

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт фундаментальной биологии и биотехнологии
Кафедра биофизики

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

03.03.02 Физика

Длинноцепочечные алкеноны в соленых озерах Северо-Минусинской
котловины как потенциальный индикатор палео-климата

Научный руководитель _____ Д. Ю. Rogozin
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Выпускник _____ Д. Н. Марченко
подпись, дата инициалы, фамилия

Красноярск 2020

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа на тему: «Длинноцепочечные алкеноны в соленых озерах Северо-Минусинской котловины как потенциальный индикатор палео-климата» содержит 27 страниц текстового документа, 11 иллюстраций и 22 использованных источника.

Ключевые слова: алкеноны, палеоклиматология, донные отложения, гаптофитовые водоросли, высоко-эффективная жидкостная хроматография.

Целью работы было выявление зависимости состава длинноцепочечных алкенонов в донных отложениях от уровня и солености озера. В исследовании были следующие задачи: 1) В керне донных отложений озера Утичьё-3 проанализировать вертикальное распределение алкенонов с различной длиной цепи от C37 до C40 и различной степени ненасыщенности, 2) Сопоставить состав алкенонов в слоях донных отложений с соленостью озера в соответствующие периоды, и выявить закономерности изменения состава алкенонов в зависимости от солености.

Тема исследования тесно связана с актуальной проблемой современности – реконструкцией палеоклимата. Глобальное потепление климата, которое происходит на данный момент, показывает необходимость предсказания его изменений в будущем. Решить этот вопрос возможно по результатам палеоклиматических реконструкций, которые основаны на изучении донных осадков океанов, морей и континентальных озер.

Наши исследования показали, что в донных отложениях озера Утичьё-3 были выявлены длинноцепочечные алкеноны разной длины степени насыщенности. Было обнаружено, что распределение групп алкенонов C37-C38 достаточно равномерное, и значимых корреляций между содержанием алкенонов этих групп и состоянием озера выявлено не было. Однако группы алкенонов C39 и C40 чаще встречаются около участков керна, соответствующим периодам повышенной солености и низкого уровня озера в начале XX века, показывая возможность выявления периодов низкого уровня по составу алкенонов в донных отложениях, а следовательно и реконструкции засушливых периодов в истории климата.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	7
1. Обзор литературы	7
1.1 Солёность озёр.....	7
1.2 Химия алкенонов.....	8
2. Материалы и методы	11
2.1 Объект исследования	11
2.2 Отбор проб	12
2.3 Измерения солёности	12
2.4 Датировка донных отложений	13
2.5 Метод экстракции алкенонов	14
2.6 Метод газовой хроматографии	15
3. Результаты и обсуждение	15
3.1 Датировка	15
3.2 Распределение алкенонов	19
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	24
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	25

ВВЕДЕНИЕ

Глобальное потепление климата, которое привело к ряду крупных катастроф за последние десятилетия в различных регионах планеты, показывает необходимость предсказания его изменений на краткосрочную и долгосрочную перспективу. Решение вопроса об определяющем вкладе в современное потепление антропогенного фактора или естественных природных флуктуаций климата, проверка и уточнение прогностических математических моделей возможно только по результатам палеоклиматических реконструкций, большая часть которых основана на изучении донных осадков океанов, морей и континентальных озер [1].

Объем бессточных озер сильно изменяется в ответ на колебания баланса осадки-испарение в данной местности. Соленость воды в таких озерах изменяется обратно пропорционально их объему, и соответственно – изменяется видовой и/или биохимический состав чувствительных к солености гидробионтов, что в свою очередь отражается на составе биомаркеров в осадочном материале.

Важнейшей составляющей водных объектов являются донные отложения, так как в них аккумулируются большая часть органических и неорганических веществ. Химический состав донных отложений содержат множество органических соединений, продуцированных водными и наземными организмами [2]. В зависимости от биологической продуктивности и окружающих условий биома, концентрации органических веществ различаются. В озёрах присутствует множество седиментов – слоёв из донных отложений, которые могут нести в себе информацию об окружающих (погодных) условиях, накопленную за время их существования. Поэтому реконструкция колебаний уровня озер по их донным отложениям является важным источником информации о палео-климате, в частности – о колебаниях влажности климата в прошлом. Таким образом, для

реконструкции влажности климата в данной местности необходимо знать, как реагирует состав донных отложений на изменения солености.

