mazhitova G., Zimov S. Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2009. – Vol. 23, No. 2. – GB2023.
20. Spencer R.G.M., Mann P.J., Dittmar T., Eglinton T.I., McIntyre C., Holmes R.M., Zimov N., Stubbins A. Detecting the signature of permafrost thaw in Arctic rivers // *Geophysical Research Letters*. – 2015. – Vol. 42, No. 8. – P. 2830–2835.
21. Martens J., Wild B., Semiletov I., Dudarev O., Gustafsson Ö. Circum-Arctic release of terrestrial carbon varies between regions and sources // *Nature Communications*. – 2022. – Vol. 13. – 5858.
22. Amon R.M.W., Rinehart A.J., Duan S., Louchouart P., Prokushkin A., Guggenberger G., Bauch D., Stedmon C., Raymond P.A., Holmes R.M., McClelland J.W., Peterson B.J., Walker S.A., Zhulidov A.V. Dissolved organic matter sources in large Arctic rivers // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2012. – Vol. 94. – P. 217–237.
23. Kaiser K., Canedo-Oropeza M., McMahon R., Amon R.M.W. Origins and transformations of dissolved organic matter in large Arctic rivers // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – 13064.

24. Perminova I.V., Shirshin E. A., Zherebker A., Pipko I. I., Pugach S. P., Dudarev O. V., Nikolaev E.N., Grigoryev A.S., Shakhova N., Semiletov, I. P. Signatures of Molecular Unification and Progressive Oxidation Unfold in Dissolved Organic Matter of the Ob-Irtysh River System along its Path to the Arctic Ocean // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, No. 1. – 19487.
25. Behnke M.I., McClelland J.W., Tank S.E., Kellerman A.M., Holmes R.M., Haghypour N., Eglinton T.I., Raymond P.A., Suslova A., Zhulidov A.V., Gurtovaya T.Y., Zimov N., Zimov S., Mutter E.A., Amos E., Spencer R.G.M. Pan-arctic riverine dissolved organic matter: Synchronous molecular stability, shifting sources and subsidies // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2021. – Vol. 35, No. 3. – e2020GB006871.
26. Guéguen C., McLaughlin F. A., Carmack E. C., Itoh M., Narita H., Nishino S. The nature of colored dissolved organic matter in the southern Canada Basin and East Siberian Sea // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. – 2012. – Vol. 81–84. – P. 102–113.
27. Drozdova A. N., Krylov I. N., Nedospasov A. A., Arashkevich E. G., Labutin, T. A. Fluorescent signatures of autochthonous dissolved organic matter production in Siberian shelf seas // *Frontiers in Marine Science*. – 2022. – Vol. 9. – 958134.
28. Shakhova N., Semiletov I., Chuvilin E. Understanding the Permafrost–Hydrate System and Associated Methane Releases in the East Siberian Arctic Shelf // *Geosciences*. – 2019. – Vol. 9, No. 6. – 251.
29. Delisle G. Temporal Variability of Subsea Permafrost and Gas Hydrate Occurrences as Function of Climate Change in the Laptev Sea, Siberia // *Polarforschung*. – 1998. – Vol. 68. – P. 221–225.
30. Nicolsky D., Shakhova N. Modeling sub-sea permafrost in the East Siberian Arctic Shelf: the Dmitry Laptev Strait // *Environmental Research Letters*. – 2010. – Vol. 5, No. 1. – 015006.
31. Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö. Extensive Methane Venting to the Atmosphere from Sediments of the East Siberian Arctic Shelf // *Science*. – 2010. – Vol. 327, No. 5970. – P. 1246–1250.
32. Semiletov I.P., Pipko I.I., Shakhova N.E., Dudarev O.V., Pugach S.P., Charkin A.N., McRoy C.P., Kosmach D., Gustafsson Ö. Carbon transport by the Lena River from its headwaters to the Arctic Ocean, with emphasis on fluvial input of terrestrial particulate organic carbon vs. carbon transport by coastal erosion // *Biogeosciences*. – 2011. – Vol. 8. – P. 2407–2426.
33. Grinko A.A., Goncharov I.V., Shakhova N.E., Gustafsson Ö., Oblasov N.V., Romankevich E.A., Zarubin A.G., Kashapov R.S., Chernykh D.V., Gershelisa E.V., Dudarev O.V., Mazurov A.K., Semiletov, I.P. Sediment organic matter in areas of intense methane release in the Laptev Sea: Characteristics of molecular composition // *Russian Geology and Geophysics*. – 2020. – Vol. 61, No. 4. – P. 456–477.

34. Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin A., Chernykh D., Kosmach D., Panteleev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson O. The East Siberian Arctic Shelf: Towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2015. – Vol. 373, No. 2052. – 20140451.
35. Overduin P.P., Liebner S., Knoblauch C., Günther F., Wetterich S., Schirrmeister L., Hubberten H.-W., Grigoriev M.N. Methane oxidation following submarine permafrost degradation: Measurements from a central Laptev Sea shelf borehole // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2015. – Vol. 120, No. 5. – P. 965–978.
36. Sapart C.J., Shakhova N., Semiletov I., Jansen J., Szidat S., Kosmach D., Dudarev O., van der Veen C., Egger M., Sergienko V., Salyuk A., Tumskey V., Tison J.-L., Röckmann T. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis // *Biogeosciences*. – 2017. – Vol. 14, No. 9. – P. 2283–2292.
37. Hayes D.J., Kicklighter D.W., McGuire A.D., Chen M., Zhuang Q., Yuan F., Melillo J.M., Wullschlegel S.D. The impacts of recent permafrost thaw on land–atmosphere greenhouse gas exchange // *Environmental Research Letters*. – 2014. – Vol. 9, No. 4. – 045005.
38. Max M.D., Johnson A.H., Dillon W.P. *Natural Gas Hydrate – Arctic Ocean Deepwater Resource Potential*. – Springer, 2013. – 113 p.
39. Semiletov I., Dudarev O., Luchin V., Charkin A., Shin K.-H., Tanaka N. The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters // *Geophysical Research Letters*. – 2005. – Vol. 32, No. 10. – L10614.
40. Semiletov I.P., Pipko I.I., Pivovarov N.Y., Popov V.V., Zimov S.A., Voropaev Y.V., Daviodov S.P. Atmospheric carbon emission from North Asian Lakes: a factor of global significance // *Atmospheric Environment*. – 1996. – Vol. 30, No. 10/11. – P. 1657–1671.
41. McClelland J.W., Holmes R.M., Peterson B.J., Stieglitz M. Increasing river discharge in the Eurasian Arctic: Consideration of dams, permafrost thaw, and fires as potential agents of change // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. – 2004. – Vol. 109, No. D18. – D18102.
42. Perdue E.M., Ritchie J.D. *Dissolved Organic Matter in Freshwaters* // *Treatise on Geochemistry*. – 2003. – Vol. 5. – P. 273–318.
43. Valdes Villaverde P., Jauregui C.A., Maske H. Rapid abiotic transformation of marine dissolved organic material to particulate organic material in surface and deep waters // *Biogeosciences Discussions*. – 2020. – P. 1–20.
44. Dittmar T., Kattner G. The biogeochemistry of the river and shelf ecosystem of the Arctic Ocean: A review // *Marine Chemistry*. – 2003. – Vol. 83, No. 3-4. – P. 103–120.

45. Benner R., Kaiser K. Biological and photochemical transformations of amino acids and lignin phenols in riverine dissolved organic matter // *Biogeochemistry*. – 2011. – Vol. 102, No. 1. – P. 209–222.
46. Johnston S.E., Shorina N., Bulygina E., Vorobjeva T., Chupakova A., Klimov S. I., Kellerman A.M., Guillemette F., Shiklomanov A., Podgorski D.C., Spencer R.G.M. Flux and Seasonality of Dissolved Organic Matter From the Northern Dvina (Severnaya Dvina) River, Russia // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2018. – Vol. 123, No. 3. – P. 1041–1056.
47. Spencer R.G.M., Kellerman A.M., Podgorski D.C., Macedo M.N., Jankowski K., Nunes D., Neill C. Identifying the Molecular Signatures of Agricultural Expansion in Amazonian Headwater Streams // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2019. – Vol. 124, No. 6. – P. 1637–1650.
48. Schnitzer M., Khan S.U. Humic substances in the environment. – New York: Marcel Dekker, 1972. – 327 p.
49. Bollag J.-M., Myers C. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances // *The Science of the Total Environment*. – 1992. – Vol. 117-118. – P. 357-366.
50. Smith H.J., Tigges M., D'Andrilli J., Parker A., Bothner B., Foreman C.M. Dynamic processing of DOM: Insight from exometabolomics, fluorescence spectroscopy, and mass spectrometry // *Limnology and Oceanography Letters*. – 2018. – Vol. 3, No. 3. – P. 225–235.
51. Kellerman A.M., Dittmar T., Kothawala D.N., Tranvik L.J. Persistence of dissolved organic matter in lakes related to its molecular characteristics // *Nature Geoscience*. – 2015. – Vol. 8, No. 6. – P. 454–457.
52. Mutabaruka R., Hairiah K., Cadisch G. Microbial degradation of hydrolysable and condensed tannin polyphenol-protein complexes in soils from different land-use histories // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2007. – Vol. 39, No. 7. – P. 1479–1492.
53. Marañón E. Phytoplankton growth rates in the Atlantic subtropical gyres // *Limnology and Oceanography*. – 2005. – Vol. 50, No. 1. – P. 299–310.
54. Lignell R. Excretion of organic carbon by phytoplankton: its relation to algal biomass, primary productivity and bacterial secondary productivity in the Baltic Sea // *Marine Ecology Progress Series*. – 1990. – Vol. 68. – P. 85–99.
55. Lancelot C. Gross Excretion Rates of Natural Marine Phytoplankton and Heterotrophic Uptake of Excreted Products in the Southern North Sea, as Determined by Short-Term Kinetics // *Marine Ecology Progress Series*. – 1979. – Vol. 1. – P. 179–186.
56. Senesi N., Xing B., Huang P. M. Biophysico-chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems // *John Wiley & Sons* – 2009. – P. 395–454.
57. Keiluweit M., Wanzek T., Kleber M., Nico P., Fendorf S. Anaerobic microsites have an unaccounted role in soil carbon stabilization // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8, No. 1. – 1771.

58. Hansell D. A., Carlson C. A. *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter* // Academic Press. – 2015. – P. 509–533.
59. Dittmar T., Stubbins A. *Dissolved Organic Matter in Aquatic Systems* // *Treatise on Geochemistry*. – 2nd ed. – Elsevier. – 2014. – Vol. 12. – P. 125–156.
60. Kurek M.R., Garcia-Tigreros F., Wickland K.P., Frey K.E., Dornblaser M.M., Striegl R.G., Niles S.F., McKenna M., Aukes P.J.K., Kyzivat E.D., Wang C., Pavelsky T.M., Smith L.C., Schiff S.L., Butman D., Spencer R.G.M. *Hydrologic and Landscape Controls on Dissolved Organic Matter Composition Across Western North American Arctic Lakes* // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2023. – Vol. 37, No. 1. – e2022GB007495.
61. Arellano A.R., Bianchi T.S., Hutchings J.A., Shields M.R., Cui X. *Differential effects of solid-phase extraction resins on the measurement of dissolved lignin-phenols and organic matter composition in natural waters* // *Limnology and Oceanography: Methods*. – 2018. – Vol. 16, No. 1. – P. 22–34.
62. Ertel J.R., Hedges J.I., Perdue E.M. *Lignin Signature of Aquatic Humic Substances* // *Science*. – 1984. – Vol. 223, No. 4635. – P. 485–487.
63. Rezende C.E., Pfeiffer W.C., Martinelli L.A., Tsamakidis E., Hedges J.I., Keil R. G. *Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay – RJ, Brasil* // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2010. – Vol. 87, No. 3. – P. 479–486.
64. Akpan E.I. *Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications*. – Springer, 2019. – 214 p.
65. Lobbes J.M., Fitznar H.P., Kattner G. *Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2000. – Vol. 64, No. 17. – P. 2973–2983.
66. Hedges J.I., Mann D.C. *The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1979. – Vol. 43, No. 11. – P. 1803–1807.
67. Leenheer J.A., Nanny M.A., McIntyre C. *Terpenoids as Major Precursors of Dissolved Organic Matter in Landfill Leachates, Surface Water, and Groundwater* // *Environmental Science & Technology*. – 2003. – Vol. 37, No. 11. – P. 2323–2331.
68. Leenheer J.A., Croué J.-P. *Characterizing aquatic dissolved organic matter* // *Environmental Science & Technology*. – 2003. – Vol. 37, No. 1. – P. 18A–26A.
69. Leenheer J.A., Noyes T.I., Rostad C.E., Davisson M.L. *Characterization and origin of polar dissolved organic matter from the Great Salt Lake* // *Biogeochemistry*. – 2004. – Vol. 69, No. 1. – P. 125–141.
70. Hertkorn N., Benner R., Frommberger M., Schmitt-Kopplin P., Witt M., Kaiser K., Kettrup A., Hedges J.I. *Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – Vol. 70, No. 12. – P. 2990–3010.

71. Lam B., Baer A., Alae M., Lefebvre B., Moser A., Williams A., Simpson A.J. Major structural components in freshwater dissolved organic matter // *Environmental Science & Technology*. – 2007. – Vol. 41, No. 24. – P. 8240–8247.
72. Lechtenfeld O.J., Kattner G., Flerus R., McCallister S.L., Schmitt-Kopplin P., Koch B.P. Molecular transformation and degradation of refractory dissolved organic matter in the Atlantic and Southern Ocean // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2014. – Vol. 126. – P. 321–337.
73. Kurek M.R., Wickland K.P., Nichols N.A., McKenna A.M., Anderson S.M., Dornblaser M.M., Koupaei-Abyazani N., Poulin B.A., Bansal S., Fellman J.B., Druschel G.K., Bernhardt E.S., Spencer R.G. Linking Dissolved Organic Matter Composition to Landscape Properties in Wetlands Across the United States of America // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2024. – Vol. 38, No. 5. – e2023GB008025.
74. Li S., Harir M., Bastviken D., Schmitt-Kopplin P., Gonsior M., Enrich-Prast A., Valle J., Hertkorn N. Dearomatization drives complexity generation in freshwater organic matter // *Nature*. – 2024. – Vol. 628, No. 8009. – P. 776–781.
75. Moran M.A., Kujawinski E.B., Stubbins A., Fatland R., Aluwihare L.I., Buchan A., Crump B.C., Dorrestein P.C., Dyhrman S.T., Hess N.J., Howe B., Longnecker K., Medeiros P.M., Niggemann J., Obernosterer I., Repeta D.J., Waldbauer J.R. Deciphering ocean carbon in a changing world // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2016. – Vol. 113, No. 12. – P. 3143–3151.
76. Benner R., Pakulski J.D., McCarthy M., Hedges J.I., Hatcher P.G. Bulk Chemical Characteristics of Dissolved Organic Matter in the Ocean // *Science*. – 1992. – Vol. 255, No. 5051. – P. 1561–1564.
77. Dittmar T., Paeng J. A heat-induced molecular signature in marine dissolved organic matter // *Nature Geoscience*. – 2009. – Vol. 2, No. 3. – P. 175–179.
78. Nebbioso A., Piccolo A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): A critical review // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 405, No. 1. – P. 109–124.
79. Liu Z., Sleighter R.L., Zhong J., Hatcher P.G. The chemical changes of DOM from black waters to coastal marine waters by HPLC combined with ultrahigh resolution mass spectrometry // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2011. – Vol. 92, No. 2. – P. 205–216.
80. Bianchi T.S., DiMarco S.F., Smith R.W., Schreiner K.M. A gradient of dissolved organic carbon and lignin from Terrebonne–Timbalier Bay estuary to the Louisiana shelf (USA) // *Marine Chemistry*. – 2007. – Vol. 117, No. 1-4. – P. 32–41.
81. Sleighter R.L., Hatcher P.G. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Marine Chemistry*. – 2008. – Vol. 110, No. 3-4. – P. 140–152.
82. Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А. Биогеохимия лигнина. – М.: Наука, 2010. – 339 с.

83. Köhler H., Meon B., Gordeev V.V., Spitzky A., Amon R.M.W. Dissolved organic matter (DOM) in the estuaries of Ob and Yenisei and the adjacent Kara Sea, Russia // *Siberian River Run-off in the Kara Sea: Characterization, Quantification, Variability, and Environmental Significance* / Eds. R. Stein, K. Fahl, D.K. Fütterer, E.M. Galimov, O.V. Stepanets. – Elsevier, 2003. – P. 281–308.
84. Cauwet G., Sidorov I. The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution // *Marine Chemistry*. – 1996. – Vol. 53. – P. 211–227.
85. Kattner G., Lobbes J.M., Fitznar H.P., Engbrodt R., Nöthig E.-M., Lara R.J. Tracing dissolved organic substances and nutrients from the Lena River through Laptev Sea (Arctic) // *Marine Chemistry*. – 1999. – Vol. 65. – P. 25–39.
86. Zark M., Dittmar T. Universal molecular structures in natural dissolved organic matter // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9, No. 1. – 3178.
87. Santos L., Santos E.B.H., Dias J.M., Cunha A., Almeida A. Photochemical and microbial alterations of DOM spectroscopic properties in the estuarine system Ria de Aveiro // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2014. – Vol. 13, No. 8. – P. 1146–1159.
88. Azam F., Malfatti F. Microbial structuring of marine ecosystems // *Nature Reviews Microbiology*. – 2007. – Vol. 5, No. 10. – P. 782–791.
89. van Dongen B.E., Semiletov I., Weijers J.W.H., Gustafsson Ö. Contrasting lipid biomarker composition of terrestrial organic matter exported from across the Eurasian Arctic by the five great Russian Arctic rivers // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2008. – Vol. 22, No. 1. – GB1011.
90. Vonk J.E., Sanchez-Garcia L., van Dongen B.E., Alling V., Kosmach D., Charkin A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Shakhova N., Roos P., Eglinton T.I., Andersson A., Gustafsson Ö. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia // *Nature*. – 2012. – Vol. 489. – P. 137–140.
91. Tfaily M.M., Hodgkins S., Podgorski D.C., Chanton J.P., Cooper W.T. Comparison of dialysis and solid-phase extraction for isolation and concentration of dissolved organic matter prior to Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 407, No. 2. – P. 361–371.
92. Kaiser E., Simpson A.J., Dria K.J., Sulzberger B., Hatcher, P.G. Solid-State and Multidimensional Solution-State NMR of Solid Phase Extracted and Ultrafiltered Riverine Dissolved Organic Matter // *Environmental Science & Technology*. – 2003. – Vol. 37, No. 13. – P. 2929–2935.
93. Helms J. R., Mao J., Chen H., Perdue E.M., Green N.W., Hatcher P.G., Mopper K., Stubbins A. Spectroscopic characterization of oceanic dissolved organic matter isolated by reverse osmosis coupled with electrodialysis // *Marine Chemistry*. – 2015. – Vol. 177, Pt. 2. – P. 278–287.