Одним биомаркеров прошлого водных объектов являются алкеноны [3]. Они встречаются в соленой, солоноватой и пресноводной среде. С помощью этих веществ на протяжении долгого времени проводятся исследования по реконструкции температуры поверхностных вод океана (Sea Surface Temperature). В последние годы алкеноны стали использовать в качестве палеотемпературного биомаркера для континентальных озер. Они были отнесены к метил- и этилкетонам в зависимости от положения карбонильной группы в алифатической цепи – C-2 или C-3 [4]. Их длина составляет от 36 до 40 атомов углерода и с количеством двойных связей от 2 до 4. Основными продуцентами длинноцепочечных алкенонов являются различные представители гаптофитовых водорослей [5]. Стратиграфические записи для этих биомаркеров в донных отложениях получены в первую очередь для восстановления изменений температуры поверхности моря. Водоросли озерных гаптофитов являются сложными и могут включать несколько видов, многие из которых недоступны в чистой культуре. В зависимости от температуры окружающей среды продуцентов, изменяется соотношение алкенонов с различным количеством двойных связей. Одним из важных факторов, влияющим на эти соотношения, является соленость водной среды [6].

Озеро Утичье-3 характерно своей историей: известно из литературных источников, что объем озера менялся на протяжении последнего столетия от состояния мелкой лужи до водоема глубиной 6 м. В обратной зависимости от объема менялась и соленость. Таким образом, донные отложения, соответствующие этому периоду, содержат слои, которые формировались в условиях различной солености. Следовательно, состав захороненных биомаркеров должен отражать условия жизни их продуцентов в условиях различной солености.

Цель работы: выявление зависимости состава длинноцепочечных алкенонов в донных отложениях от уровня и солености озера.

Задачи:

1. В керне донных отложений озера Утичь-3 проанализировать вертикальное распределение алкенонов с различной длиной цепи от C37 до C40 и различной степени ненасыщенности.
2. Сопоставить состав алкенонов в слоях донных отложений с соленостью озера в соответствующие периоды, и выявить закономерности изменения состава алкенонов в зависимости от солености.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Обзор литературы

1.1 Солёность озёр

Внутренние водоемы с засоленными водами представляют собой повторяющиеся ландшафтные особенности среднеширотных и субтропических закрытых гидрологических бассейнов (Hammer, 1986). С их текущим объемом 82 676 км³ они составляют 44% от общего запаса воды в озере на земле (Messenger et al., 2016). Эти озера играют важную роль в определении региональных климатических моделей, поддержании биотической продуктивности и разнообразия, поддержании окружающей среды и здоровья человека, а также предоставлении рекреационных услуг, полезных ископаемых и других ресурсов (Hammer, 1986). Поэтому динамика засоленных озер имеет большое значение для широкого круга заинтересованных сторон.

Солёность - это общая концентрация ионов, присутствующих в озерной воде, и обычно рассчитывается по концентрациям натрия, калия, магния, кальция, карбоната, силиката и галогенида. Сегодня большинство измерений солёности производятся с помощью датчиков, размещаемых непосредственно в воде. Солёность воды в озере дает ценную информацию об общей влажности и гидрологических условиях и имеет решающее значение для расшифровки земных палеоклиматических и палеоэкологических изменений [7]. Солёность наряду с температурой определяет плотность воды и тем самым затопление водных масс, влияющих на их циркуляцию. Следовательно, способность восстанавливать палеосолёность может дать важную информацию о прошлой циркуляции озера и глобальном круговороте воды [8]. Появление и распространение алкенонов в озерных условиях представляется более сложным, чем в морских системах. Хотя об алкенонах сообщалось в озерных установках, есть также много сообщений о случаях, когда алкеноны отсутствуют в исследованных озерах.

1.2 Химия алкенонов

Алкеноны встречаются как в подвижных и кокколитсодержащих формах *E.huxleyi*. Роль алкенонов в продуцирующих организмах не до конца изучена. Было предположено, что ненасыщенность алкенонов помогает регулировать текучесть мембран при различных температурах, аналогично известной функции липидов мембран во растениях. Эта модель четко связывает индекс ненасыщенности с окружающей температурой роста продуцентов. Однако алкеноны не были окончательно связаны с мембранами водорослей гаптофитов. Было отмечено, что клеточные доли алкенонов увеличиваются с уменьшением скорости роста в культурах, выращенных из исходного запаса питательных веществ.



Рис. 1 - Внутриклеточная локализация нейтральных липидов и алкенонов в *Emiliana huxleyi* [9]

Недавно алкеноны были обнаружены в озерных средах. Однако их полезность до сих пор была ограничена. В озерах обитают разные производители алкенонов, чем те, которые находятся в морской сфере, поэтому калибровка между температурой воды и ненасыщенностью (Uk'37) отличается. Кроме того, эта калибровка отличается для разных озер, что делает создание «глобальной» калибровки маловероятным. К сожалению, создание локальных калибровок является дорогостоящим и трудоемким, поэтому будущее для Uk'37 в озерах также в настоящее время ограничено.

Алкеноны и родственные алкеноаты происходят исключительно от нескольких видов водорослей гаптофитов. Эти организмы требуют солнечного света, и они обычно предпочитают верхнюю фотическую зону.

По аналогии с триацилглицеридами в культурах другого морского планктона, было предположено, что алкеноны могут служить молекулами-хранилищами для продуцирующих организмов. В неблагоприятных условиях при недостаточности питательных веществ и интенсивности света в водоросли начинают идти синтез алкенонов и происходит увеличение липидных тел, а при длительном пребывании в темноте происходит их катаболизм [2].