94. Vetter T.A., Perdue E.M., Ingall E., Koprivnjak J.-F., Pfromm P.H. Combining reverse osmosis and electro dialysis for more complete recovery of dissolved organic matter from seawater // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – Vol. 56, No. 3. – P. 383–387.
95. Gurtler B.K., Vetter T.A., Perdue E.M., Ingall E., Koprivnjak J.F., Pfromm P.H. Combining reverse osmosis and pulsed electrical current electro dialysis for improved recovery of dissolved organic matter from seawater // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 332, No. 1-2. – P. 28–36.
96. Walker S.P., Wachs T.D., Grantham-McGregor S., Black M.M., Nelson C.A., Huffman S.L., Baker-Henningham H., Chang S.M., Hamadani J.D., Lozoff B., Gardner J.M., Powell C.A., Rahman A., Richter L. Inequality in early childhood: risk and protective factors for early child development // *The Lancet*. – 2011. – Vol. 378, No. 9799. – P. 1325–1338.
97. Guo X. Use and exchange of genetic resources in molluscan aquaculture // *Reviews in Aquaculture*. – 2009. – Vol. 1, No. 3-4. – P. 251–259.
98. Aiken G.R. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances // *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water* –1985. – P. 363–385.
99. Khreptugova A.N., Mikhnevich, T. A., Molodykh, A. A., Melnikova, S. V., Konstantinov, A. I., Rukhovich, G. D., Volikov A.B., Perminova I.V. Comparative Studies on Sorption Recovery and Molecular Selectivity of Bondesil PPL versus Bond Elut PPL Sorbents with Regard to Fulvic Acids // *Water*. – 2021. – Vol. 13, No. 24. – 3553.
100. Peuravuori J., Monteiro A., Eglite L., Pihlaja K. Comparative study for separation of aquatic humic-type organic constituents by DAX-8, PVP and DEAE sorbing solids and tangential ultrafiltration: Elemental composition, size-exclusion chromatography, UV-vis and FT-IR // *Talanta*. – 2005. – Vol. 65, No. 2. – P. 408–422.
101. Perminova I.V., Dubinenkov I.V., Kononikhin A.S., Konstantinov A.I., Zhrebker A.Y., Andzhushev M.A., Lebedev V.A., Bulygina E., Holmes R.M., Kostyukevich Y., Popov I.A., Nikolaev E. N. Molecular mapping of sorbent selectivities with respect to isolation of arctic dissolved organic matter as measured by fourier transform mass spectrometry // *Environmental Science & Technology*. – 2014. – Vol. 48, No. 13. – P. 7461–7468.
102. Li Y., Harir M., Lucio M., Kanawati B., Smirnov K., Flerus R., Koch B.P., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N. Proposed Guidelines for Solid Phase Extraction of Suwannee River Dissolved Organic Matter // *Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 88, No. 13. – P. 6680–6688.
103. Volikov A.B., Sobolev, N. A., Khreptugova, A. N., Perminova, I. V. Static and dynamic sorption of DOM on Bond Elute PPL and Bondesil PPL sorbents: physical-chemical characteristics // *Separation Science and Technology*. – 2023. – Vol. 58, No. 4. – P. 642–653.

104. Dittmar T., Koch B., Hertkorn N., Kattner G. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater // *Limnology and Oceanography: Methods*. – 2008. – Vol. 6. – P. 230–235.
105. Green N.W., Perdue E.M., Aiken G.R., Butler K.D., Chen H., Dittmar T., Niggemann J., Stubbins A. An intercomparison of three methods for the large-scale isolation of oceanic dissolved organic matter // *Marine Chemistry*. – 2014. – Vol. 161. – P. 14–19.
106. Felgate S. L., Craig A.J., Moodie L.W., Hawkes J. Characterization of a Newly Available Coastal Marine Dissolved Organic Matter Reference Material (TRM-0522) // *Analytical Chemistry*. – 2023. – Vol. 95, No. 16. – P. 6559–6567.
107. Stenson A.C., Marshall A.G., Cooper W.T. Exact masses and chemical formulas of individual Suwannee River fulvic acids from ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra // *Analytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 75, No. 6. – P. 1275–1284.
108. Kujawinski E.B., Hatcher P.G., Freitas M.A. High-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry of Humic and Fulvic Acids: Improvements and Comparisons // *Analytical Chemistry*. – 2001. – Vol. 74, No. 2. – P. 413–419.
109. Hertkorn N., Ruecker C., Meringer M., Gugisch R., Frommberger M., Perdue E.M., Witt M., Schmitt-Kopplin P. High-precision frequency measurements: Indispensable tools at the core of the molecular-level analysis of complex systems // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2007. – Vol. 389, No. 5. – P. 1311–1327.
110. Prokai L., Simonsick W.J. Electrospray ionization mass spectrometry coupled with size-exclusion chromatography // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 1993. – Vol. 7, No. 9. – P. 853–856.
111. Piccolo A., Spiteller M. Electrospray ionization mass spectrometry of terrestrial humic substances and their size fractions // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 377, No. 6. – P. 1047–1059.
112. Meija J. Mathematical tools in analytical mass spectrometry // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2006. – Vol. 385, No. 3. – P. 486–499.
113. Mueller C.6 Kremb S., Gonsior M., Brack-Werner R., Voolstra C. R., Schmitt-Kopplin P. Advanced identification of global bioactivity hotspots via screening of the metabolic fingerprint of entire ecosystems // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10, No. 1. – 13109.
114. Herzsprung P., Hertkorn N., von Tümpling W., Harir M., Friese K., Schmitt-Kopplin P. Understanding molecular formula assignment of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry data of natural organic matter from a chemical point of view // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 406, No. 30. – P. 7977–7987.

115. Leyva D., Tose L.V., Porter J., Wolff J., Jaffé R. Understanding the structural complexity of dissolved organic matter: isomeric diversity // *Faraday Discussions*. – 2019. – Vol. 218. – P. 431–440.
116. Hawkes J.A., Patriarca C., Sjöberg P.J.R., Tranvik L.J., Bergquist J. Extreme isomeric complexity of dissolved organic matter found across aquatic environments // *Limnology and Oceanography Letters*. – 2018. – Vol. 3, No. 2. – P. 21–30.
117. He C., Zhang Y., Li Y., Zhuo X., Li Y., Zhang C., Shi Q. In-House Standard Method for Molecular Characterization of Dissolved Organic Matter by FT-ICR Mass Spectrometry // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, No. 20. – P. 11730–11736.
118. Kim S., Kramer R.W., Hatcher P.G. Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van Krevelen Diagram // *Analytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 75, No. 20. – P. 5336–5344.
119. Sleighter R.L., Hatcher P.G. Fourier Transform Mass Spectrometry for the Molecular Level Characterization of Natural Organic Matter: Instrument Capabilities, Applications, and Limitations // *Mass Spectrometry Reviews*. – 2008. – Vol. 27, No. 2. – P. 81–99.
120. Hockaday W.C., Purcell J.M., Marshall A.G., Baldock J.A., Hatcher P.G. Electrospray and photoionization mass spectrometry for the characterization of organic matter in natural waters: A qualitative assessment // *Limnology and Oceanography: Methods*. – 2009. – Vol. 7. – P. 81–95.
121. Perminova I.V. From green chemistry and nature-like technologies towards ecoadaptive chemistry and technology // *Pure and Applied Chemistry*. – 2019. – Vol. 91, No. 5. – P. 851–864.
122. Orlov A. A., Zhrebker A., Eletskaia A.A., Chernikov V.S., Kozlovskaya L.I., Zhernov Y. V., Kostyukevich Y., Palyulin V.A., Nikolaev E.N., Osolodkin D.I., Perminova I.V. Examination of molecular space and feasible structures of bioactive components of humic substances by FTICR MS data mining in ChEMBL database // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, No. 1. – P. 12066.
123. Koch B.P., Dittmar T. From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2006. – Vol. 20, No. 5. – P. 926–932.
124. Pugach S.P., Pipko I.I., Shakhova N.E., Shirshin E.A., Perminova I.V., Gustafsson Ö., Bondur V.G., Ruban A.S., Semiletov I.P. Dissolved organic matter and its optical characteristics in the Laptev and East Siberian seas: spatial distribution and interannual variability (2003–2011) // *Ocean Science*. – 2018. – Vol. 14, No. 1. – P. 87–103.
125. Dubinenkov I., Flerus R., Schmitt-Kopplin P., Kattner G., Koch B.P. Origin-specific molecular signatures of dissolved organic matter in the Lena Delta // *Biogeochemistry*. – 2015. – Vol. 123, No. 1-2. – P. 1–14.

126. Mann P.J., Davydova A., Zimov N., Spencer R.G.M., Davydov S., Bulygina E., Zimov S., Holmes R.M. Controls on the composition and lability of dissolved organic matter in Siberia's Kolyma River basin // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2012. – Vol. 117, No. G1. – G01028.
127. Zhrebker A., Podgorski D.C., Kholodov V.A., Orlov A.A., Yaroslavtseva N.V., Kharybin O., Kholodov A., Spector V., Spencer R.G.M., Nikolaev E., Perminova I.V. The Molecular Composition of Humic Substances Isolated From Yedoma Permafrost and Alas Cores in the Eastern Siberian Arctic as Measured by Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2019. – Vol. 124, No. 8. – P. 2432–2445.
128. Stedmon C.A., Nelson N.B. The Optical Properties of DOM in the Ocean // *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter* / Eds. D.A. Hansell, C.A. Carlson. – 2nd ed. – Academic Press, 2015. – P. 481–508.
129. Laane R.W.P.M., Koole L. The relation between fluorescence and dissolved organic carbon in the Ems-Dollart estuary and the Western Wadden Sea // *Netherlands Journal of Sea Research*. – 1982. – Vol. 15, No. 2. – P. 217–227.
130. Korshin G.V., Li C.-W., Benjamin M.M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory // *Water Research*. – 1997. – Vol. 31, No. 7. – P. 1787–1795.
131. Glukhovets D., Kopelevich O., Yushmanova A., Vazyulya S., Sheberstov S., Karalli P., Sahling I. Evaluation of the CDOM absorption coefficient in the arctic seas based on sentinel-3 OLCI data // *Remote Sensing*. – 2020. – Vol. 12, No. 19. – 3210.
132. Nelson N.B., Siegel D.A., Carlson C.A., Swan C. Tracing global biogeochemical cycles and meridional overturning circulation using chromophoric dissolved organic matter // *Geophysical Research Letters*. – 2010. – Vol. 37, No. 3. – L03610.
133. Stubbins A., Lapierre J.-F., Berggren M., Prairie Y.T., Dittmar T., del Giorgio P.A. What's in an EEM? Molecular Signatures Associated with Dissolved Organic Fluorescence in Boreal Canada // *Environmental Science & Technology*. – 2014. – Vol. 48, No. 18. – P. 10598–10606.
134. Kong X. Molecular and optical characterization of dissolved organic matter in the Central Arctic Ocean [PhD Thesis]. – University of Oldenburg, 2022. – 180 p.
135. Helms J.R., Stubbins A., Ritchie J.D., Minor E. C., Kieber D.J., Reviewed K.M. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter // *Limnology and Oceanography*. – 2008. – Vol. 53, No. 3. – P. 955–969.

136. Chin Y.-P., Aiken G.R., O'Loughlin E. Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances // *Environmental Science & Technology*. – 1994. – Vol. 28, No. 11. – P. 1853–1858.
137. Weishaar J.L., Aiken G.R., Bergamaschi B.A., Fram M.S., Fujii R., Mopper K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon // *Environmental Science & Technology*. – 2003. – Vol. 37, No. 20. – P. 4702–4708.
138. Guéguen C., Guo L., Tanaka N. Distributions and characteristics of colored dissolved organic matter in the Western Arctic Ocean // *Continental Shelf Research*. – 2005. – Vol. 25, No. 10. – P. 1195–1207.
139. McKnight D.M., Boyer E.W., Westerhoff P.K., Doran P.T., Kulbe T., Andersen D.T. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity // *Limnology and Oceanography*. – 2001. – Vol. 46, No. 1. – P. 38–48.
140. Coble P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy // *Marine Chemistry*. – 1996. – Vol. 51, No. 4. – P. 325–346.
141. Coble P.G. Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107, No. 2. – P. 402–418.
142. Zsolnay A., Baigar E., Jimenez M., Steinweg B., Saccomandi F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying // *Chemosphere*. – 1999. – Vol. 38, No. 1. – P. 45–50.
143. Fellman J.B., Hood E., Spencer R.G.M. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review // *Limnology and Oceanography*. – 2010. – Vol. 55, No. 6. – P. 2452–2462.
144. Huguet A., Vacher L., Relexans S., Saubusse S., Froidefond J.M., Parlanti E. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary // *Organic Geochemistry*. – 2009. – Vol. 40, No. 6. – P. 706–719.
145. Cory R.M., McKnight D.M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter // *Environmental Science & Technology*. – 2005. – Vol. 39, No. 21. – P. 8142–8149.
146. Zhrebker A., Shirshin E., Rubekina A., Kharybin O., Kononikhin A., Kulikova N.A., Zaitsev K.V., Roznyatovsky V.A., Grishin Y.K., Perminova I.V., Nikolaev E.N. Optical Properties of Soil Dissolved Organic Matter Are Related to Acidic Functions of Its Components as Revealed by Fractionation, Selective Deuteromethylation, and Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry // *Environmental Science & Technology*. – 2020. – Vol. 54, No. 5. – P. 2667–2677.

147. Aguilar-Alarcón P., Zhrebker A., Rubekina A., Shirshin E., Simonsen A., Kolarevic J., Lazado C.C., Nikolaev E.N., Asimakopoulos A. G., Mikkelsen Ø. Impact of ozone treatment on dissolved organic matter in land-based recirculating aquaculture systems studied by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Science of The Total Environment*. – 2022. – Vol. 843. – 157028.
148. Murphy K.R., Bro R., Stedmon C.A. *Chemometric Analysis of Organic Matter Fluorescence // Aquatic Organic Matter Fluorescence* / Eds. P.G. Coble, J. Lead, A. Baker, D.M. Reynolds, R.G.M. Spencer. – Cambridge University Press, 2014. – P. 339–375.
149. Stedmon C.A., Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial // *Limnology and Oceanography: Methods*. – 2008. – Vol. 6, No. 11. – P. 572–579.
150. Bro R. PARAFAC. Tutorial and applications // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 1997. – Vol. 38, No. 2. – P. 149–171.
151. Stedmon C.A., Markager S., Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy // *Marine Chemistry*. – 2003. – Vol. 82, No. 3–4. – P. 239–254.
152. Harshman R.A. Foundations of the PARAFAC procedure: Models and conditions for an "explanatory" multi-modal factor analysis // *UCLA Working Papers in Phonetics*. – 1970. – Vol. 16. – P. 1–84.
153. Murphy K.R., Stedmon C.A., Graeber D., Bro R. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC // *Analytical Methods*. – 2013. – Vol. 5, No. 23. – P. 6557–6566.
154. Drozdova A.N., Patsaeva S.V., Khundzhua D.A. Fluorescence of dissolved organic matter as a marker for distribution of desalinated waters in the Kara Sea and bays of Novaya Zemlya archipelago // *Oceanology*. – 2017. – Vol. 57, No. 1. – P. 41–47.
155. Walker S.A., Amon R.M.W., Stedmon C.A. Variations in high-latitude riverine fluorescent dissolved organic matter: A comparison of large Arctic rivers // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2013. – Vol. 118, No. 4. – P. 1689–1702.
156. Hertkorn N., Permin A., Perminova I., Kovalevskii D., Yudov M., Petrosyan V., Kettrup A. Comparative Analysis of Partial Structures of a Peat Humic and Fulvic Acid Using One- and Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // *Journal of Environmental Quality*. – 2002. – Vol. 31, No. 2. – P. 375–387.
157. Simpson A.J., McNally D.J., Simpson M.J. NMR spectroscopy in environmental research: From molecular interactions to global processes // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. – 2011. – Vol. 58, No. 3–4. – P. 97–175.

158. Hertkorn N., Harir M., Koch B.P., Michalke B., Schmitt-Kopplin P. High-field NMR spectroscopy and FTICR mass spectrometry: Powerful discovery tools for the molecular level characterization of marine dissolved organic matter // *Biogeosciences*. – 2013. – Vol. 10, No. 3. – P. 1583–1624.
159. Skjemstad J.O., Frost R.L., Barron P.F. Structural Units in Humic Acids from South-eastern Queensland Soils as Determined by <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy // *Australian Journal of Soil Research*. – 1983. – Vol. 21, No. 4. – P. 539–548.
160. Kalbitz K., Schwesig D., Schmerwitz J., Kaiser K., Haumaier L., Glaser B., Ellerbrock R., Leinweber P. Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2003. – Vol. 35, No. 8. – P. 1129–1142.
161. Perminova I.V., Shirshin E.A., Konstantinov A.I., Zhrebker A., Lebedev V.A., Dubinenkov I.V., Kulikova N.A., Nikolaev E.N., Bulygina E., Holmes R.M. The Structural Arrangement and Relative Abundance of Aliphatic Units May Effect Long-Wave Absorbance of Natural Organic Matter as Revealed by <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy // *Environmental Science & Technology*. – 2018. – Vol. 52, No. 21. – P. 12526–12537.
162. Kaiser E., Simpson A.J., Dria K.J., Sulzberger B., Hatcher P.G. Solid-State and Multidimensional Solution-State NMR of Solid Phase Extracted and Ultrafiltered Riverine Dissolved Organic Matter // *Environmental Science & Technology*. – 2003. – Vol. 37, No. 13. – P. 2929–2935.
163. Majumdar D.R., Bliumkin L., Lane D., Soong R., Simpson M., Simpson A.J. Analysis of DOM phototransformation using a looped NMR system integrated with a sunlight simulator // *Water Research*. – 2017. – Vol. 120. – P. 64–76.
164. Li Y., Harir M., Lucio M., Gonsior M., Koch B.P., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N. Comprehensive structure-selective characterization of dissolved organic matter by reducing molecular complexity and increasing analytical dimensions // *Water Research*. – 2016. – Vol. 106. – P. 477–487.
165. Perminova I.V., Grechishcheva N.Y., Petrosyan V.S. Relationships between Structure and Binding Affinity of Humic Substances for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Relevance of Molecular Descriptors // *Environmental Science & Technology*. – 1999. – Vol. 33, No. 21. – P. 3781–3787.
166. Wünsch U.J., Acar E., Koch B.P., Murphy K.R., Schmitt-Kopplin P., Stedmon C.A. The Molecular Fingerprint of Fluorescent Natural Organic Matter Offers Insight into Biogeochemical Sources and Diagenetic State // *Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 90, No. 24. – P. 14188–14197.
167. Herzsprung P., Von Tümpling W., Hertkorn N., Harir M., Büttner O., Bravidor J., Friese K., Schmitt-Kopplin P. Variations of DOM quality in inflows of a drinking water reservoir: Linking of

- van Krevelen diagrams with EEMF spectra by rank correlation // *Environmental Science & Technology*. – 2012. – Vol. 46, No. 10. – P. 5511–5518.
168. Kellerman A.M., Guillemette F., Podgorski D.C., Aiken G.R., Butler K.D., Spencer R.G.M. Unifying Concepts Linking Dissolved Organic Matter Composition to Persistence in Aquatic Ecosystems // *Environmental Science & Technology*. – 2018. – Vol. 52, No. 5. – P. 2538–2548.
169. Mostafa S., Korak J.A., Shimabuku K., Glover C.M., Rosario-Ortiz F.L. Relation between optical properties and formation of reactive intermediates from different size fractions of organic matter // *ACS Symposium Series*. – 2014. – Vol. 1160. – P. 159–179.
170. De Haan H. Effect of a fulvic acid fraction on the growth of a *Pseudomonas* from Tjeukemeer (The Netherlands) // *Freshwater Biology*. – 1974. – Vol. 4, No. 4. – P. 301–310.
171. Peuravuori J., Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances // *Analytica Chimica Acta*. – 1997. – Vol. 337, No. 2. – P. 133–149.
172. Wünsch U.J., Murphy K.R., Stedmon C.A. The One-Sample PARAFAC Approach Reveals Molecular Size Distributions of Fluorescent Components in Dissolved Organic Matter // *Environmental Science & Technology*. – 2017. – Vol. 51, No. 20. – P. 11900–11908.
173. McKay G., Korak J.A., Erickson P.R., Latch D.E., McNeill K., Rosario-Ortiz F.L. The Case Against Charge Transfer Interactions in Dissolved Organic Matter Photophysics // *Environmental Science & Technology*. – 2018. – Vol. 52, No. 2. – P. 406–414.
174. Kalbitz K., Schmerwitz J., Schwesig D., Matzner E. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties // *Geoderma*. – 2003. – Vol. 113, No. 3-4. – P. 273–291.
175. Ewald M., Berger P., Visser S.A. UV-visible absorption and fluorescence properties of fulvic acids of microbial origin as functions of their molecular weights // *Geoderma*. – 1988. – Vol. 43, No. 1. – P. 11–20.
176. Kalbitz K., Geyer W., Geyer S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances – a reflection of land use history in a fen area // *Biogeochemistry*. – 1999. – Vol. 47, No. 2. – P. 219–238.
177. Sleighter R. L., Liu Z., Xue J., Hatcher P.G. Multivariate statistical approaches for the characterization of dissolved organic matter analyzed by ultrahigh resolution mass spectrometry // *Environmental Science & Technology*. – 2010. – Vol. 44, No. 19. – P. 7576–7582.
178. Maie N., Scully N.M., Pisani O., Jaffé R. Composition of a protein-like fluorophore of dissolved organic matter in coastal wetland and estuarine ecosystems // *Water Research*. – 2007. – Vol. 41, No. 3. – P. 563–570.
179. Aiken G.R. Fluorescence and Dissolved Organic Matter // *Aquatic Organic Matter Fluorescence* / Eds. P.G. Coble, J. Lead, A. Baker, D.M. Reynolds, R.G.M. Spencer. – Cambridge University Press, 2014. – P. 35–74.

180. Yamashita Y., Jaffé R., Maie N., Tanoue E. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) // *Limnology and Oceanography*. – 2008. – Vol. 53, No. 5. – P. 1900–1908.
181. Kellerman A.M., Dittmar T., Kothawala D.N., Tranvik L.J. Chemodiversity of dissolved organic matter in lakes driven by climate and hydrology // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – 3804.
182. Wünsch U.J., Gonçalves-Araujo R., Granskog M.A., Ebbesen L.G., Papadimitraki M., Stedmon C.A. Fluorescence as a tracer of the susceptibility of dissolved organic matter to photodegradation in the Arctic Ocean // *Limnology and Oceanography*. – 2025. – Vol. 70, No. 1. – P. 1–16.
183. Starr S.F., Wickland K.P., Kellerman A.M., McKenna A.M., Kurek M.R., Miller A., Katsaras A., Douglas T.A., Mackelprang R., Shade A.L., Spencer R.G.M. Organic Matter Composition Versus Microbial Source: Controls on Carbon Loss From Fen Wetland and Permafrost Soils // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2025. – Vol. 130, No. 5. – e2024JG008421.
184. Holt A.D., Kellerman A.M., Li W., Stubbins A., Wagner S., McKenna A., Fellman J., Hood E., Spencer R.G.M. Assessing the Role of Photochemistry in Driving the Composition of Dissolved Organic Matter in Glacier Runoff // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2021. – Vol. 126, No. 12. – e2021JG006516.
185. Kellerman A.M., Vonk J., McColaugh S., Podgorski D.C., van Winden, E., Hawkings J.R., Johnston S.E., Humayun M., Spencer R.G.M. Molecular Signatures of Glacial Dissolved Organic Matter From Svalbard and Greenland // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2021. – Vol. 35, No. 3. – e2020GB006709.
186. Jaffé R., McKnight D., Maie N., Cory R., McDowell W.H., Campbell J.L. Spatial and temporal variations in DOM composition in ecosystems: The importance of long-term monitoring of optical properties // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2008. – Vol. 113, No. G4. – G04032.
187. Kothawala D.N., Murphy K.R., Stedmon C.A., Weyhenmeyer G.A., Tranvik L.J. Inner filter correction of dissolved organic matter fluorescence // *Limnology and Oceanography: Methods*. – 2013. – Vol. 11, No. 12. – P. 616–630.
188. Lawaetz A.J., Stedmon C.A. Fluorescence Intensity Calibration Using the Raman Scatter Peak of Water // *Applied Spectroscopy*. – 2009. – Vol. 63, No. 8. – P. 936–940.
189. Krylov I.N., Drozdova A.N., Labutin T.A. Albatross R package to study PARAFAC components of DOM fluorescence from mixing zones of arctic shelf seas // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 2020. – Vol. 207. – 104186.

190. Volikov A., Rukhovich G., Perminova I.V. NOMspectra: An Open-Source Python Package for Processing High Resolution Mass Spectrometry Data on Natural Organic Matter // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. – 2023. – Vol. 34, No. 12. – P. 2636–2645.
191. Zhrebker A., Kim S., Schmitt-Kopplin P., Spencer R.G.M., Lechtenfeld O., Podgorski D. C., Hertkorn N., Harir M., Nurfajin N., Koch B., Nikolaev E.N., Shirshin E.A., Berezin S.A., Kats D.S., Rukhovich G.D., Perminova I.V. Interlaboratory comparison of humic substances compositional space as measured by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2020. – Vol. 92, No. 9. – P. 1447–1467.
192. Schollée J.E., Schymanski E.L., Stravs M.A., Gulde R., Thomaidis N.S., Hollender J. Similarity of High-Resolution Tandem Mass Spectrometry Spectra of Structurally Related Micropollutants and Transformation Products // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. – 2017. – Vol. 28, No. 12. – P. 2692–2704.
193. Dvorski S.E.M., Gonsior M., Hertkorn N., Uhl J., Müller H., Griebler C., Schmitt-Kopplin P. Geochemistry of Dissolved Organic Matter in a Spatially Highly Resolved Groundwater Petroleum Hydrocarbon Plume Cross-Section // *Environmental Science & Technology*. – 2016. – Vol. 50, No. 11. – P. 5536–5546.
194. Cory R.M., McKnight D.M., Chin Y.-P., Miller P., Jaros C.L. Chemical characteristics of fulvic acids from Arctic surface waters: Microbial contributions and photochemical transformations // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2007. – Vol. 112, No. G4. – G04S51.
195. Kraus T.E.C., Dahlgren R.A., Zasoski R.J. Tannins in nutrient dynamics of forest ecosystems – a review // *Plant and Soil*. – 2003. – Vol. 256, No. 1. – P. 41–66.
196. Jaffé R., Yamashita Y., Maie N., Cooper W.T., Dittmar T., Dodds W.K., Jones J.B., Myoshi T., Ortiz-Zayas J.R., Podgorski D.C., Watanabe A. Dissolved Organic Matter in Headwater Streams: Compositional Variability across Climatic Regions of North America // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2012. – Vol. 94. – P. 95–108.
197. Khreptugova A.N., Konstantinov A.I., Mikhnevich T.A., Matsubara F., Gustafsson Ö., Semiletov I.P., Perminova I.V. Onboard Large-Scale Isolation and Characterization of Three Reference DOM Materials from Siberian Arctic Shelf Marine Water // *ACS Omega*. – 2025. – Vol. 10, No. 1. – P. 1–12.
198. Sobolev, N. A., Larionov, K. S., Mryasova, D. S., Khreptugova, A. N., Volikov, A. B., Konstantinov, A. I., Volkov, D.S., Perminova, I. V. Yedoma Permafrost Releases Organic Matter with Lesser Affinity for Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> as Compared to Peat from the Non-Permafrost Area: Risk of Rising Toxicity of Potentially Toxic Elements in the Arctic Ocean // *Toxics*. – 2023. – Vol. 11, No. 6. – P. 483. – DOI 10.3390/toxics11060483.

199. Stein R., Macdonald R.W. (Eds.). *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. – 363 p.
200. Romanovskii N.N., Hubberten H.W., Gavrillov A.V., Tumskey V.E., Tipenko G.S., Grigoriev M. N., Siegert C. Thermokarst and land-ocean interactions, Laptev Sea region, Russia // *Permafrost and Periglacial Processes*. – 2000. – Vol. 11, No. 2. – P. 137–152.
201. Swenson M.M., Oyler A.R., Minor E.C. Rapid solid phase extraction of dissolved organic matter // *Limnology and Oceanography: Methods*. – 2014. – Vol. 12, No. 10. – P. 713–728.
202. Mosher J.J., Klein G.C., Marshall A.G., Findlay R.H. Influence of bedrock geology on dissolved organic matter quality in stream water // *Organic Geochemistry*. – 2010. – Vol. 41, No. 11. – P. 1177–1188.
203. Einsiedl F., Hertkorn N., Wolf M., Frommberger M., Schmitt-Kopplin P., Koch B.P. Rapid biotic molecular transformation of fulvic acids in a karst aquifer // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – Vol. 71, No. 22. – P. 5474–5482.
204. Machado W., Franchini J. C., de Fátima Guimarães M., Filho J. T. Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6, No. 6. – e04078.
205. Ruggiero P., Interesse F.S., Cassidei L., Sciacovelli O. <sup>1</sup>H NMR spectra of humic and fulvic acids and their peracetic oxidation products // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1980. – Vol. 44, No. 4. – P. 603–609.
206. Brown J., Ferrians Jr. O.J., Heginbottom J.A., Melnikov E.S. *Circum-Arctic Map of Permafrost and Ground-Ice Conditions, Version 2*. – Boulder, Colorado USA: National Snow and Ice Data Center, 1998.
207. Overduin P.P., Schneider von Deimling T., Miesner F., Grigoriev M.N., Ruppel C., Vasiliev A., Lantuit H., Juhls B., Westermann S. Submarine Permafrost Map in the Arctic Modeled Using 1-D Transient Heat Flux (SuPerMAP) // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. – 2019. – Vol. 124, No. 6. – P. 3490–3507.
208. Obu J., Westermann S., Bartsch A., Berdnikov N., Christiansen H.H., Dashtseren A., Delaloye R., Elberling B., Etzelmüller B., Kholodov A., Khomutov A., Käab A., Leibman M. O., Lewkowicz A. G., Panda S. K., Romanovsky V., Way R.G., Westergaard-Nielsen A., Wu T., Yamkhin J., Zou D. Northern Hemisphere permafrost map based on TTOP modelling for 2000–2016 at 1 km<sup>2</sup> scale // *Earth-Science Reviews*. – 2019. – Vol. 193. – P. 299–316.
209. Kujawinski E. B., Del Vecchio R., Blough N.V., Klein G.C., Marshall A.G. Probing molecular-level transformations of dissolved organic matter: Insights on photochemical degradation and protozoan modification of DOM from electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Marine Chemistry*. – 2004. – Vol. 92, No. 1-4. – P. 23–37.

210. Rossel P.E., Bienhold C., Hehemann L., Dittmar T., Boetius A. Molecular Composition of Dissolved Organic Matter in Sediment Porewater of the Arctic Deep-Sea Observatory HAUSGARTEN (Fram Strait) // *Frontiers in Marine Science*. – 2020. – Vol. 7. – 341.
211. Mopper K., Stubbins A., Ritchie J.D., Bialk H.M., Hatcher P.G. Advanced Instrumental Approaches for Characterization of Marine Dissolved Organic Matter: Extraction Techniques, Mass Spectrometry, and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107, No. 2. – P. 419–442.
212. Ward C.P., Cory R.M. Chemical composition of dissolved organic matter draining permafrost soils // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – Vol. 167. – P. 63–79.
213. Drozdova A. N., Kravchishina M. D., Khundzhua D. A., Freidkin M. P., Patsaeva S. V. Fluorescence quantum yield of CDOM in coastal zones of the Arctic seas // *International Journal of Remote Sensing*. – 2018. – Vol. 39, No. 24. – P. 9356–9379.
214. Drozdova A.N., Nedospasov A.A., Lobus N.V., Patsaeva S.V., Shchuka S. A. CDOM optical properties and DOC content in the largest mixing zones of the Siberian shelf seas // *Remote Sensing*. – 2021. – Vol. 13, No. 6. – 1196.
215. Gonçalves-Araujo R., Stedmon C. A., Heim B., Dubinenkov I., Kraberg A., Moiseev D., Bracher A. From fresh to marine waters: Characterization and fate of dissolved organic matter in the Lena River Delta Region, Siberia // *Frontiers in Marine Science*. – 2015. – Vol. 2. – 108.
216. Chao A., Shen T.-J. Nonparametric estimation of Shannon's index of diversity when there are unseen species in sample // *Environmental and Ecological Statistics*. – 2003. – Vol. 10, No. 4. – P. 429–443.
217. Khreptugova, A.N., Petrov, K.V., Pechnikova, G.S., Shirshin E.A., Volkov D.S., Volikov A.B., Semiletov I.P., Perminova I.V. Arctic shelf water can be categorized by sampling site linking its optical parameters and molecular composition of SPE-DOM // *Aquatic Sciences*. – 2026. – Vol. 88, No. 45. – DOI 10.1007/s00027-026-01276-5.
218. Du Y., Zhang Y., Chen F., Chang Y., Liu Z. Photochemical reactivities of dissolved organic matter (DOM) in a sub-alpine lake revealed by EEM-PARAFAC: an insight into the fate of allochthonous DOM in alpine lakes affected by climate change // *Science of The Total Environment*. – 2016. – Vol. 568. – P. 216–225.

## Приложение А

Таблица А1. Основные гидрохимические и спектральные характеристики образцов морской воды шельфа АЗРФ в экспедиции АМК-82 (2020 г.)

Станция	N	E	S, %	A <sub>254</sub> , m <sup>-1</sup>	TOC, mg/L	Suva <sub>254</sub> , m <sup>-1</sup> L <sup>-1</sup> mg	E <sub>2</sub> /E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub>	Asm <sub>350</sub>
6932-0	72,961	73,168	21,1	11,6 4	4,08	2,85	6,3	5,8	4,85
6932-14	72,961	73,168	25,9	5,40	2,49	2,17	6,8	3,0	4,93
6932-25	72,961	73,168	29,2	7,05	2,85	2,47	7,0	3,2	4,74
6932-9	72,961	73,168	27,6	7,99	3,50	2,28	6,8	4,6	4,94
6933-0	73,179	73,243	26,6	6,35	2,60	2,44	6,9	4,2	4,88
6933-11	73,179	73,243	27,4	5,41	2,29	2,36	7,6	2,5	4,99
6933-17	73,179	73,243	28,4	5,27	2,54	2,07	7,5	2,7	5,04
6933-22	73,179	73,243	28,4	5,69	2,43	2,34	7,7	3,2	4,83
6934-0	73,796	72,873	27,3	6,03	2,52	2,39	7,2	5,0	4,84
6934-10	73,797	72,873	29,7	4,82	2,28	2,11	7,5	3,0	4,94
6934-19	73,798	72,873	29,7	4,14	2,71	1,53	7,0	3,1	5,04
6934-26	73,799	72,874	31,3	3,36	2,39	1,40	8,1	3,0	5,09
6934-7	73,800	72,874	28,8	4,66	1,87	2,50	7,6	3,4	4,92
6935-0	74,323	72,866	21,5	9,53	3,69	2,58	6,5	4,5	4,76
6935-26	74,323	72,866	32,2	2,50	1,53	1,63	8,8	2,3	5,05
6935-6	74,323	72,866	24,0	7,74	3,36	2,30	6,8	4,7	4,96
6936-0	74,882	72,884	25,3	6,93	3,01	2,30	6,7	5,1	4,83
6936-15	74,882	72,884	25,4	6,32	2,69	2,35	7,0	4,7	4,96
6936-20	74,883	72,884	32,4	2,42	1,45	1,67	8,3	2,4	5,49
6936-30	74,883	72,884	32,5	2,14	1,84	1,17	8,9	2,1	5,20
6936-9	74,883	72,884	25,4	7,09	3,51	2,02	7,6	5,8	4,88
6939-0	77,284	122,096	30,3	3,00	1,89	1,59	7,2	3,0	5,97
6939-28	77,284	122,096	32,4	2,79	2,18	1,28	7,0	3,2	5,31
6939-285	77,285	122,096	34,7	0,84	0,89	0,95	9,6	1,5	5,21
6941-0	77,102	122,095	29,9	3,48	2,05	1,70	8,5	2,3	5,36
6941-10	77,102	122,095	30,1	2,57	1,93	1,33	8,1	2,4	5,26
6941-100	77,102	122,096	33,7	1,72	1,25	1,37	8,1	2,1	5,03
6941-20	77,102	122,096	32,5	2,63	1,46	1,80	8,1	2,7	5,53
6941-355	77,102	122,096	34,8	0,92	0,89	1,03	7,2	2,0	5,96
6942-0	77,093	125,902	30,3	2,88	1,65	1,74	8,2	2,3	5,08
6942-10	77,093	125,902	30,6	2,38	1,50	1,59	8,7	1,5	5,26
6942-193	77,093	125,902	34,6	1,36	1,25	1,09	6,4	1,2	5,87
6942-20	77,093	125,903	32,1	2,58	1,84	1,40	8,9	1,9	5,37
6942-95	77,093	125,903	33,7	1,74	1,63	1,07	8,3	1,6	5,37
6943-0	77,068	125,784	30,7	2,30	1,85	1,24	10,0	1,1	5,05
6943-100	77,069	125,785	33,9	1,68	1,43	1,18	6,3	1,2	5,86
6943-12	77,070	125,786	32,1	1,93	1,35	1,44	8,1	1,2	5,41
6943-205	77,071	125,787	34,4	1,11	0,98	1,14	8,8	0,8	6,01
6943-35	77,072	125,788	33,2	2,09	1,96	1,06	9,0	1,3	5,35