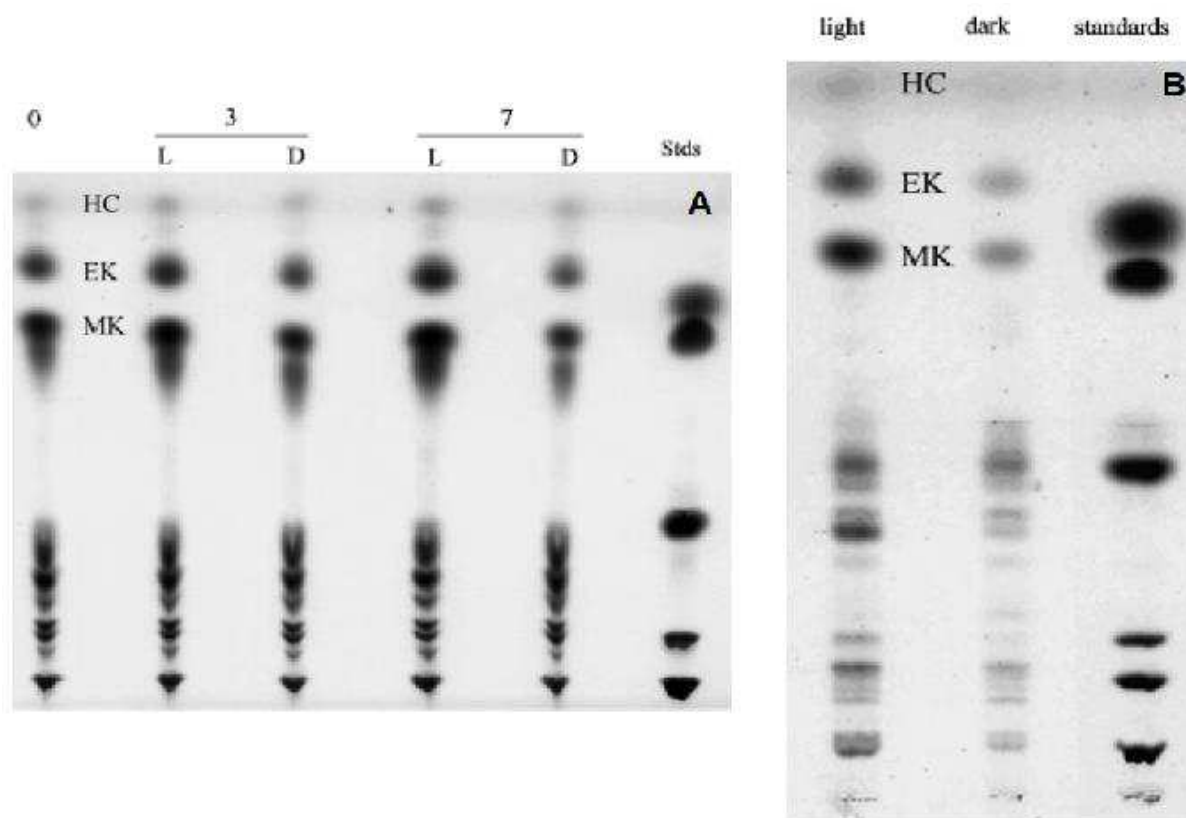


Рисунок 2 - Тонкослойная жидкостная хроматография нейтральных липидов и алкенонов: (A) *Emiliana huxleyi*, вторая линия после 2-3 дней темноты, (B) *Isochrysis galbana*, 1 вертикальная линия обозначает первый день, 2-я и 3-я линия третий день, а 4-я и 5-я линия - семь дней. L - свет, D - темнота. HC - алкены, EK – этил кетоны; МК – метил кетоны. Стандарты липидов ТСХ включают (снизу вверх) фосфатидилхолин, фосфатидилглицерин, дигалактозилдиацилглицерид, холестерин, ТГА и метиловый эфир жирной кислоты. (Matthew, L. 2005. P-1005).

При повышении температуры двойные связи снижают стабильность соединения и доля триненасыщенного алкенона C37:3 уменьшается, поэтому в теплой среде синтезируются более насыщенные алкеноны. Длинноцепочечные кетоны, как правило, хорошо консервируются в донных отложениях, не меняя ненасыщенности синтезирующих их организмов, в то

время как ненасыщенность жирных кислот седиментов не соответствует составу жирных кислот продуцентов [10]. Алкеноны кажутся не поддающимися диагенезу в толще воды и в отложениях по сравнению с другими крупными макромолекулами. Действительно, первое зарегистрированное появление алкенонов произошло не из недавних материалов, а из отложений миоценового периода хребта Уолфиш (Boon et al., 1978). Эти свойства, а именно, связь между температурой и ненасыщенностью алкенонов, наряду с хорошей способностью к консервации, в совокупности привели к широкому использованию алкенонов в качестве биомаркеров для палеоклиматических исследований [11]. Появление и распространение алкенонов в озерных условиях представляется более сложным, чем в морских системах. Хотя об алкенонах сообщалось в озерных установках, есть также много сообщений о случаях, когда алкеноны отсутствуют в исследованных озерах [9].

Алкеноны обычно извлекаются из морских отложений. Очень часто те же самые организмы, которые производят алкеноны, производят метиловые эфиры жирных кислот тех алкенонов, которые называются алкеноатами. Эти соединения совместно элюируются с алкенонами на газовом хроматографе и усложняют их количественную оценку. Следовательно, эти экстракты часто подвергаются омылению для удаления алкеноатов. Поскольку омыление приводит к получению карбоновых кислот, которые не поддаются газовой хроматографии, после омыления должна быть проведена колонка с силикагелем для удаления карбоновых кислот из экстракта. Алкеноны выходят в кетонной фракции средней полярности, которая элюируется в дихлорметане, в то время как кислоты остаются в колонке. Наконец, в экстремальных случаях, например, в отложениях, полученных из сильно загрязненных районов, таких как устья рек вблизи промышленных центров, может также потребоваться аддукция мочевины для удаления неизвестных соединений, которые образуются вместе с алкенонами на газовом хроматографе.