Продолжение таблицы А1									
<b>6946-0</b>	77,143	126,799	27,4	7,09	2,75	2,58	8,4	3,4	4,97
<b>6946-10</b>	77,144	126,799	27,7	6,59	3,07	2,15	8,3	2,2	4,97
<b>6946-120</b>	77,144	126,799	34,2	1,35	1,71	0,79	7,8	1,1	5,92
<b>6946-20</b>	77,144	126,799	32,3	2,56	1,66	1,54	9,4	1,4	5,47
<b>6946-290</b>	77,144	126,799	34,7	0,96	1,44	0,67	6,2	1,1	6,44
<b>6947-0</b>	77,776	125,828	27,6	5,78	3,29	1,76	7,2	1,8	4,92
<b>6947-10</b>	77,776	125,828	28,3	4,47	2,71	1,65	7,9	2,1	5,07
<b>6947-25</b>	77,776	125,828	31,4	2,34	1,81	1,29	9,5	1,2	5,23
<b>6947-40</b>	77,776	125,828	33,4	2,36	1,38	1,72	7,1	1,4	5,33
<b>6947-68</b>	77,776	125,828	33,6	2,06	1,83	1,12	9,6	1,1	5,40
<b>6947- drift-1</b>	77,776	125,828	33,6	2,30	1,40	1,65	8,6	1,3	5,60
<b>6947- drift-21</b>	77,776	125,828	33,6	2,23	1,88	1,19	7,7	1,7	5,43
<b>6947- drift-24</b>	77,777	125,829	33,6	2,15	1,97	1,10	10,3	1,5	5,48
<b>6947- drift-4</b>	77,777	125,829	33,6	2,22	1,62	1,37	8,2	1,3	5,54
<b>6947- drift-6</b>	77,777	125,829	33,6	2,23	1,74	1,28	8,3	1,2	5,28
<b>6947- drift-8</b>	77,777	125,829	33,6	2,22	1,37	1,62	7,8	1,7	5,43
<b>6948-0</b>	76,778	125,821	28,0	5,87	2,76	2,13	7,7	4,2	5,11
<b>6948-10</b>	76,778	125,821	28,4	6,47	2,65	2,44	7,1	3,9	4,98
<b>6948-28</b>	76,778	125,821	30,9	3,91	2,58	1,52	6,9	2,7	5,14
<b>6948-50</b>	76,778	125,821	33,6	2,39	1,70	1,40	8,1	1,9	5,34
<b>6948-68</b>	76,778	125,821	33,6	2,18	2,10	1,04	10,2	1,7	5,37
<b>6950-0</b>	76,880	127,016	28,1	5,67	2,40	2,37	8,2	3,6	5,08
<b>6950-12</b>	76,880	127,016	28,9	5,08	2,34	2,17	7,5	2,9	5,16
<b>6950-30</b>	76,880	127,016	31,6	2,81	1,92	1,46	6,9	2,0	5,40
<b>6950-68</b>	76,880	127,016	33,6	2,49	1,43	1,75	7,5	1,8	5,57
<b>6950-8</b>	76,880	127,016	28,3	5,46	2,40	2,28	7,7	3,2	5,02
<b>6952-0</b>	76,892	127,793	28,4	5,07	2,36	2,15	7,4	2,6	5,08
<b>6952-10</b>	76,892	127,794	29,6	4,02	2,06	1,95	8,0	2,5	5,07
<b>6952-28</b>	76,892	127,795	32,1	2,78	1,50	1,85	7,1	1,8	5,30
<b>6952-50</b>	76,892	127,796	33,7	1,77	1,32	1,34	7,2	1,5	5,50
<b>6952-62</b>	76,892	127,797	33,7	1,88	1,31	1,44	9,0	1,5	5,64
<b>6952- drift-1</b>	76,892	127,798	33,7	1,87	1,21	1,55	7,4	1,3	5,48
<b>6952- drift-22</b>	76,892	127,799	33,7	1,91	1,39	1,38	6,9	2,1	5,38
<b>6952- drift-24</b>	76,892	127,800	33,7	1,79	1,21	1,48	9,3	1,6	5,67
<b>6952- drift-3</b>	76,892	127,801	33,7	1,91	1,54	1,24	6,6	1,6	5,50
<b>6952- drift-6</b>	76,892	127,802	33,7	1,83	1,28	1,43	7,8	1,6	5,54

Продолжение таблицы А1									
<b>6952-drift-8</b>	76,893	127,803	33,7	1,08	1,31	0,82	6,7	2,1	5,81
<b>6953-0</b>	76,895	127,818	28,4	4,72	2,95	1,60	8,5	3,2	5,10
<b>6953-25</b>	76,896	127,819	31,3	2,95	1,68	1,75	7,7	1,9	5,15
<b>6953-50</b>	76,897	127,820	33,7	1,96	1,32	1,49	5,9	1,8	5,50
<b>6953-62</b>	76,898	127,821	33,7	1,70	1,65	1,03	8,1	1,2	5,52
<b>6953-8</b>	76,899	127,822	29,1	4,49	2,20	2,04	7,8	2,5	5,03
<b>6956-0</b>	76,999	128,234	29,8	4,02	1,85	2,17	7,5	2,3	5,07
<b>6956-15</b>	76,999	128,234	30,0	3,47	1,68	2,06	7,2	1,9	5,14
<b>6956-25</b>	76,999	128,234	32,3	2,37	1,36	1,74	6,9	1,9	5,43
<b>6956-50</b>	76,999	128,234	33,7	1,66	1,46	1,13	7,3	1,7	5,53
<b>6956-65</b>	76,999	128,234	34,1	1,42	1,13	1,25	6,8	1,5	5,40
<b>6958-0</b>	77,253	129,491	27,9	7,47	3,27	2,29	7,9	3,5	4,96
<b>6958-18</b>	77,253	129,491	32,3	2,17	1,53	1,41	6,8	1,6	5,39
<b>6958-40</b>	77,254	129,491	33,8	2,32	2,31	1,01	6,8	1,9	5,58
<b>6958-68</b>	77,254	129,491	33,8	1,63	1,18	1,38	7,8	1,6	5,81
<b>6958-7</b>	77,254	129,491	28,9	4,74	2,81	1,69	7,6	3,0	5,15
<b>6960-0</b>	78,074	133,596	28,9	4,48	2,64	1,70	8,7	2,0	4,89
<b>6960-100</b>	78,075	133,596	34,1	1,12	1,74	0,64	4,1	1,2	5,61
<b>6960-13</b>	78,076	133,596	29,4	3,30	2,31	1,43	8,6	1,7	5,18
<b>6960-200</b>	78,077	133,596	34,6	1,00	1,74	0,57	7,2	1,2	6,73
<b>6960-25</b>	78,078	133,596	32,9	2,21	2,12	1,04	6,2	1,5	5,34
<b>6961-0</b>	74,992	160,980	25,5	3,11	2,39	1,30	6,3	1,7	5,23
<b>6961-18</b>	74,993	160,990	26,4	2,74	2,83	0,97	8,7	1,7	5,52
<b>6961-30</b>	74,994	160,100	29,3	2,11	2,36	0,89	7,7	1,4	5,97
<b>6961-45</b>	74,995	160,101	31,4	1,97	1,68	1,17	4,7	1,4	5,83
<b>6961-drift-1</b>	74,996	160,102	31,4	1,78	1,97	0,90	6,2	1,3	6,14
<b>6961-drift-19</b>	74,997	160,103	31,4	1,68	1,64	1,03	9,4	1,2	5,99
<b>6961-drift-24</b>	74,998	160,104	31,4	1,59	1,79	0,89	6,4	1,5	5,79
<b>6961-drift-3</b>	74,999	160,105	31,4	1,68	1,74	0,96	6,5	1,4	5,84
<b>6961-drift-5</b>	74,100	160,106	31,4	1,69	1,55	1,09	6,1	1,5	5,99
<b>6962-0</b>	74,990	160,987	25,5	3,07	2,27	1,35	9,2	1,7	5,36
<b>6962-19</b>	74,100	160,988	26,1	2,69	2,43	1,11	9,7	1,4	5,42
<b>6962-32</b>	74,101	160,989	29,2	2,40	2,16	1,11	7,8	1,4	5,85
<b>6962-42</b>	74,102	160,990	31,4	1,89	1,66	1,14	6,9	1,4	6,15
<b>6962-drift-22</b>	74,103	160,991	31,4	1,66	1,63	1,02	8,7	1,7	6,11
<b>6962-drift-5</b>	74,104	160,992	31,4	1,76	2,34	0,75	5,7	1,6	5,94
<b>6962-drift-8</b>	74,105	160,993	31,4	1,69	1,60	1,06	7,3	1,4	6,24
<b>6963-0</b>	74,913	160,947	25,4	3,01	2,30	1,31	8,7	1,6	5,22

Продолжение таблицы А1									
<b>6963-20</b>	74,914	160,947	25,7	2,60	1,91	1,36	9,3	1,4	5,31
<b>6963-32</b>	74,915	160,947	29,7	2,04	2,19	0,93	8,3	1,3	5,85
<b>6963-45</b>	74,916	160,947	31,4	1,76	2,18	0,81	7,3	1,3	5,97
<b>6963-drift-1</b>	74,917	160,947	31,7	1,73	1,62	1,07	6,9	1,3	5,61
<b>6963-drift-18</b>	74,918	160,947	31,7	1,66	1,55	1,08	6,9	1,5	6,19
<b>6963-drift-24</b>	74,919	160,947	31,7	1,75	1,45	1,21	7,2	1,5	5,84
<b>6963-drift-4</b>	74,920	160,947	31,7	1,65	1,86	0,89	6,7	1,3	6,00
<b>6963-drift-6</b>	74,921	160,948	31,7	1,75	2,92	0,60	6,9	1,5	6,14
<b>6964-0</b>	74,905	160,928	25,5	4,20	3,08	1,36	12,5	1,0	6,18
<b>6964-31</b>	74,906	160,928	28,4	2,47	2,16	1,14	9,6	1,2	6,66
<b>6964-45</b>	74,907	160,928	31,6	2,01	3,23	0,62	4,8	1,2	6,16
<b>6964-drift-1</b>	74,908	160,929	31,6	1,58	1,95	0,81	7,7	1,4	5,80
<b>6964-drift-20</b>	74,909	160,929	31,6	1,64	1,62	1,01	6,9	2,0	6,26
<b>6964-drift-24</b>	74,910	160,929	31,6	1,45	1,34	1,08	9,7	1,0	5,98
<b>6964-drift-4</b>	74,911	160,929	31,6	1,64	1,95	0,84	6,3	1,7	6,00
<b>6964-drift-6</b>	74,912	160,929	31,6	1,43	1,75	0,81	9,3	1,0	5,94
<b>6965-0</b>	74,904	160,941	25,6	2,67	3,51	0,76	11,5	1,3	5,18
<b>6965-18</b>	74,904	160,941	25,7	4,81	3,80	1,27	9,8	1,2	5,50
<b>6965-30</b>	74,904	160,942	28,3	2,07	2,69	0,77	11,3	1,1	5,64
<b>6965-45</b>	74,904	160,942	31,6	1,39	2,23	0,62	7,3	1,2	6,01
<b>6966-0</b>	74,053	155,806	25,0	2,42	1,90	1,27	17,8	0,6	5,20
<b>6966-20</b>	74,053	155,806	25,0	2,65	2,11	1,26	11,7	1,2	5,61
<b>6966-25</b>	74,054	155,806	30,7	1,59	2,02	0,79	8,7	1,6	6,24
<b>6966-32</b>	74,054	155,806	31,2	1,48	1,55	0,95	8,7	1,1	5,88
<b>6966-41</b>	74,054	155,806	31,1	1,80	1,84	0,98	8,2	1,3	5,70
<b>6967-0</b>	73,460	153,806	24,7	2,47	2,80	0,88	8,2	1,6	5,22
<b>6967-22</b>	73,460	153,806	28,1	1,16	2,28	0,51	12,6	0,8	5,75
<b>6967-27</b>	73,461	153,807	29,8	1,22	1,83	0,66	10,9	1,1	5,75
<b>6968-0</b>	72,979	152,133	23,9	2,90	2,59	1,12	11,0	1,4	5,04
<b>6968-15</b>	72,980	152,133	23,9	7,48	3,03	2,47	11,1	1,3	4,96
<b>6969-0</b>	72,500	150,495	23,0	6,44	3,06	2,11	9,5	1,0	4,92
<b>6969-16</b>	72,500	150,496	23,2	6,42	2,66	2,41	9,0	1,5	5,10
<b>6969-8</b>	72,500	150,497	23,2	6,36	2,71	2,34	8,4	1,5	5,11
<b>6970-0</b>	72,909	145,015	19,6	7,59	3,64	2,09	7,6	2,7	4,98
<b>6970-10</b>	72,909	145,015	20,5	6,70	3,33	2,01	7,9	2,4	5,10
<b>6970-7</b>	72,909	145,015	22,6	7,48	3,65	2,05	7,5	2,1	5,08
<b>6971-12</b>	73,012	142,367	23,0	6,11	3,93	1,55	9,6	2,0	5,05

Продолжение таблицы А1									
<b>6971-3</b>	73,012	142,367	20,9	6,69	3,55	1,89	9,1	2,5	4,98
<b>6971-8</b>	73,013	142,368	21,5	5,98	3,28	1,83	8,9	1,6	5,00
<b>6972-14</b>	72,977	139,771	22,3	7,28	3,36	2,17	9,2	2,2	4,99
<b>6972-7</b>	72,977	139,771	20,8	10,8 0	4,45	2,43	8,4	3,8	4,93
<b>6973-0</b>	72,013	139,330	20,1	9,93	4,32	2,30	7,5	8,7	4,96
<b>6973-10</b>	72,013	139,330	22,3	8,66	3,67	2,36	8,0	3,8	4,95
<b>6973-16</b>	72,013	139,330	25,0	7,04	4,18	1,69	7,9	4,0	4,89
<b>6974-0</b>	72,485	130,426	18,5	9,38	4,27	2,20	7,0	3,0	4,92
<b>6974-13</b>	72,485	130,426	22,7	8,39	3,67	2,29	7,0	2,6	5,02
<b>6974-8</b>	72,485	130,426	20,7	8,41	3,80	2,21	7,1	2,5	4,89
<b>6975-0</b>	72,483	130,538	18,8	9,07	4,42	2,05	6,9	3,2	4,90
<b>6975-14</b>	72,483	130,538	21,7	8,89	3,50	2,54	6,5	2,9	4,96
<b>6975-8</b>	72,483	130,538	21,4	8,38	3,90	2,15	6,9	2,8	4,96
<b>6976-0</b>	73,114	130,367	23,6	9,86	3,73	2,65	7,7	3,6	4,84
<b>6976-10</b>	73,114	130,367	23,8	8,23	3,34	2,46	7,5	2,6	4,93
<b>6976-25</b>	73,114	130,368	23,8	8,07	3,43	2,35	7,9	2,4	4,87
<b>6976- drift-1</b>	73,114	130,368	23,8	8,22	3,30	2,49	7,6	2,7	4,99
<b>6976- drift-18</b>	73,114	130,368	23,8	8,08	3,44	2,35	8,2	3,3	4,98
<b>6976- drift-20</b>	73,114	130,368	23,8	8,41	3,36	2,50	8,3	4,3	5,06
<b>6976- drift-3</b>	73,114	130,368	23,8	8,57	3,28	2,61	8,2	3,1	4,93
<b>6976- drift-6</b>	73,114	130,368	23,8	8,11	3,34	2,43	7,9	3,2	4,91
<b>6976- drift-8</b>	73,114	130,368	23,8	8,21	3,27	2,51	8,0	3,2	4,93
<b>6977-0</b>	73,112	130,356	19,8	9,60	3,69	2,61	7,4	4,4	4,89
<b>6977-10</b>	73,112	130,356	23,8	8,18	3,33	2,46	8,3	3,9	4,93
<b>6977-22</b>	73,112	130,356	23,8	8,51	3,53	2,41	8,1	3,3	4,94
<b>6977- drift-19</b>	73,113	130,357	23,8	6,78	3,53	1,92	8,5	4,1	4,99
<b>6977- drift-21</b>	73,113	130,357	23,8	8,21	3,19	2,58	8,1	4,5	5,04
<b>6977- drift-4</b>	73,113	130,357	23,8	8,50	3,13	2,71	7,9	3,2	4,90
<b>6977- drift-6</b>	73,113	130,357	23,8	5,13	2,85	1,80	7,9	3,2	5,01
<b>6977- drift-8</b>	73,113	130,357	23,8	8,18	3,08	2,66	7,7	3,0	4,98
<b>6978-0</b>	73,069	130,262	22,6	8,56	3,89	2,20	7,5	4,0	5,02
<b>6978-15</b>	73,069	130,262	23,6	6,50	3,02	2,16	7,6	4,9	5,00
<b>6978-20</b>	73,069	130,262	23,7	6,95	3,03	2,29	7,6	6,5	5,05
<b>6978- drift-18</b>	73,069	130,262	23,7	6,58	3,03	2,17	7,5	4,2	4,99
Продолжение таблицы А1									

<b>6978-drift-20</b>	73,069	130,262	23,7	7,66	3,03	2,53	7,7	4,6	4,95
<b>6978-drift-22</b>	73,069	130,262	23,7	7,06	3,03	2,33	7,8	5,1	5,00
<b>6978-drift-5</b>	73,069	130,262	23,7	6,68	3,03	2,20	7,6	4,3	5,01
<b>6978-drift-7</b>	73,070	130,263	23,7	7,62	3,03	2,51	7,5	3,7	4,95
<b>6979-0</b>	73,468	130,069	23,2	7,71	3,06	2,52	8,9	2,9	5,07
<b>6979-18</b>	73,468	130,069	24,3	7,48	4,52	1,65	8,8	3,1	4,99
<b>6979-20</b>	73,468	130,069	25,4	7,70	2,75	2,80	8,5	3,6	5,05
<b>6980-0</b>	73,990	130,069	23,7	8,08	3,55	2,28	7,9	6,4	5,08
<b>6980-10</b>	73,990	130,069	23,6	8,37	3,16	2,65	8,5	5,3	5,08
<b>6980-11</b>	73,991	130,070	27,2	7,64	3,16	2,42	7,8	6,1	5,02
<b>6980-19</b>	73,991	130,070	27,4	7,58	2,96	2,56	8,1	7,1	4,98
<b>6981-0</b>	74,513	130,068	23,0	7,70	3,61	2,13	8,8	2,8	5,12
<b>6981-15</b>	74,513	130,068	28,7	5,92	2,73	2,17	9,1	1,6	5,14
<b>6981-32</b>	74,513	130,068	32,5	1,76	1,24	1,42	9,5	0,2	5,26
<b>6983-0</b>	74,018	130,074	22,0	8,57	3,58	2,39	7,8	9,7	5,01
<b>6983-18</b>	74,018	130,074	30,0	2,78	1,55	1,79	7,7	5,7	5,17
<b>6983-35</b>	74,018	130,075	33,2	1,86	0,97	1,92	9,4	4,8	5,29
<b>6984-0</b>	75,563	130,077	23,1	6,45	2,71	2,38	7,6	4,1	4,96
<b>6984-10</b>	75,563	130,077	23,9	6,30	3,59	1,76	8,0	3,4	5,06
<b>6984-27</b>	75,563	130,077	33,2	2,80	1,73	1,62	8,8	1,8	5,35
<b>6984-49</b>	75,563	130,077	33,6	2,97	1,56	1,91	10,0	2,2	5,31
<b>6985-0</b>	76,088	130,074	25,9	4,55	2,14	2,13	8,1	3,1	5,02
<b>6985-15</b>	76,088	130,074	32,4	1,71	1,29	1,33	8,1	2,0	5,46
<b>6985-51</b>	76,088	130,074	33,7	2,04	1,80	1,14	8,7	1,9	5,49
<b>6986-0</b>	76,615	130,075	27,1	5,37	2,28	2,36	8,5	3,5	5,06
<b>6986-15</b>	76,615	130,075	29,1	4,58	1,95	2,35	8,7	3,1	5,19
<b>6986-25</b>	76,615	130,075	32,9	3,08	1,99	1,55	8,6	2,3	5,41
<b>6986-60</b>	76,615	130,075	33,9	1,98	1,67	1,18	10,7	1,4	5,67
<b>6991-0</b>	76,088	130,074	27,3	5,86	2,33	2,51	7,8	4,0	5,07
<b>6991-14</b>	76,088	130,074	27,5	5,57	2,27	2,45	7,9	3,8	5,19
<b>6991-17</b>	76,088	130,074	33,3	3,68	1,69	2,17	8,4	2,7	5,27
<b>6991-35</b>	76,088	130,074	30,2	2,42	1,52	1,60	7,9	3,0	5,44
<b>6991-52</b>	76,088	130,074	33,3	2,75	1,57	1,75	8,1	3,6	5,49
<b>6991-drift-1</b>	76,088	130,074	33,3	3,40	1,86	1,83	8,5	2,1	5,35
<b>6991-drift-11</b>	76,088	130,074	33,3	3,30	1,83	1,81	8,5	2,2	5,39
<b>6991-drift-15</b>	76,088	130,074	33,3	3,38	1,89	1,79	7,9	2,4	5,47
<b>6991-drift-20</b>	76,088	130,075	33,3	3,58	1,83	1,95	8,8	2,4	5,35
<b>6991-drift-24</b>	76,088	130,075	33,3	3,43	1,82	1,88	7,9	3,1	5,24
Продолжение таблицы А1									

<b>6992-0</b>	76,392	125,428	27,4	5,98	2,22	2,69	7,8	3,7	5,03
<b>6992-17</b>	76,392	125,429	31,0	3,69	1,52	2,42	8,5	3,5	5,27
<b>6992-52</b>	76,393	125,430	33,4	2,05	1,22	1,67	8,2	3,6	5,41
<b>6992-drift-17</b>	76,393	125,431	33,4	2,04	1,52	1,35	7,6	2,5	5,41
<b>6992-drift-2</b>	76,393	125,432	33,4	2,04	1,59	1,28	7,7	2,8	5,43
<b>6992-drift-24</b>	76,393	125,433	33,4	2,03	1,54	1,33	8,0	2,7	5,39
<b>6994-0</b>	77,265	120,604	30,1	1,73	1,66	1,04	7,9	5,1	5,31
<b>6994-145</b>	77,265	120,604	33,3	1,83	1,49	1,23	8,8	2,3	6,23
<b>6994-15</b>	77,265	120,604	30,2	1,76	1,61	1,09	8,2	3,0	5,36
<b>6994-233</b>	77,265	120,604	34,8	1,19	0,95	1,25	8,3	2,2	6,47
<b>6994-25</b>	77,265	120,605	32,2	1,33	1,15	1,16	8,3	3,5	5,46
<b>6995-0</b>	77,900	105,051	24,4	6,78	3,20	2,12	7,2	4,1	5,14
<b>6995-145</b>	77,100	105,051	34,4	1,27	1,18	1,08	10,1	1,2	5,74
<b>6995-19</b>	77,110	105,052	25,8	3,15	2,63	1,20	10,9	1,9	5,54
<b>6995-220</b>	77,120	105,052	34,7	1,33	1,73	0,77	11,4	1,2	6,86
<b>6995-35</b>	77,130	105,052	32,1	2,57	1,69	1,52	8,5	1,6	5,71
<b>6995-62</b>	77,140	105,052	33,3	2,00	1,36	1,47	9,0	1,6	5,84
<b>6995-70</b>	77,150	105,052	33,6	1,91	1,28	1,49	9,9	1,4	5,85
<b>7001-0</b>	78,092	104,632	24,9	6,12	2,86	2,14	7,7	5,0	5,09
<b>7001-165</b>	78,092	104,632	34,5	1,23	1,13	1,08	9,6	1,4	5,94
<b>7001-23</b>	78,092	104,633	27,8	4,82	1,84	2,62	8,0	3,1	5,18
<b>7001-232</b>	78,092	104,633	34,6	0,95	0,80	1,18	11,1	1,4	6,32
<b>7001-50</b>	78,092	104,633	33,1	1,70	1,12	1,53	9,2	2,2	5,63
<b>7005-0</b>	77,763	104,058	27,1	4,08	1,88	2,17	8,5	1,6	5,71
<b>7005-12</b>	77,763	104,058	29,5	3,49	1,57	2,22	6,3	5,8	4,85
<b>7005-18</b>	77,763	104,058	32,6	2,72	1,72	1,58	6,8	3,0	4,93
<b>7005-30</b>	77,764	104,058	33,5	1,90	1,33	1,43	7,0	3,2	4,74
<b>7006-0</b>	74,206	79,025	16,8	8,52	3,40	2,50	6,8	4,6	4,94
<b>7006-12</b>	74,206	79,025	18,1	8,51	3,35	2,54	6,9	4,2	4,88
<b>7006-21</b>	74,206	79,025	32,2	3,43	1,96	1,75	7,6	2,5	4,99
<b>7006-30</b>	74,206	79,025	33,5	1,66	1,00	1,66	7,5	2,7	5,04
<b>7009_bot</b>	74,206	79,025	18,4	8,65	3,52	2,46	7,7	3,2	4,83
<b>7009-0</b>	74,206	79,025	16,9	8,41	3,36	2,50	7,2	5,0	4,84
<b>7009-13</b>	74,206	79,026	17,0	7,25	3,40	2,13	6,8	4,6	4,94
<b>7009-9</b>	74,206	79,026	17,0	8,41	3,31	2,54	6,9	4,2	4,88

## Приложение Б

Таблица Б1. Основные гидрохимические и спектральные характеристики образцов морской воды шельфа АЗРФ в экспедиции АМК-86 (2021 г.) и АМК-90 (2022 г.).

Экспедиция	Станция	N	E	S, ‰	T, °C	A <sub>254</sub> , m-1	TOC, mg/L	Suva <sub>254</sub> , mg/L
АМК-86	7192-0	73,933	85,052	15,0	1,4	12,16	4,50	2,70
АМК-86	7192-0-0.2	73,933	85,052	15,0	1,4	12,74	4,59	2,78
АМК-86	7192-15	73,933	85,052	15,0	-1,2	11,05	4,00	2,76
АМК-86	7192-20-0.2	73,933	85,052	32,0	-1,2	6,71	2,53	2,65
АМК-86	7192-muc	73,933	85,052	32,0	-1,2	4,43	1,95	2,27
АМК-86	7194-0	73,168	79,873	14,0	2,0	13,46	4,59	2,93
АМК-86	7194-0-0.2	73,168	79,873	14,0	1,0	12,77	4,36	2,93
АМК-86	7194-10	73,168	79,873	26,0	-1,0	8,45	2,60	3,25
АМК-86	7194-18.5	73,168	79,873	29,0	-1,0	5,70	2,05	2,78
АМК-86	7194-29	73,168	79,873	30,0	-1,0	5,62	2,32	2,42
АМК-86	7194-29-0.2	73,168	79,873	30,0	-1,0	5,69	2,20	2,59
АМК-86	7194-muc	73,168	79,873	30,0	-1,0	4,81	2,36	2,04
АМК-86	7198-0-0.2	72,082	73,043	5,0	3,6	18,45	7,84	2,35
АМК-86	7198-14	72,082	73,043	13,0	3,5	12,80	6,71	1,91
АМК-86	7198-18	72,082	73,043	14,0	3,4	11,98	5,94	2,02
АМК-86	7198-18-0.2	72,082	73,043	14,0	3,4	13,92	4,74	2,94
АМК-86	7200-0	71,848	67,198	31,0	5,0	3,04	1,49	2,04
АМК-86	7200-0-0.2	71,848	67,198	31,0	5,0	5,03	3,54	1,42
АМК-86	7200-15	71,848	67,198	31,0	5,0	3,40	1,48	2,29
АМК-86	7200-37	71,848	67,198	32,5	4,5	2,41	1,07	2,25
АМК-86	7200-50	71,848	67,198	33,0	5,3	2,82	1,58	1,79
АМК-86	7200-50-0.2	71,848	67,198	33,0	5,3	2,86	1,37	2,09
АМК-86	7200-muc	71,848	67,198	33,0	5,3	3,38	1,07	3,15
АМК-86	7212-0	69,963	65,342	30,0	5,0	3,47	1,19	2,92
АМК-86	7212-0-0.2	69,963	65,342	30,0	5,0	4,03	3,47	1,16
АМК-86	7212-18	69,963	65,342	30,0	5,7	3,53	2,05	1,72
АМК-86	7212-27	69,963	65,342	30,6	6,0	3,17	1,28	2,48
АМК-86	7212-37	69,963	65,342	31,0	6,0	3,00	1,22	2,47
АМК-86	7212-bott-0.2	69,963	65,342	31,0	6,0	4,26	2,63	1,62
АМК-86	7212-muc	69,963	65,342	31,0	6,0	3,00	1,25	2,39
АМК-86	7217-0	74,909	69,752	30,0	2,0	6,28	3,01	2,09
АМК-86	7217-bot	74,909	69,752	33,0	0,5	2,53	1,01	2,50
АМК-86	7217-muc	74,909	69,752	33,0	0,5	2,82	1,09	2,58
АМК-86	7218-muc	74,915	69,722	33,0	0,5	2,71	1,27	2,13
АМК-86	7222-0	75,832	68,910	32,0	2,8	2,55	1,97	1,29
АМК-86	7222-0-0.2	75,832	68,920	32,0	2,8	2,61	1,90	1,37
АМК-86	7222-100	75,832	68,930	34,0	-0,1	2,13	0,68	3,14

## Продолжение таблицы Б1

AMK-86	7222-20	75,832	68,940	31,9	2,5	2,41	1,28	1,88
AMK-86	7222-200	75,832	68,950	34,5	-0,7	1,53	0,76	2,02
AMK-86	7222-320	75,832	68,960	34,5	-0,7	2,88	2,15	1,34
AMK-86	7222-50	75,832	68,970	34,0	-0,6	2,10	0,75	2,81
AMK-86	7222-bot-0.2	75,832	68,980	34,5	-0,7	2,56	1,76	1,45
AMK-86	7222-muc	75,832	68,990	34,5	-0,7	1,76	0,85	2,06
AMK-86	7226-0	81,790	69,970	33,8	-1,0	1,45	0,79	1,84
AMK-86	7226-150	81,790	69,970	34,8	2,3	1,03	0,83	1,25
AMK-86	7226-300	81,790	69,970	34,8	1,5	1,04	0,83	1,25
AMK-86	7226-400	81,790	69,970	34,8	1,0	1,02	0,96	1,07
AMK-86	7226-480	81,790	69,970	34,8	0,6	0,99	0,89	1,11
AMK-86	7226-570	81,790	69,970	34,8	-0,8	1,05	0,69	1,53
AMK-86	7226-630	81,790	69,970	34,8	-1,0	1,12	0,71	1,57
AMK-86	7226-75	81,790	69,970	34,8	1,5	1,19	0,75	1,58
AMK-86	7227-0	75,025	73,060	33,6	-1,5	1,18	0,98	1,20
AMK-86	7227-140	75,025	73,060	34,9	2,3	1,14	0,63	1,81
AMK-86	7227-290	75,025	73,060	34,9	1,5	1,08	0,69	1,56
AMK-86	7227-440	75,025	73,061	34,9	0,8	1,12	0,66	1,70
AMK-86	7227-550	75,025	73,061	34,9	-0,7	1,36	0,83	1,64
AMK-86	7227-608	75,025	73,061	35,0	-1,2	1,32	0,65	2,03
AMK-86	7227-80	75,025	73,061	35,0	1,6	1,14	0,70	1,62
AMK-86	7228-0	81,716	71,265	33,8	-1,4	1,54	1,14	1,35
AMK-86	7228-110	81,716	71,265	34,5	2,1	1,93	0,88	2,20
AMK-86	7228-270	81,716	71,265	34,8	1,6	1,75	0,69	2,53
AMK-86	7228-430	81,716	71,265	34,8	1,4	1,12	0,73	1,52
AMK-86	7228-580	81,716	71,265	34,8	-0,3	1,30	0,64	2,02
AMK-86	7228-60	81,716	71,265	34,8	1,2	1,13	0,69	1,64
AMK-86	7228-620	81,716	71,265	34,8	-1,0	1,23	0,74	1,66
AMK-86	7229-0	81,692	71,693	34,0	-1,0	1,39	0,81	1,72
AMK-86	7229-160	81,692	71,693	34,8	1,9	1,30	0,57	2,27
AMK-86	7229-200	81,692	71,693	34,7	1,5	1,38	0,66	2,09
AMK-86	7229-50	81,692	71,693	34,4	-0,8	1,49	0,92	1,62
AMK-86	7229-500	81,692	71,693	34,8	0,4	1,13	0,75	1,52
AMK-86	7229-625	81,692	71,693	34,8	-0,3	1,36	0,69	1,97
AMK-86	7229-80	81,692	71,693	34,8	1,8	1,34	0,70	1,92
AMK-86	7230-0	81,665	72,118	34,0	0,2	1,14	0,71	1,61
AMK-86	7230-110	81,665	72,118	34,8	2,1	1,33	0,81	1,65
AMK-86	7230-340	81,665	72,118	34,8	1,2	1,09	0,75	1,44
AMK-86	7230-50	81,665	72,118	34,3	-1,0	1,24	0,69	1,80
AMK-86	7230-560	81,665	72,118	34,8	-0,2	1,49	0,90	1,65
AMK-86	7230-630	81,665	72,118	34,8	-1,0	1,43	0,75	1,89
AMK-86	7230-75	81,665	72,118	34,7	1,5	1,45	0,69	2,11
AMK-86	7231-0	81,643	72,634	34,1	0,6	1,23	0,78	1,58

## Продолжение таблицы Б1

AMK-86	7231-100	81,643	72,634	34,8	2,0	0,77	0,87	0,89
AMK-86	7231-380	81,643	72,634	34,8	1,5	0,67	0,67	1,00
AMK-86	7231-430	81,643	72,634	34,8	0,2	0,77	0,67	1,15
AMK-86	7231-55	81,643	72,634	34,2	-0,8	1,10	0,80	1,38
AMK-86	7231-635	81,643	72,634	34,8	-1,1	0,77	0,87	0,89
AMK-86	7234-0	81,610	73,569	33,5	-0,6	0,95	1,38	0,69
AMK-86	7234-100	81,610	73,569	34,8	0,8	0,73	0,84	0,87
AMK-86	7234-150	81,610	73,569	34,8	1,1	0,81	0,57	1,42
AMK-86	7234-220	81,610	73,569	34,8	0,4	0,53	0,73	0,72
AMK-86	7234-280	81,610	73,569	34,8	-0,7	0,66	0,71	0,93
AMK-86	7234-50	81,610	73,569	34,4	1,0	0,70	0,88	0,80
AMK-86	7234-530	81,610	73,569	34,8	-0,8	0,65	0,71	0,91
AMK-86	7235-0	81,748	65,926	33,6	-1,8	0,88	0,56	1,58
AMK-86	7235-30	81,748	65,926	33,6	-1,8	0,73	0,57	1,28
AMK-86	7235-300	81,748	65,926	34,9	1,8	1,43	0,56	2,57
AMK-86	7235-300.1	81,748	65,926	34,9	1,8	1,43	0,56	2,57
AMK-86	7235-140	81,748	65,926	34,9	1,9	1,13	0,64	1,78
AMK-86	7235-140.1	81,748	65,926	34,9	1,9	1,13	0,64	1,78
AMK-86	7235-420	81,748	65,926	34,8	0,0	1,56	0,56	2,77
AMK-86	7235-420.1	81,748	65,926	34,8	0,0	1,56	0,56	2,77
AMK-86	7235-470	81,748	65,926	34,8	0,0	1,18	0,50	2,37
AMK-86	7235-470.1	81,748	65,926	34,8	0,0	1,18	0,50	2,37
AMK-86	7235-60	81,748	65,926	34,6	-0,1	1,24	0,60	2,05
AMK-86	7235-60.1	81,748	65,926	34,6	-0,1	1,24	0,60	2,05
AMK-86	7241-0	81,785	69,270	34,0	-0,9	1,36	0,54	2,51
AMK-86	7241-0.1	81,786	69,280	34,0	-0,9	1,36	0,54	2,51
AMK-86	7241-125	81,787	69,290	34,8	2,3	1,11	0,61	1,82
AMK-86	7241-125.1	81,788	69,300	34,8	2,3	1,11	0,61	1,82
AMK-86	7241-40	81,789	69,310	34,0	-0,9	1,40	0,68	2,04
AMK-86	7241-40.1	81,790	69,320	34,0	-0,9	1,40	0,68	2,04
AMK-86	7241-400	81,791	69,330	34,9	1,0	1,09	0,88	1,24
AMK-86	7241-400.1	81,792	69,340	34,9	1,0	1,09	0,88	1,24
AMK-86	7241-510	81,793	69,350	34,8	-0,1	1,26	0,60	2,10
AMK-86	7241-510.1	81,794	69,360	34,8	-0,1	1,26	0,60	2,10
AMK-86	7241-550	81,795	69,370	34,8	-0,7	1,11	0,62	1,78
AMK-86	7241-550.1	81,796	69,380	34,8	-0,7	1,11	0,62	1,78
AMK-86	7249-0	77,000	70,002	34,4	1,4	1,38	0,66	2,09
AMK-86	7249-0.1	77,000	70,002	34,4	1,4	1,38	0,66	2,09
AMK-86	7249-220	77,000	70,002	34,8	0,1	1,09	0,46	2,37
AMK-86	7249-220.1	77,000	70,002	34,8	0,1	1,09	0,46	2,37
AMK-86	7249-270	77,000	70,002	34,8	0,2	1,28	0,40	3,18
AMK-86	7249-270.1	77,000	70,002	34,8	0,2	1,28	0,40	3,18
AMK-86	7249-320	77,000	70,002	34,8	-0,8	1,24	0,85	1,46