2. Материалы и методы

2.1 Объект исследования

Озеро Утичье-3 расположено на территории Ширинского района Республики Хакасия, в 23 км к востоку от оз. Ширы. Озеро является одним из озер (наряду с озерами Утичье-1, Утичье-2 и другими), расположенных в виде цепочки вдоль Шунетского тектонического разлома Северо-Минусинской котловины (Природные воды..., 2003). В настоящее время озеро Утичье-3 имеет неправильную форму, вытянуто в длину на 2.1 км и в ширину около 1.2 км (Рисунок 3), максимальная глубина составляет 6.2 м (2019 г.). Озеро бессточное, его питание осуществляется за счет грунтовых, подземных и атмосферных вод (Природные воды..., 2003). Озеро является основным источником лечебных грязей для курорта «Озеро Ширы».

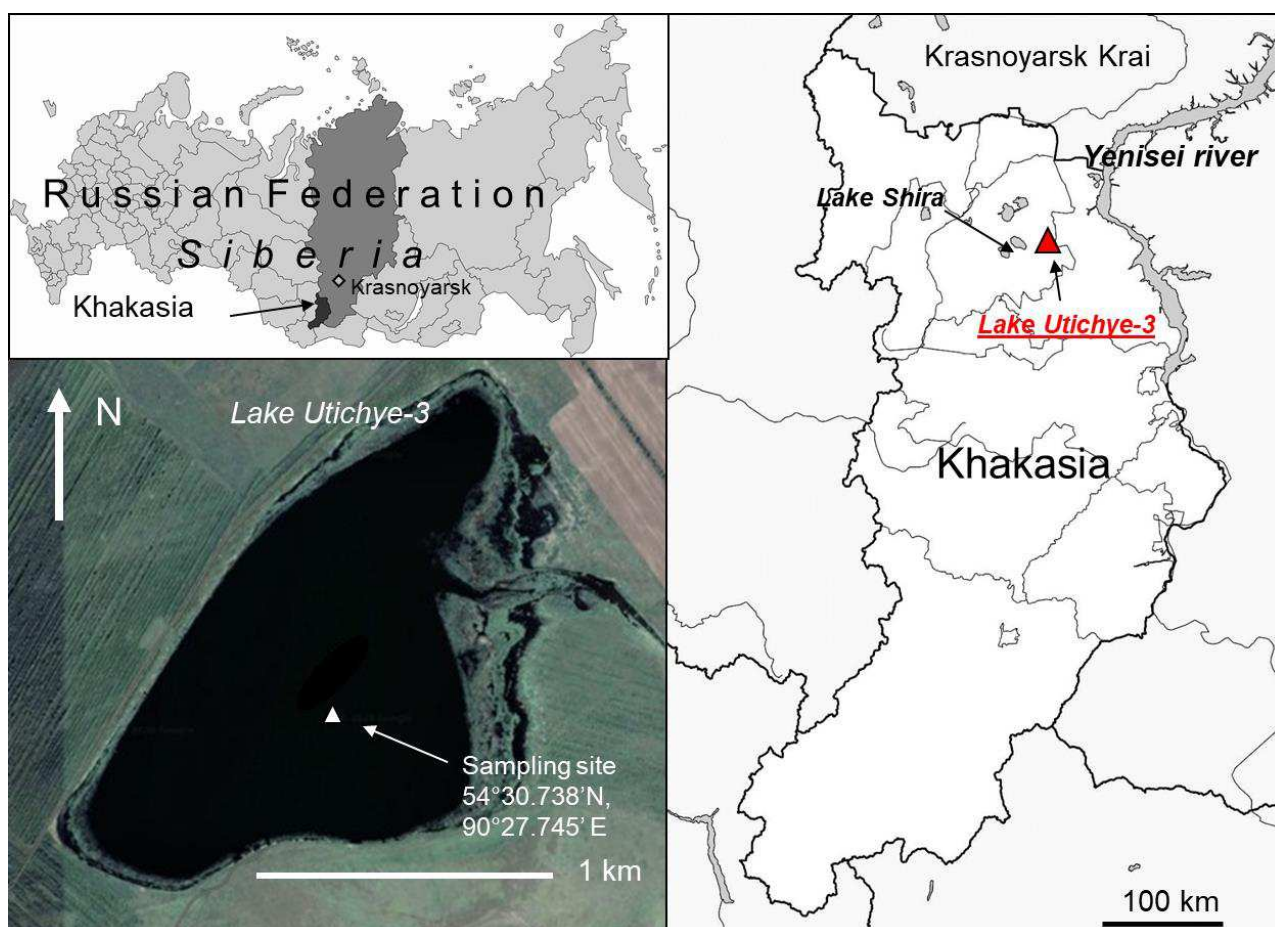


Рисунок 3 - Географическое положение озера Утичье-3 и точки отбора проб

2.2 Отбор проб

Керн донных отложений длиной 67 см был отобран 5 марта 2015 г через отверстие во льду с помощью гравитационного пробоотборника UWITEC (Австрия), в центральной части озера в точке с координатами (54°30.738'СШ, 90°27.745'ВД). При отборе керна использовали прозрачную трубу, поэтому граница «вода-дно» была отчетливо видна невооруженным глазом, что исключало возможность потери или разрушения верхних слоев донных отложений. Керн транспортировался в полевую лабораторию в вертикальном положении, где труба была разрезана вдоль и разделена пополам на две продольные «D-секции» при помощи вставленных в разрез двух пластин из нержавеющей стали. Пластины были удалены сдвигом в поперечном направлении после разделения керна, что позволило сохранить поверхности разреза ненарушенными с видимыми горизонтальными слоистыми неоднородностями. Далее проводилась серия цветных фото кернов с закрепленной миллиметровой линейкой (Рисунок 4). После вскрытия керна вдоль оси отбора, одна половина материала («D-секция») разделялась на поперечные образцы (слайсы) с шагом 10 мм в верхней части, характеризующаяся слоистой неоднородностью, и 50 мм – в нижней части, имеющей однородную структуру (Рисунок 2). Слайсы были помещены в герметичные полиэтиленовые пакеты с выдавленным воздухом и хранились при -20°C. В дальнейшем полученные образцы были использованы для проведения изотопных датировок – измерения активности ^{137}Cs и ^{210}Pb .

2.3 Измерения солености

В период с 2008 по 2019 гг сотрудниками Института биофизики СО РАН осуществлялись измерения вертикальных распределений температуры и кондуктивности (электропроводности) с помощью погружного многоканального регистрирующего зонда YSI 6600 (Yellow Springs, Ohio, USA). Одновременно отбирались пробы воды с различных глубин и осуществлялся анализ их химического состава в аналитической лаборатории

Института биофизики СО РАН. Соленость воды за период начиная с 2008 г по настоящее время рассчитывалась через кондуктивность по формуле:

$$S = 0.6125 * SpCond + 0.7466,$$

где S – масса сухого остатка после прокаливания (зольность), отождествляемая нами с соленостью (г/л), $SpCond$ – удельная кондуктивность, измеряемая зондом, (миллиСименс/см). Данная формула была получена нами на основе лабораторных измерений зольности в образцах воды оз. Утичье, отобранных с различных глубин в разные годы и сезоны ($R^2 = 0.988$, $n = 10$). Значения солености до 2008 г взяты из литературных источников (Природные воды..., 2003).

2. 4 Датировка донных отложений

Определение возраста донных отложений проводили на основе распределения активности изотопа цезия ^{137}Cs и ^{210}Pb . Измерения активности ^{137}Cs , ^{210}Pb и ^{226}Ra осуществлялись сотрудниками Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН с помощью полупроводниковой низкофоновой гамма-спектрометрии, по ранее описанным методикам (Gavshin et al., 2004). Максимумы активности техногенного изотопа ^{137}Cs в донных отложениях маркируют глобальные выпадения после аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. и испытаний ядерного оружия на Новоземельском полигоне в 1961 г., что позволяет оценить линейную скорость современного осадконакопления (Krishnaswami et al., 1978). Параллельно с измерениями активности ^{210}Pb в образцах измерялась активность радия ^{226}Ra . Значения активности ^{226}Ra вычитались из значений активности ^{210}Pb для получения атмосферной составляющей ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) по общепринятой методике (Мельгунов и др., 2003).