## Продолжение таблицы Б1

AMK-86	7249-320.1	77,000	70,002	34,8	-0,8	1,24	0,85	1,46
AMK-86	7249-450	77,000	70,002	34,8	-0,4	1,16	0,89	1,30
AMK-86	7249-450.1	77,000	70,002	34,8	-0,4	1,16	0,89	1,30
AMK-86	7249-530	77,000	70,002	34,8	-0,9	1,32	0,32	4,08
AMK-86	7249-530.1	77,000	70,002	34,8	-0,9	1,32	0,32	4,08
AMK-86	7249-60	77,000	70,002	34,4	1,4	1,31	0,34	3,82
AMK-86	7249-60.1	77,000	70,002	34,4	1,4	1,31	0,34	3,82
AMK-86	7250-0	77,500	68,995	34,5	0,8	0,87	1,26	0,69
AMK-86	7250-120	77,500	68,995	34,5	0,2	0,81	1,38	0,59
AMK-86	7250-210	77,500	68,996	34,8	-0,7	0,80	1,20	0,67
AMK-86	7250-240	77,500	68,996	34,8	-0,5	0,81	1,17	0,70
AMK-86	7250-300	77,500	68,996	34,8	-0,7	0,73	1,25	0,59
AMK-86	7250-430	77,500	68,996	34,8	-1,0	0,86	1,18	0,73
AMK-86	7250-60	77,500	68,996	34,8	0,8	0,71	1,20	0,59
AMK-86	7250-muc	77,500	68,996	34,8	-1,0	0,84	0,85	0,99
AMK-86	7252-0	76,274	73,004	26,0	0,0	6,01	3,19	1,88
AMK-86	7252-0.1	76,274	73,004	26,0	0,0	5,67	3,19	1,78
AMK-86	7252-10	76,274	73,004	30,0	0,2	4,57	2,51	1,82
AMK-86	7252-10.1	76,274	73,004	30,0	0,2	4,29	2,51	1,71
AMK-86	7252-110	76,274	73,004	33,9	-0,6	1,63	1,53	1,07
AMK-86	7252-110.1	76,274	73,004	33,9	-0,6	1,45	1,53	0,94
AMK-86	7252-15	76,274	73,004	29,8	1,2	3,43	2,08	1,65
AMK-86	7252-15.1	76,274	73,004	29,8	1,2	3,11	2,08	1,49
AMK-86	7252-35	76,274	73,004	33,2	0,0	2,17	1,17	1,86
AMK-86	7252-35.1	76,274	73,004	33,2	0,0	1,88	1,17	1,61
AMK-86	7252-45	76,274	73,004	33,6	-0,9	2,05	1,66	1,24
AMK-86	7252-45.1	76,274	73,004	33,6	-0,9	1,81	1,66	1,09
AMK-86	7253-0	76,025	73,003	26,4	-0,2	5,64	2,25	2,50
AMK-86	7253-110	76,025	73,003	33,9	-0,6	1,34	1,56	0,86
AMK-86	7253-13	76,025	73,003	28,5	0,8	2,66	2,00	1,33
AMK-86	7253-30	76,025	73,003	32,8	0,5	1,83	1,70	1,08
AMK-86	7253-8	76,025	73,003	26,8	-0,1	3,02	1,47	2,05
AMK-86	7253-muc	76,025	73,003	33,9	-0,6	1,91	1,12	1,71
AMK-86	7265-0	74,473	70,558	20,0	-0,5	10,60	3,77	2,81
AMK-86	7265-0-0.2	74,473	70,558	20,0	-0,5	11,56	5,42	2,13
AMK-86	7265-0-0.2.1	74,473	70,558	20,0	-0,5	11,41	5,42	2,11
AMK-86	7265-0.1	74,473	70,558	20,0	-0,5	10,45	3,77	2,77
AMK-86	7265-14	74,473	70,558	30,5	3,8	3,11	1,64	1,89
AMK-86	7265-14.1	74,473	70,558	30,5	3,8	2,98	1,64	1,82
AMK-86	7265-14(2)	74,473	70,558	30,5	3,8	3,18	1,64	1,94
AMK-86	7265-16	74,473	70,558	31,0	3,5	3,20	2,21	1,45
AMK-86	7265-16.1	74,473	70,558	31,0	3,5	2,97	2,21	1,34
AMK-86	7265-bot-0.2	74,473	70,558	31,0	3,5	4,58	1,44	3,18

Продолжение таблицы Б1								
AMK-86	7265-bot-0.2.1	74,473	70,558	31,0	3,5	4,37	1,44	3,04
AMK-86	7265-bot-0.22true	74,473	70,558	31,0	3,5	4,28	1,44	2,97
AMK-86	7265-bot-0.23	74,473	70,558	31,0	3,5	4,44	1,44	3,08
AMK-86	7266-0-0.2	74,465	69,247	23,3	0,0	9,08	5,85	1,55
AMK-86	7266-boy-0.2	74,465	69,247	23,3	2,2	3,03	3,85	0,79
AMK-86	7267-0	74,468	68,017	30,2	2,4	3,24	1,83	1,77
AMK-86	7267-0-0.2	74,469	68,017	30,2	2,4	3,45	3,32	1,04
AMK-86	7267-0.1	74,470	68,017	30,2	2,4	3,45	1,83	1,88
AMK-86	7267-125	74,471	68,017	34,1	-0,4	1,99	0,96	2,07
AMK-86	7267-25	74,472	68,017	30,4	2,5	2,68	1,55	1,73
AMK-86	7267-38	74,473	68,017	33,1	1,2	1,89	1,21	1,56
AMK-86	7267-bot-0.2	74,474	68,017	34,1	-0,4	2,65	1,75	1,51
AMK-86	7268-bot-0.2	74,475	68,017	33,1	-0,4	2,65	2,57	1,03
AMK-86	7269-bot-0.2	74,476	68,017	34,8	0,6	2,35	1,16	2,03
AMK-86	CLR-10	72,274	64,204	34,0	1,4	3,46	1,16	2,98
AMK-86	CLR-11	72,641	65,536	30,5	2,0	3,46	1,52	2,28
AMK-86	CLR-12	73,031	66,912	30,6	3,6	3,08	1,46	2,11
AMK-86	CLR-12	73,031	66,912	30,6	1,4	4,31	1,46	2,95
AMK-86	CLR-13	73,297	67,885	23,6	3,6	3,72	1,58	2,36
AMK-86	CLR-14	73,868	71,805	15,9	2,5	14,44	4,59	3,14
AMK-86	CLR-15	73,868	71,805		2,5	0,00		
AMK-86	CLR-16	73,860	74,920	13,4	2,5	17,45	5,06	3,45
AMK-86	CLR-20	73,867	80,629	14,1	1,4	12,30	4,12	2,98
AMK-86	CLR-21	73,894	82,420	16,1	1,5	15,00	4,65	3,23
AMK-86	CLR-22	73,921	84,642	15,9	1,5	14,00	3,99	3,51
AMK-86	CLR-23	73,871	82,799	14,9	1,4	14,40	4,55	3,17
AMK-86	CLR-24	73,825	81,156	12,6	1,5	15,58	4,63	3,36
AMK-86	CLR-25	73,586	79,877	14,0	2,0	14,42	4,87	2,96
AMK-86	CLR-26	73,247	79,856	11,3	0,4	14,39	4,47	3,22
AMK-86	CLR-28	73,597	74,554	14,7	0,8	16,88	4,76	3,55
AMK-86	CLR-29	72,769	73,304	17,0	1,4	15,35	3,96	3,88
AMK-86	CLR-30	72,449	73,836	16,1	1,6	13,02	3,89	3,35
AMK-86	CLR-31	72,285	73,392	7,4	1,6	12,74	5,06	2,52
AMK-86	CLR-35	74,487	70,274	20,5	1,5	15,99	3,54	4,52
AMK-86	CLR-37	73,438	68,986	18,6	1,5	11,38	3,35	3,39
AMK-86	CLR-39	72,928	68,389	31,4	1,4	3,97	1,48	2,69
AMK-86	CLR-40	72,928	68,389	30,5	2,8	3,21	1,20	2,68
AMK-86	CLR-41	72,841	67,964	29,1	1,4	4,52	1,78	2,54
AMK-86	CLR-42	73,824	68,781	20,1	0,4	11,31	3,47	3,26
AMK-86	CLR-43	74,727	69,557	24,6	0,8	7,40	2,57	2,87
AMK-86	CLR-45	76,404	70,079	31,4	0,4	1,56	1,27	1,23
AMK-86	CLR-48	77,907	70,419	34,2	1,4	1,68	1,10	1,53
AMK-86	CLR-49	78,436	70,327	34,1	2,8	1,33	0,87	1,53

## Продолжение таблицы Б1

AMK-86	CLR-9	72,006	63,270	34,0	2,0	3,41	1,15	2,96
AMK-90	7508	74,010	74,025	17,1	0,9	10,99	4,12	2,67
AMK-90	7509	74,079	77,338	17,4	1,0	13,09	4,06	3,23
AMK-90	7510	74,156	80,375	19,8	1,1	11,53	3,53	3,27
AMK-90	7511	74,368	81,551	22,2	1,1	10,91	3,01	3,63
AMK-90	7512	75,070	83,487	21,5	1,2	11,31	3,15	3,59
AMK-90	7513	75,246	84,563	24,1	1,2	9,40	2,60	3,62
AMK-90	7514	76,010	87,251	23,3	0,9	8,48	2,76	3,07
AMK-90	7515	76,344	91,263	21,1	0,8	8,26	3,24	2,55
AMK-90	7516	77,255	97,596	25,6	0,8	6,75	2,26	2,98
AMK-90	7517	77,466	100,530	29,3	1,1	6,42	1,46	4,40
AMK-90	7527	73,963	82,245	9,5	1,1	19,67	6,33	3,11
AMK-90	7528-0	73,932	83,914	13,0	1,4	15,12	5,01	3,02
AMK-90	7529-0	73,901	85,465	13,3	1,3	12,90	4,95	2,61
AMK-90	7533-0	73,180	79,878	17,1	1,3	14,91	4,13	3,61
AMK-90	7534	72,935	80,167	5,5	1,6	22,20	6,17	3,60
AMK-90	7535-0	72,588	80,368	5,6	1,4	22,63	6,64	3,41
AMK-90	7540-0	75,145	75,044	19,0	1,4	10,16	3,72	2,73
AMK-90	7542-0	75,167	70,629	28,3	2,0	3,71	1,68	2,21
AMK-90	7543	75,159	70,641	31,3	4,0	3,62	1,29	2,80
AMK-90	7550-0	72,976	65,868	29,2	3,5	3,66	1,47	2,48
AMK-90	7552-0	72,464	63,543	30,4	3,4	4,06	1,21	3,36
AMK-90	7553-0	69,781	58,035	29,3	3,3	3,90	1,46	2,67
AMK-90	7554-0	69,780	58,043	28,9	3,3	3,92	1,55	2,54
AMK-90	7580	69,766	50,548	34,2	3,8	2,58	1,21	2,13
AMK-90	7583-0	69,779	50,494	35,1	3,8	2,73	1,10	2,48
AMK-90	SWI 10	76,039	73,349	25,7	1,2	5,61	1,96	2,86
AMK-90	SWI 11	75,722	72,209	27,4	1,4	5,75	1,80	3,19
AMK-90	SWI 12	75,370	73,239	31,4	2,9	3,82	1,02	3,74
AMK-90	SWI 13	75,095	70,400	31,4	3,8	3,51	1,17	2,99
AMK-90	SWI 14	75,202	70,441	31,4	3,8	3,56	1,09	3,27
AMK-90	SWI 15	74,432	70,593	31,4	3,9	3,85	1,07	3,61
AMK-90	SWI 16	75,441	70,907	23,3	0,4	8,24	2,82	2,92
AMK-90	SWI 17	75,003	69,811	25,8	0,6	6,28	2,19	2,86
AMK-90	SWI 18	74,730	69,231	30,4	2,2	4,08	1,29	3,17
AMK-90	SWI 19	74,413	68,350	31,4	3,7	3,80	1,13	3,37
AMK-90	SWI 20	74,116	68,331	31,2	3,9	3,40	0,95	3,57
AMK-90	SWI 21	73,739	69,489	31,0	3,7	2,75	1,02	2,70
AMK-90	SWI 22	72,989	68,911	30,5	3,0	2,63	1,18	2,24
AMK-90	SWI 23	72,843	68,571	30,5	3,4	2,96	0,94	3,13
AMK-90	SWI 24	72,843	67,571	30,2	3,0	3,01	0,97	3,10
AMK-90	SWI 25	72,843	68,571	30,2	3,1	3,19	1,94	1,64
AMK-90	SWI 26	72,672	66,885	32,5	3,5	2,59	0,65	3,98
AMK-90	SWI 27	72,672	66,885	32,3	4,0	2,67	0,96	2,79
AMK-90	SWI 28	72,672	66,885	32,2	3,7	2,77	0,68	4,10

## Продолжение таблицы Б1

AMK-90	SWI 29	73,269	67,644	31,7	4,0	3,04	0,78	3,91
AMK-90	SWI 30	73,583	68,923	31,4	3,7	2,48	0,74	3,34
AMK-90	SWI 31	73,836	69,281	31,0	3,3	2,89	0,71	4,08
AMK-90	SWI 32	74,046	68,305	32,0	3,8	2,53	0,76	3,31
AMK-90	SWI 33	74,418	67,487	32,2	3,0	2,53	0,73	3,47
AMK-90	SWI 34	74,623	66,667	32,4	1,0	2,63	0,60	4,40
AMK-90	SWI 35	74,934	65,835	31,7	0,2	2,87	0,84	3,40
AMK-90	SWI 36	74,833	64,864	31,5	0,0	3,49	1,01	3,46
AMK-90	SWI 37	74,582	64,105	32,0	0,3	2,74	0,84	3,28
AMK-90	SWI 38	74,297	63,262	32,5	0,8	3,34	1,55	2,15
AMK-90	SWI 39	74,163	76,637	32,7	0,6	3,06	1,51	2,03
AMK-90	SWI 4	73,711	82,201	16,3	0,9	14,13	4,22	3,35
AMK-90	SWI 40	73,773	64,104	32,8	0,8	3,42	1,50	2,28
AMK-90	SWI 41	73,578	64,785	32,5	1,3	3,46	1,54	2,24
AMK-90	SWI 46	73,578	64,786	31,2	2,7	2,95	1,76	1,67
AMK-90	SWI 48	73,578	64,787	32,5	5,4	3,29	1,54	2,14
AMK-90	SWI 49	73,578	64,788	32,5	5,3	3,28	0,97	3,39
AMK-90	SWI 5	73,978	78,676	19,4	1,0	11,55	3,88	2,98
AMK-90	SWI 6	74,366	77,766	20,0	1,3	11,21	3,46	3,24
AMK-90	SWI 7	74,659	76,861	20,4	1,3	10,22	3,32	3,08
AMK-90	SWI 8	75,193	75,689	21,0	1,2	7,77	3,66	2,13
AMK-90	SWI 9	75,681	74,218	21,9	0,8	8,89	3,06	2,90

## Приложение В

Таблица В1. Описательные статистики для спектральных параметров, рассчитанных для трех регионов исследования: Карского моря (KS), моря Лаптевых (LS) и Восточно-Сибирского моря (ESS).

Регион исследования	Медиана	Стандартное отклонение	Q1 квартиль	Q3 квартиль
Описательные статистики для параметра $Suva_{254}$ ( $m^{-1} \cdot l \cdot mg^{-1}$ )				
KS	2,32	0,38	2,10	2,45
LS	1,75	0,54	1,34	2,28
ESS	1,06	0,47	0,88	1,27
Описательные статистики для параметра $E_2/E_3$				
KS	7,1	0,6	6,8	7,6
LS	8,0	1,0	7,5	8,5
ESS	8,2	2,3	6,9	9,5
Описательные статистики для параметра $E_4/E_6$				
KS	3,2	1,0	3,0	4,5
LS	2,4	1,4	1,7	3,5
ESS	1,4	0,4	1,2	1,5
Описательные статистики для параметра $Asm_{350}$				
KS	4,9	0,1	4,8	5,0
LS	5,2	0,4	5,0	5,5
ESS	5,8	0,4	5,3	6,0

## Приложение Г

Таблица Г1. Молекулярные характеристики экстрактов РОВ, выделенных в аналитических количествах. Нижний индекс “n” указывает на усредненные значения. В названии пробы дефис разделяет номер станции и глубину отбора проб.

Название образца	Общее кол-во формул	Кол-во формул CHO	Кол-во формул CHON	Кол-во формул CHONS	CHO, %	CHON, %	CHONS, %	Mn, Da	DBEn	(H/C)n	(O/C)n
<b>Карское море</b>											
<b>6931-0</b>	12435	10067	1850	518	81,0	14,9	4,2	682,9	16,4	1,04	0,51
<b>6931-110</b>	11610	8857	1881	872	76,3	16,2	7,5	610,1	14,5	1,05	0,51
<b>6931-20</b>	11745	9296	1796	653	79,1	15,3	5,6	643,7	15,4	1,05	0,51
<b>6931-33</b>	11606	8704	2110	792	75,0	18,2	6,8	602,2	14,3	1,06	0,52
<b>6931-75</b>	12581	9828	1955	798	78,1	15,5	6,3	647,9	15,7	1,04	0,51
<b>6932-0</b>	12018	9583	1763	672	79,7	14,7	5,6	654,3	15,7	1,04	0,51
<b>6932-14</b>	12111	8114	3112	885	67,0	25,7	7,3	643,9	14,3	1,13	0,52
<b>6932-25</b>	14560	11304	2414	842	77,6	16,6	5,8	693,3	16,6	1,05	0,50
<b>6932-9</b>	10254	7703	1868	683	75,1	18,2	6,7	625,6	14,3	1,11	0,52
<b>6933-0</b>	15911	11742	3246	923	73,8	20,4	5,8	726,3	17,2	1,06	0,50
<b>6933-11</b>	3462	2757	528	177	79,6	15,3	5,1	531,6	11,4	1,20	0,51
<b>6933-17</b>	11395	9310	1512	573	81,7	13,3	5,0	657,7	15,7	1,05	0,51
<b>6933-23</b>	10622	7751	2097	774	73,0	19,7	7,3	585,0	13,6	1,09	0,52
<b>6934-0</b>	10063	6172	2949	942	61,3	29,3	9,4	557,8	12,3	1,14	0,53
<b>6934-10</b>	12654	9738	2142	774	77,0	16,9	6,1	657,1	15,6	1,06	0,51
<b>6934-7</b>	10301	6882	2678	741	66,8	26,0	7,2	612,8	13,5	1,15	0,52
<b>6935-0</b>	9769	6030	2823	916	61,7	28,9	9,4	609,5	13,0	1,18	0,52
<b>6935-26</b>	9503	6580	2093	830	69,2	22,0	8,7	572,8	13,2	1,10	0,52
<b>6935-6</b>	12616	9515	2280	821	75,4	18,1	6,5	651,8	15,4	1,07	0,50

Продолжение таблицы Г1

**Море Лаптевых**

<b>6939-0</b>	11279	7548	2809	922	66,9	24,9	8,2	643,0	14,3	1,13	0,51
<b>6939-28</b>	10733	6389	3418	926	59,5	31,8	8,6	631,6	13,4	1,18	0,51
<b>6939-285</b>	8533	4930	2908	695	57,8	34,1	8,1	623,7	12,7	1,22	0,50
<b>6941-0</b>	11986	7890	2925	1171	65,8	24,4	9,8	652,2	14,5	1,12	0,51
<b>6941-10</b>	12411	7969	3257	1185	64,2	26,2	9,5	652,4	14,4	1,13	0,51
<b>6941-100</b>	11634	6649	3688	1297	57,2	31,7	11,1	642,2	13,6	1,18	0,51
<b>6941-20</b>	11051	7338	2667	1046	66,4	24,1	9,5	622,3	14,0	1,12	0,51
<b>6941-355</b>	10999	6078	3659	1262	55,3	33,3	11,5	640,3	13,3	1,20	0,51
<b>6942-10</b>	9343	7182	1427	734	76,9	15,3	7,9	584,5	13,8	1,07	0,50
<b>6942-193</b>	12996	8847	2996	1153	68,1	23,1	8,9	638,7	14,8	1,09	0,50
<b>6942-20</b>	9633	6545	2305	783	67,9	23,9	8,1	575,7	13,0	1,12	0,49
<b>6942-95</b>	15966	11792	3085	1089	73,9	19,3	6,8	685,5	16,2	1,07	0,49
<b>6946-0</b>	10326	7760	1670	896	75,2	16,2	8,7	583,1	13,7	1,07	0,50
<b>6946-10</b>	11642	7748	2760	1134	66,6	23,7	9,7	558,2	13,3	1,07	0,53
<b>6946-120</b>	12787	7419	3726	1642	58,0	29,1	12,8	554,4	12,8	1,10	0,53
<b>6946-20</b>	12624	8895	2641	1088	70,5	20,9	8,6	606,0	14,4	1,07	0,52
<b>6946-290</b>	11567	7157	3402	1008	61,9	29,4	8,7	587,6	13,0	1,14	0,51
<b>6947-0</b>	11743	7176	3431	1136	61,1	29,2	9,7	600,9	13,3	1,14	0,52
<b>6947-10</b>	13887	10580	2473	834	76,2	17,8	6,0	655,0	15,8	1,05	0,50
<b>6947-25</b>	13296	8661	3373	1262	65,1	25,4	9,5	562,6	13,5	1,07	0,53
<b>6947-40</b>	13584	8730	3557	1297	64,3	26,2	9,5	554,4	13,1	1,09	0,53
<b>6947-68</b>	12854	9067	2700	1087	70,5	21,0	8,5	581,3	14,0	1,06	0,52
<b>6950-0</b>	13013	8640	3089	1284	66,4	23,7	9,9	566,3	13,5	1,07	0,52
<b>6950-30</b>	12974	8499	3149	1326	65,5	24,3	10,2	566,7	13,4	1,08	0,53
<b>6950-8</b>	12979	8972	2840	1167	69,1	21,9	9,0	581,3	13,9	1,06	0,52
<b>6952-0</b>	13437	8961	3435	1041	66,7	25,6	7,7	655,4	14,9	1,11	0,51
<b>6952-10</b>	12008	6912	3698	1398	57,6	30,8	11,6	536,1	12,2	1,13	0,54
<b>6952-28</b>	13208	8571	3494	1143	64,9	26,5	8,7	631,0	14,2	1,12	0,52
<b>6952-50</b>	13662	8237	3861	1564	60,3	28,3	11,4	568,3	13,0	1,11	0,52

## Продолжение таблицы Г1

<b>6952-62</b>	14468	9447	3777	1244	65,3	26,1	8,6	643,3	14,8	1,09	0,51
<b>6960-0</b>	12763	9038	2461	1264	70,8	19,3	9,9	585,8	14,7	1,01	0,52
<b>6960-100</b>	16882	8733	4982	3167	51,7	29,5	18,8	550,8	13,0	1,09	0,53
<b>6960-13</b>	13024	8846	2912	1266	67,9	22,4	9,7	571,7	14,2	1,03	0,52
<b>6960-200</b>	13750	10280	2546	924	74,8	18,5	6,7	679,2	16,7	1,02	0,51
<b>6960-25</b>	13985	9828	2717	1440	70,3	19,4	10,3	644,6	15,7	1,03	0,51
<b>6971-0</b>	13237	8699	3422	1116	65,7	25,9	8,4	653,7	14,9	1,10	0,51
<b>6971-16</b>	10606	5370	4082	1154	50,6	38,5	10,9	624,2	12,6	1,23	0,52
<b>6971-8</b>	5863	4081	1316	466	69,6	22,4	7,9	617,7	12,9	1,18	0,51
<b>6972-0</b>	10163	6860	2327	976	67,5	22,9	9,6	530,6	12,6	1,07	0,53
<b>6972-14</b>	10159	5953	3102	1104	58,6	30,5	10,9	513,8	11,6	1,14	0,53
<b>6972-7</b>	10551	7043	2574	934	66,8	24,4	8,9	533,6	12,5	1,09	0,52
<b>6973-0</b>	8968	5388	2759	821	60,1	30,8	9,2	511,4	11,3	1,16	0,53
<b>6973-10</b>	12305	6695	4046	1564	54,4	32,9	12,7	518,5	11,6	1,15	0,53
<b>6973-15</b>	13123	7333	4028	1762	55,9	30,7	13,4	523,0	11,4	1,19	0,50
<b>6974-0</b>	16174	7873	5768	2533	48,7	35,7	15,7	524,5	10,8	1,27	0,46
<b>6974-14</b>	13790	6688	5258	1844	48,5	38,1	13,4	517,5	11,1	1,19	0,53
<b>6974-8</b>	12198	6141	4368	1689	50,3	35,8	13,8	491,8	10,9	1,16	0,53
<b>6976-0</b>	10831	5586	3875	1370	51,6	35,8	12,6	493,1	10,8	1,17	0,51
<b>6976-10</b>	8419	4542	2812	1065	53,9	33,4	12,6	484,4	10,5	1,18	0,51
<b>6976-25</b>	11451	8103	2269	1079	70,8	19,8	9,4	567,5	13,5	1,06	0,51
<b>6976-20-1</b>	12170	5411	4917	1842	44,5	40,4	15,1	490,9	11,1	1,17	0,50
<b>6976-20-18</b>	17065	9026	5826	2213	52,9	34,1	13,0	526,6	12,1	1,13	0,50
<b>6976-20-20</b>	14692	7717	5083	1892	52,5	34,6	12,9	522,6	11,6	1,15	0,49
<b>6976-20-3</b>	8550	4929	2624	997	57,6	30,7	11,7	501,8	11,0	1,16	0,51
<b>6976-20-6</b>	7890	4412	2493	985	55,9	31,6	12,5	498,4	10,9	1,17	0,52
<b>6976-20-8</b>	16101	8981	5180	2940	55,8	32,2	18,3	527,4	12,1	1,12	0,50
<b>6981-0</b>	10126	3986	3981	2159	39,4	39,3	21,3	514,8	10,9	1,20	0,48
<b>6981-15</b>	16410	8149	5247	2514	49,7	32,0	15,3	512,1	11,2	1,18	0,51
<b>6981-32</b>	13534	6320	4197	2517	46,7	31,0	18,6	553,6	11,5	1,20	0,49

Продолжение таблицы Г1

<b>6983-0</b>	15590	8818	5968	2804	56,6	38,3	18,0	554,0	11,8	1,18	0,51
<b>6983-18</b>	14805	7950	3971	2884	53,7	26,8	19,5	539,4	11,3	1,20	0,49
<b>6983-35</b>	11750	6752	5008	2990	57,5	42,6	25,4	520,6	10,9	1,20	0,49
<b>6984-0</b>	10369	4785	3520	2064	46,1	33,9	19,9	516,4	10,8	1,20	0,49
<b>6984-10</b>	9057	4544	3568	2345	50,2	39,4	25,9	505,2	10,7	1,19	0,49
<b>6984-27</b>	8118	4181	2937	2000	51,5	36,2	24,6	539,7	11,6	1,16	0,50
<b>6984-49</b>	11692	5324	3268	2100	45,5	28,0	18,0	523,5	11,3	1,17	0,50
<b>Восточно-Сибирское море</b>											
<b>6961-0</b>	8166	5428	1839	899	66,5	22,5	11,0	514,9	12,3	1,08	0,52
<b>6961-18</b>	10319	6262	2791	1266	60,7	27,0	12,3	524,3	12,6	1,07	0,52
<b>6961-30</b>	13036	9616	2411	1009	73,8	18,5	7,7	655,5	15,8	1,04	0,51
<b>6961-45</b>	13404	10007	2461	936	74,7	18,4	7,0	660,2	16,1	1,03	0,51
<b>6961-45-0</b>	12299	7484	3265	1550	60,9	26,5	12,6	541,8	12,8	1,09	0,53
<b>6961-45-19</b>	12297	8536	2707	1054	69,4	22,0	8,6	632,5	14,8	1,08	0,52
<b>6961-45-24</b>	15263	9300	3793	2170	60,9	24,9	14,2	558,7	13,8	1,04	0,52
<b>6961-45-3</b>	13895	7854	4076	1965	56,5	29,3	14,1	539,5	12,5	1,11	0,53
<b>6961-45-5</b>	13502	7621	3976	1905	56,4	29,4	14,1	536,0	12,5	1,11	0,53
<b>6963-0</b>	12280	9589	1962	729	78,1	16,0	5,9	662,3	16,2	1,03	0,50
<b>6963-20</b>	10504	5999	3226	1279	57,1	30,7	12,2	514,4	11,5	1,15	0,52
<b>6963-20-1</b>	12741	7496	3909	1336	58,8	30,7	10,5	639,2	13,8	1,16	0,52
<b>6963-20-18</b>	14821	10225	3526	1070	69,0	23,8	7,2	679,8	15,9	1,07	0,50
<b>6963-20-4</b>	13013	8558	3331	1124	65,8	25,6	8,6	645,4	14,7	1,10	0,52
<b>6966-0</b>	6763	4074	2129	560	60,2	31,5	8,3	618,6	12,7	1,20	0,49
<b>6966-20</b>	15385	8035	5066	2284	52,2	32,9	14,8	538,1	12,3	1,12	0,54
<b>6966-25</b>	13532	8700	3663	1169	64,3	27,1	8,6	647,0	14,6	1,11	0,52
<b>6966-32</b>	12726	8374	3471	881	65,8	27,3	6,9	643,2	14,5	1,12	0,52
<b>6966-41</b>	12008	7270	3699	1039	60,5	30,8	8,7	633,6	13,7	1,16	0,51
<b>6969-0</b>	10318	4625	4059	1634	44,8	39,3	15,8	517,8	10,7	1,22	0,54
<b>6969-16</b>	13513	10334	2376	803	76,5	17,6	5,9	679,3	16,2	1,05	0,51
<b>6969-8</b>	13013	10065	2191	757	77,3	16,8	5,8	662,4	15,8	1,05	0,51

## Приложение Д

Таблица Д1. Элементный состав субпрепаративной выборки образцов РОВ за три года наблюдения за шельфом АЗРФ.

Region	Шифр	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	O/C	H/C	C/N
Карское море									
KS	KS-05-2018	51,2	6,1	1,4	0,7	40,7	0,60	1,42	44,20
KS	KS-04-2018	52,9	6,2	1,4	0,8	38,7	0,55	1,41	44,11
KS	KS-03-2018	50,7	5,3	1,4	0,8	41,9	0,62	1,24	43,15
KS	KS-02-2018	52,9	5,5	1,4	0,8	39,4	0,56	1,25	44,75
KS	KS-6932-2020-1	52,1	5,1	1,5	0,9	41,3	0,60	1,17	39,74
KS	KS-6935-2020	52,4	5,0	1,6	0,3	41,1	0,59	1,14	39,03
KS	KS-6932-2020-3	52,2	5,0	1,6	0,4	41,2	0,59	1,14	38,50
KS	KS-6932-2020-2	49,5	4,9	1,4	1,2	43,0	0,65	1,19	41,07
KS	KS-7198-2021	51,0	6,0	1,5	0,9	40,7	0,60	1,41	40,77
KS	KS-7217-2021	49,8	5,9	1,4	0,8	42,1	0,64	1,43	41,76
KS	KS-7194-2021	52,9	5,3	1,5	1,1	39,3	0,56	1,20	41,98
KS	KS-7222-2021	52,9	5,1	1,5	1,1	39,5	0,56	1,15	41,98
Средние значения		51,6	5,5	1,4	0,8	40,9	0,59	1,27	41,73
SD		1,3	0,5	0,1	0,3	1,3	0,03	0,07	2,05
Море Лаптевых									
LS	LS-13-2018	51,3	5,4	1,4	0,4	41,5	0,61	1,26	41,57
LS	LS-11-2018	48,8	5,7	1,5	0,7	43,3	0,66	1,40	38,22
LS	LS-15-2018	49,5	5,5	1,5	0,5	43,0	0,65	1,32	39,55
LS	LS-18-2018	50,5	5,5	1,4	0,7	41,8	0,62	1,31	40,91
LS	LS-09-2018	52,6	5,8	1,6	0,8	39,9	0,57	1,33	37,73
LS	LS-6960-2020	51,2	5,9	1,6	1,1	40,3	0,59	1,37	37,43
LS	LS-6972-2020	52,1	5,8	1,5	0,5	40,2	0,58	1,33	41,04
LS	LS-6983-2020	51,2	6,0	1,5	<0.1	41,3	0,60	1,39	38,81
LS	LS-6976-2020	52,0	5,7	1,6	0,3	40,4	0,58	1,30	37,82
LS	LS-6980-2020-1	52,6	5,8	1,6	0,8	39,9	0,57	1,33	37,73
LS	LS-6975-2020	52,2	5,7	1,5	0,4	40,2	0,58	1,30	41,13
LS	LS-6974-2020	51,1	5,7	1,5	0,3	41,5	0,61	1,33	40,56
LS	LS-6973-2020	51,4	5,5	1,5	0,8	40,9	0,60	1,29	40,48
LS	LS-6980-2020-2	52,7	5,8	1,5	0,8	39,9	0,57	1,33	39,76
LS	LS-6941-2020	51,7	6,0	1,5	0,5	40,3	0,59	1,40	40,18
LS	LS-6980-2020-4	52,8	5,8	1,5	0,8	39,9	0,57	1,32	41,23
LS	LS-6947-2020	51,6	5,6	1,5	0,4	40,9	0,59	1,31	39,32
LS	LS-6952-2020	50,9	5,6	1,7	0,6	41,2	0,61	1,33	34,91
LS	LS-6976sub-2020	52,9	5,8	1,5	0,5	39,3	0,56	1,32	40,70
LS	LS-6983sub-2020	52,5	5,7	1,5	0,5	39,8	0,57	1,31	40,39
LS	LS-6975sub-2020	53,0	6,0	1,5	<0.1	39,5	0,56	1,35	40,68
LS	LS-6952sub-2020	51,9	6,3	2,0	0,4	39,6	0,57	1,45	30,56
LS	LS-6980sub-2020	52,4	5,8	1,6	<0.1	40,2	0,58	1,33	37,49
Средние значения		51,7	5,7	1,6	0,6	40,6	0,59	1,33	39,05
SD		1,1	0,2	0,1	0,2	1,0	0,04	0,03	2,5

Продолжение таблицы Д1									
Восточно-Сибирское море									
ESS	ESS-6969-2020-1	51,3	5,4	1,9	0,5	41,4	0,60	1,25	31,69
ESS	ESS-6969-2020-2	51,6	5,4	1,7	1,4	41,2	0,60	1,27	34,64
ESS	ESS-6966-2020	50,8	5,9	1,9	0,8	40,7	0,60	1,39	31,67
ESS	ESS-6961-2020	49,8	6,2	2,5	0,8	40,8	0,61	1,49	23,50
ESS	ESS-6966sub-2020	51,2	5,8	2,1	0,8	40,1	0,59	1,37	28,87
ESS	ESS-6963-2020	47,2	5,4	1,9	0,7	44,8	0,71	1,38	29,44
Средние значения		50,3	5,7	2,0	0,8	41,5	0,62	1,36	29,97
SD		1,7	0,3	0,3	0,3	1,7	0,05	0,04	3,77

## Приложение Е

Таблица Е1. Структурные характеристики экстрактов РОВ полученные методом ЯМР спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$ . В названии пробы дефис разделяет регион исследования и станцию отбора проб.

Шифр	$\text{CH}_n$	$\alpha\text{-CH}_n$	$\text{CH}_n\text{O}\&\text{CH}_n\text{OH}$	$\text{Car-H, -OH}$	$\text{COOH}$	$\text{CH}_n/\alpha\text{-CH}_n$
	0.0-1.95	1.95-2.9	2.9-6.5	6.5-10.0	10.0-16.0	
KS-6935	28,1	17,6	39,6	7,8	6,9	1,6
KS-7198	27,6	16,8	40,2	8,4	7,0	1,6
KS-7194	29,2	18,2	38,4	7,7	6,5	1,6
LS-6973	40,0	16,6	35,0	4,0	4,4	2,4
LS-6974	27,4	15,8	44,9	6,1	5,8	1,7
LS-6975	34,5	18,7	36,7	6,0	4,1	1,8
LS-6976s	33,0	15,1	40,4	6,2	5,3	2,2
LS-6975s	35,8	16,7	36,7	5,4	5,5	2,1
LS-6980s	29,7	16,2	42,3	6,2	5,5	1,8
LS-6941	30,8	17,3	40,7	5,9	5,3	1,8
LS-6947	31,1	17,7	40,8	4,9	5,5	1,8
LS-6952	28,8	16,3	43,0	6,0	5,9	1,8
LS-6960	30,2	17,8	39,2	7,3	5,6	1,7
ESS-6961	21,7	13,0	56,5	5,1	3,7	1,7
ESS-6963	19,8	14,9	55,7	6,3	3,3	1,3
ESS-6966	13,8	10,2	67,9	4,8	3,3	1,4

Таблица E2. Описательные статистики структурных характеристик ЯМР  $^1\text{H}$  в составе РОВ, выделенных из трех исследуемых морей. Столбцы Q1, Q2 и Q3 отражают соответствующие квартили – 25, 50 и 75%.

Структурные характеристики	Медиана	Стандартное отклонение	Q1	Q2	Q3
Карское море					
CHn	28,3	0,8	27,9	28,1	28,7
$\alpha$ -CHn	17,5	0,7	17,2	17,6	17,9
CHnO&CHnOH	39,4	0,9	39,0	39,6	39,9
Car-H,-OH	8,0	0,4	7,8	7,8	8,1
COOH	6,8	0,3	6,7	6,9	7,0
Море Лаптевых					
CHn	30,6	5,0	28,5	30,5	33,4
$\alpha$ -CHn	16,6	1,4	16,1	16,6	17,6
CHnO&CHnOH	41,6	5,5	38,6	40,8	43,0
Car-H,-OH	5,8	0,9	5,3	6,0	6,2
COOH	5,3	0,6	5,1	5,5	5,7
Восточно-Сибирское море					
CHn	18,4	4,1	16,8	19,8	20,8
$\alpha$ -CHn	12,7	2,4	11,6	13,0	13,9
CHnO&CHnOH	60,0	6,8	56,1	56,5	62,2
Car-H,-OH	5,4	0,8	5,0	5,1	5,7
COOH	3,4	0,2	3,3	3,3	3,5

## Приложение Ж

Таблица Ж1. Структурные характеристики экстрактов РОВ полученные методом ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$ . В названии пробы дефис разделяет регион исследования и станцию отбора проб.

Samples	CHn	CH3O	CHnO	OCO	Car	CarO	COO	C=O
	<i>0-47</i>	<i>47-58</i>	<i>58-92</i>	<i>92-112</i>	<i>112-145</i>	<i>145-166</i>	<i>166-188</i>	<i>188-220</i>
KS-6935	34,9	7,6	13,2	3,6	14,0	4,7	19,3	2,7
KS-7194	33,7	6,5	15,3	3,8	12,1	4,7	20,6	3,3
KS-7198	35,4	6,3	16,1	6,0	12,3	4,7	16,2	3,1
LS-6972-south	33,6	7,0	13,9	5,0	13,9	6,3	16,9	3,1
LS-6973-south	27,6	7,5	18,3	7,3	13,8	6,3	17,2	2,0
LS-6974-south	29,9	6,3	16,2	5,7	13,3	6,3	18,7	3,6
LS-6975-south	34,0	6,6	15,8	6,2	12,0	6,4	16,5	2,3
LS-6975sub-south	31,4	6,4	18,2	6,3	12,1	6,2	16,3	3,1
LS-6976-south	33,1	6,4	16,5	2,9	12,5	4,3	21,5	2,8
LS-6941-north	27,6	8,3	13,1	5,3	14,2	6,0	20,4	4,6
LS-6947-north	27,9	7,8	20,1	5,2	14,4	6,1	16,3	2,2
LS-6952-north	28,0	8,8	15,0	6,4	13,7	6,0	17,4	4,7

Таблица Ж2. Описательные статистики структурных характеристик ЯМР 13С в составе РОВ, выделенных из трех исследуемых морей. Столбцы Q1, Q2 и Q3 отражают соответствующие квартили – 25, 50 и 75%.

Структурные характеристики	Медиана	Стандартное отклонение	Q1	Q2	Q3
Карское море					
СНн	34,7	0,9	34,3	34,9	35,2
СНЗО	6,8	0,7	6,4	6,5	7,1
СНнО	14,9	1,5	14,2	15,3	15,7
ОСО	4,5	1,4	3,7	3,8	4,9
Car	12,8	1,0	12,2	12,3	13,2
CarO	4,7	0,0	4,7	4,7	4,7
СОО	18,7	2,3	17,8	19,3	20,0
С=О	3,0	0,3	2,9	3,1	3,2
Южная оконечность моря Лаптевых					
СНн	27,8	0,2	27,8	27,9	28,0
СНЗО	8,3	0,5	8,1	8,3	8,6
СНнО	16,1	3,6	14,1	15,0	17,6
ОСО	5,6	0,7	5,3	5,3	5,9
Car	14,1	0,4	14,0	14,2	14,3
CarO	6,0	0,1	6,0	6,0	6,1
СОО	18,0	2,1	16,9	17,4	18,9
С=О	3,8	1,4	3,4	4,6	4,7
Северная оконечность моря Лаптевых					
СНн	31,6	2,5	30,3	32,3	33,5
СНЗО	6,7	0,5	6,4	6,5	6,9
СНнО	16,5	1,6	15,9	16,4	17,8
ОСО	5,6	1,5	5,2	6,0	6,3
Car	12,9	0,8	12,2	12,9	13,7
CarO	6,0	0,8	6,2	6,3	6,3
СОО	17,9	2,0	16,6	17,1	18,3
С=О	2,8	0,6	2,4	3,0	3,1

## Приложение И

Таблица И1. Спектральные характеристики субпрепаративной выборки образцов РОВ, выделенных из исследуемых морей Арктического шельфа.

Шифр	E2/E3	E4/E6	A254	TOC, mg/L	SUVA254	ASM350
6935	6,2	2,9	0,33	11,1	2,92	4,41
6941	6,9	2,4	0,21	9,5	2,17	5,07
6947	7,0	2,5	0,28	12,5	2,24	4,99
6952	6,4	1,7	0,26	10,6	2,41	4,55
6952sub	4,8	2,1	0,13	9,1	1,39	4,48
6960	6,3	2,1	0,21	10,2	2,02	4,34
6961	8,4	1,6	0,17	9,4	1,75	5,01
6961sub	6,1	1,2	0,09	8,6	0,96	4,88
6963	7,9	1,5	0,14	8,9	1,52	5,14
6963sub	6,8	1,2	0,10	10,5	0,98	4,80
6966	7,2	1,4	0,14	11,5	1,21	5,08
6966sub	3,5	2,8	0,13	10,3	1,23	6,02
6972	6,4	2,6	0,29	11,7	2,49	4,23
6973	5,6	3,6	0,29	10,3	2,73	4,26
6973sub	5,9	3,7	0,21	12,3	1,71	4,72
6974	6,4	2,5	0,23	7,9	2,81	4,37
6975	6,4	3,8	0,33	11,3	2,87	3,93
6975sub	6,0	2,4	0,21	7,6	2,67	4,32
6976	6,3	4,9	0,31	10,6	2,89	4,33
6976sub	6,3	2,6	0,28	10,9	2,53	4,19
6980sub	6,1	2,8	0,28	10,1	2,68	4,22
6983	6,6	2,4	0,22	8,3	2,58	4,36
6983sub	6,4	3,4	0,21	9,7	2,15	4,72

## Приложение К

Таблица К1. Содержание метана (nM) и диоксида углерода (μM) в придонном слое для регионов исследования Карского моря, моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря. В названии пробы дефис разделяет номер станции и глубину отбора проб.

Станция отбора проб	CH <sub>4</sub> nM	CO <sub>2</sub> μM
Карское море		
6932-25	24,0	66,0
6933-23	18,6	66,4
6934-10	23,3	43,4
6935-26	12,0	55,7
6936-26	11,7	43,1
Восточно-Сибирское море		
6961-45	512,3	76,1
6961-45-1	324,3	82,7
6961-45-19	624,0	99,5
6961-45-24	875,7	93,1
6961-45-3	346,3	97,6
6961-45-5	607,6	97,0
6963-20	621,0	49,0
6963-20-1	288,3	101,0
6963-20-18	256,3	0,0
6963-20-4	378,2	104,6
6966-41	32,3	140,6

Станция отбора проб	CH <sub>4</sub> nM	CO <sub>2</sub> μM
Море Лаптевых		
6939-285	1509,2	39,2
6941-100	157,6	50,3
6942-193	124,3	46,1
6946-290	19,6	37,0
6947-68	4641,7	65,0
6950-30	70,9	64,2
6952-62	2470,6	56,7
6960-200	35,0	39,9
6972-14	19,4	37,5
6973-15	57,2	67,4
6974-14	90,3	55,4
6976-25	742,2	43,9
6976-25-1	396,9	36,9
6976-25-18	313,6	38,1
6976-25-20	292,8	42,3
6976-25-3	709,4	41,3
6976-25-6	470,6	39,8
6976-25-8	785,7	41,8
6981-32	19,7	70,1
6983-35	25,9	57,6
6984-49	14,3	50,9

## Приложение Л

Таблица Л1. Спектральные характеристики образцов РОВ, выделенных из исследуемых морей Арктического шельфа, используемые для проведения корреляционно-регрессионного анализа для установления взаимосвязи молекулярный состав – спектральные характеристики РОВ.

Шифр	Координаты		SUVA <sub>254</sub> , см <sup>-1</sup> *Л*мг <sup>-1</sup>	ASM <sub>280</sub>
	N	E		
Карское море				
KS-05-2018	73,974	74,160	0,020	1,47
KS-04-2018	73,955	73,796	0,019	1,58
KS-03-2018	73,904	72,890	0,017	1,40
KS-02-2018	73,845	71,899	0,015	1,34
KS-6932-2020-1	72,961	73,168	0,029	0,49
KS-6935-2020	74,323	72,866	0,029	0,52
KS-6932-2020-3	72,961	73,168	0,029	0,49
KS-6932-2020-2	72,961	73,168	0,026	0,55
KS-7198-2021	72,082	73,043	0,024	0,47
KS-7217-2021	74,909	69,752	0,021	0,70
KS-7194-2021	73,168	79,873	0,029	0,53
KS-7222-2021	75,832	68,940	0,013	0,98
Море Лаптевых				
LS-13-2018	74,958	129,643	0,018	2,09
LS-11-2018	76,554	126,326	0,011	1,08
LS-15-2018	74,159	130,386	0,016	2,05
LS-18-2018	72,585	130,500	0,023	1,40
LS-09-2018	77,189	117,195	0,011	1,15
LS-6960-2020	78,074	133,596	0,017	0,77
LS-6972-2020	72,977	139,771	0,024	0,57
LS-6983-2020	74,018	130,074	0,024	0,64
LS-6976-2020	73,114	130,367	0,026	0,57
LS-6980-2020-1	73,990	130,069	0,023	0,63
LS-6975-2020	72,483	130,538	0,021	0,57
LS-6974-2020	72,485	130,426	0,022	0,55
LS-6973-2020	72,013	139,330	0,023	0,57
LS-6980-2020-2	73,990	130,069	0,022	0,65
LS-6941-2020	77,102	122,095	0,017	0,74
LS-6980-2020-4	73,990	130,069	0,020	0,70
LS-6947-2020	77,777	125,829	0,018	0,64
LS-6952-2020	76,892	127,797	0,022	0,70
LS-6976sub-2020	73,114	130,367	0,024	0,63
LS-6983sub-2020	74,018	130,074	0,019	0,69
LS-6975sub-2020	72,483	130,538	0,025	0,57
LS-6952sub-2020	76,892	127,797	0,014	0,92
LS-6980sub-2020	73,990	130,069	0,026	0,69

Продолжение таблицы Л1				
Восточно-Сибирское море				
ESS-6969-2020-1	72,500	150,496	0,021	0,67
ESS-6969-2020-2	72,500	150,496	0,021	0,67
ESS-6966-2020	74,053	155,806	0,013	0,95
ESS-6961-2020	74,992	160,980	0,013	0,85
ESS-6966sub-2020	74,053	155,806	0,010	0,94
ESS-6963-2020	74,913	160,947	0,013	0,85

## Приложение М

Таблица М1. Основные молекулярные характеристики для образцов РОВ Арктического шельфа, выделенных в субпрепаративных количествах.

Шифр	mass	DBE	AI	H/C	O/C	СНО- форм улы	СНОН- форму лы	Чис ло фор мул	% СНО форм ул	% СН ОН фор мул
<b>Образцы РОВ Восточно-Сибирское море</b>										
ESS-6969-2020-1	505	10,9	12,8	1,19	0,47	4024	2507	6533	61,6	38,4
ESS-6969-2020-2	496	10,7	12,0	1,18	0,48	3564	2257	5824	61,2	38,8
ESS-6966-2020	492	10,7	11,7	1,18	0,48	3369	2704	6074	55,5	44,5
ESS-6961-2020	487	10,5	11,5	1,19	0,47	3472	2569	6041	57,5	42,5
ESS-6966sub- 2020	499	10,3	11,8	1,22	0,48	3240	3019	6259	51,8	48,2
ESS-6963-2020	486	10,6	11,7	1,19	0,48	3279	2605	5884	55,7	44,3
<b>Средние значения по региону ESS</b>	494	10,6	12,0	1,19	0,48	3491	2610	6103	57,2	42,8
<b>SD (n=6)</b>	7	0,2	0,4	0,02	0,01	287,3	250,2	260, 7	3,7	3,8
<b>Образцы РОВ Карское море</b>										
KS-05-2018	499	11,7	13,6	1,05	0,49	3790	2143	5934	63,9	36,1
KS-04-2018	493	11,5	13,6	1,05	0,49	3566	1912	5478	65,1	34,9
KS-03-2018	494	10,7	13,7	1,09	0,45	3779	2241	6021	62,8	37,2
KS-02-2018	495	9,3	12,5	1,11	0,48	3216	2509	5725	56,2	43,8
KS-6932-2020-1	561	13,0	11,9	1,08	0,53	4824	3014	7838	61,5	38,5
KS-6935-2020	492	9,7	11,0	1,16	0,46	2094	822	2917	71,8	28,2
KS-6932-2020-3	564	13,3	12,4	1,07	0,52	5114	3182	8298	61,6	38,3
KS-6932-2020-2	557	13,2	12,0	1,06	0,53	4993	3106	8100	61,6	38,3
KS-7198-2021	498	11,9	13,0	1,07	0,53	3926	2396	6323	62,1	37,9
KS-7217-2021	560	12,1	10,0	1,12	0,53	1319	1674	2992	44,1	55,9
KS-7194-2021	465	10,6	13,5	1,19	0,49	4208	2401	6608	63,7	36,3
KS-7222-2021	457	12,6	12,8	1,09	0,49	3618	3166	6784	53,3	46,7
<b>Средние значения по региону KS</b>	510	11,6	12,5	1,10	0,50	3704	2381	6085	60,9	39,1
<b>SD (n=12)</b>	26	1,3	1,1	0,04	0,03	1119	702	1731	2,9	6,9
<b>Образцы РОВ море Лаптевых</b>										
LS-13-2018	494	11,8	12,7	1,26	0,48	4082	2019	6101	66,9	33,1
LS-11-2018	483	10,4	13,0	1,19	0,49	3214	1981	5197	61,8	38,1
LS-15-2018	497	11,5	14,2	1,18	0,49	4004	2011	6016	66,6	33,4
LS-18-2018	491	10,2	11,4	1,14	0,50	4242	1976	6219	68,2	31,8
LS-09-2018	490	11,4	11,6	1,17	0,40	3785	2389	6174	61,3	38,7
LS-6960-2020	484	10,79	12,2	1,17	0,46	3559	2317	5877	60,6	39,4
LS-6972-2020	451	10,1	11,9	1,17	0,45	2987	1378	4364	68,4	31,6

Продолжение таблицы М1										
LS-6983-2020	485	11,0	12,0	1,15	0,48	3526	1894	5420	65,1	34,9
LS-6976-2020	499	11,6	11,9	1,11	0,49	3940	2374	6314	62,4	37,6
LS-6980-2020-1	492	10,2	12,8	1,23	0,45	3679	2106	5788	63,6	36,4
LS-6975-2020	495	11,5	11,9	1,11	0,48	3889	2202	6093	63,8	36,1
LS-6974-2020	449	10,2	11,7	1,16	0,46	2742	1199	3942	69,6	30,4
LS-6973-2020	500	11,6	12,0	1,12	0,49	3725	1929	5656	65,9	34,1
LS-6980-2020-2	514	11,0	13,1	1,20	0,46	4175	2386	6562	63,6	36,4
LS-6941-2020	493	11,1	11,7 84	1,15	0,48	3438	2482	5920	58,1	41,9
LS-6980-2020-4	493	10,1	12,8	1,14	0,46	3747	2180	5928	63,2	36,8
LS-6947-2020	481	10,8	12,0	1,17	0,47	3625	2393	6019	60,2	39,8
LS-6952-2020	486	10,90	11,9	1,16	0,47	3629	2427	6056	59,9	40,1
LS-6976sub-2020	517	11,5	12,4	1,14	0,49	4470	2556	7026	63,6	36,4
LS-6983sub-2020	469	10,2	11,9	1,18	0,46	3358	1898	5257	63,9	36,1
LS-6975sub-2020	508	11,5	12,1	1,13	0,49	4307	2515	6824	63,1	36,9
LS-6952sub-2020	476	10,0	11,4	1,22	0,47	2957	2486	5445	54,3	45,7
LS-6980sub-2020	494	11,2	12,0	1,14	0,48	3822	2413	6237	61,3	38,7
<b>Средние значения по региону LS</b>	489	10,9	12,2	1,17	0,47	3691	2153	5845	62,8	36,7
<b>SD (n=23)</b>	16	0,6	0,7	0,04	0,02	441	350	697	3,5	3,5

## Приложение Н

Таблица Н1. Параметры регрессионных моделей, полученные в ходе регрессионного анализа взаимосвязи между данными МС-ИЦР ПФ и спектральным параметром  $SUVA_{254}$  для 44 препаратов РОВ арктического шельфа.

№	R-squared	Feature	coef_1	Feature 2	Coef_2	Intercept	std err feat 1	std err feat 2	Std. err.intercept
Однопараметрические модели									
1	0,66	D7	56,48			0,02	0,06		0,002
2	0,41	D6	748,34			0,99	1,03		0,002
Двухпараметрические модели									
1	0,68	D7	36,11	D12	10,15	0,16	0,06	0,01	0,002
2	0,65	D7	50,54	D11	20,03	0,14	0,06	0,10	0,002
3	0,63	D5	-20,27	D7	54,45	0,15	0,12	0,06	0,002
4	0,63	D6	141,76	D7	48,46	0,14	1,79	0,13	0,003
5	0,61	D7	56,78	D10	-0,55	0,05	0,07	0,03	0,003
6	0,61	D5	-33,34	D6	731,08	0,11	0,14	0,95	0,002
7	0,60	D6	675,10	D10	-0,60	0,15	1,06	0,03	0,002
8	0,57	D10	-11,15	D14	-49,05	0,44	0,03	0,08	0,004
9	0,56	D6	807,13	D17	-12,34	0,97	1,41	0,20	0,002
10	0,55	D14	-47,98	D15	-36,57	0,34	0,09	0,11	0,004
11	0,54	D5	-49,30	D14	-55,73	0,74	0,15	0,09	0,004

Таблица Н2. Параметры регрессионных моделей, полученные в ходе регрессионного анализа взаимосвязи между данными МС-ИЦР ПФ и спектральным параметром  $ASM_{280}$  для 35 препаратов РОВ арктического шельфа.

№	R-squared	Feature 1	Coef_1	Feature 2	Coef_2	Intercept	std err feat_1	std err feat_2	std err interc.
Однопараметрические модели									
1	0,57	D7	-11,41			1,74	1,09		0,066
2	0,43	D6	-135,75			27,38	0,87		0,045
Двухпараметрические модели									
1	0,69	D14	9,12	2,11	D15	17,19	3,06	0,20	0,11
2	0,67	D7	-9,75	1,58	D12	-1,11	0,32	1,12	0,06
3	0,65	D7	-10,49	1,62	D17	-8,82	3,24	1,11	0,06
4	0,63	D7	-9,73	1,83	D10	2,04	0,96	1,01	0,07
5	0,59	D10	3,90	0,91	D14	9,88	2,05	0,17	0,09
6	0,58	D6	43,04	59,51	D7	-14,29	4,35	1,13	0,09
7	0,56	D6	-113,50	25,40	D10	2,99	0,97	0,81	0,05
8	0,56	D6	-112,10	25,69	D15	9,74	3,23	0,82	0,05
9	0,52	D12	-7,71	1,65	D17	60,38	16,19	0,98	0,06
10	0,52	D6	-105,20	28,86	D12	-0,99	0,43	0,91	0,05