Распределение ^{210}Pb демонстрировало непостоянную скорость осадконакопления. В верхней части до 70 мм скорости осадконакопления, оцененные независимо по ^{137}Cs и ^{210}Pb , составили 2.3 и 2.7 мм/год, соответственно. Поэтому на данном участке средняя скорость была принята

за 2.5 мм/год. Данный участок отличался визуально более четкой слоистой структурой и темным цветом. Глубже 70 мм характер осадка резко менялся, скорость, оцененная по ^{210}Pb , составила 3.8 мм/год, тогда как по ^{137}Cs – 5 мм/год. Таким образом, средняя скорость глубже 70 мм была принята за 4.5 мм/год.

2. 5 Метод экстракции алкенонов

Экстракция алкенонов происходила 24 часа при комнатной температуре из 15 г влажных донных отложений 10 мл смесью хлороформа и метанола (7:3). При этом одновременно определяли влажность для дальнейшего пересчета на сухое вещество.

Работы велись по методике экстрагирования алкенонов, адаптированной к нашему объекту и оборудованию лаборатории:

1. Свежесобранная фракция донных отложений экстрагировалась в течение 24 часов смесью хлороформа-метанола (7:3 по объему) с добавлением внутреннего стандарта 50 мл гексатриконтана (С36)
2. Полученная смесь грунта с органическими растворителями пропусклась через фильтр Шотта (пористость 16)
3. Полученную жидкость выпаривали на роторном испарителе, затем колбы оставляли в эксикаторе на 6 часов
4. Затем проба подвергалась 2-х часовому омылению для отделения нейтральных липидов от жирных кислот (5 мл 6% КОН)
5. После охлаждения колб в них наливали 3 мл дистиллированной воды и 5 мл гексана. Тщательно перемешивали для лучшего двухфазного разделения. Эту процедуру повторяли трижды
6. Объединенные гексановые экстракты промывали водой до нейтральной реакции и пропускали через безводный сернокислый натрий для удаления воды в предварительно взвешенные колбы. Растворитель

отгоняли на роторном испарителе, а колбы с пробами помещали в эксикатор для высушивания до постоянного веса. Высушенные колбы вновь взвешивали и по разнице полной колбы и пустой определяли количество неомыляемой фракции

2. 6 Метод газовой хроматографии

Неомыляемые компоненты были разделены на ГХ-МС хроматографе 7890/5975С (AgilentTechnologies, США). Условия хроматографирования: капиллярная колонка HP-5MS, длиной 30 м, внутренний диаметр – 0.25 мм; скорость газа-носителя гелия - 1 мл мин⁻¹; температура инжектора 280°C; начальная температура 120°C; повышение температуры до 230°C со скоростью 5°C мин⁻¹, 5 минут в изотермальном режиме и последующее повышение температуры до 320°C со скоростью 10°C мин⁻¹ и 3 минуты изотермального режима; температура интерфейса 230°C; температура источника иона 150°C; электронный удар 70 eV; сканирование фрагментов с атомной масса от 30 до 700 ам при 0,5 с скан⁻¹.

Идентификация основывалась на определении молекулярной массы, соотношении массы и заряда базовых пиков и при сравнении масс-спектров (MeC38:5 и MeC38:4), доступных в литературе, представленной Jaraula et al. (2010) [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Количественная оценка была основана при использовании внутреннего стандарта C36 n-алкана и пиковых областей ионизационного детектора. Концентрации алкенонов представлены в микрограммах на грамм сухого вещества.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Датировка

Характер донных отложений оз. Утичье-3 неравномерный, нижняя часть до глубины около 24 см представляет собой гомогенные однородные отложения, содержащая участки различных оттенков от серого до светло-

серого цвета (Рисунок 4). Верхняя часть отложений обладает четко выраженной тонкослойной структурой, со слоями различной толщины порядка миллиметров. Самый верхний участок четко отделяется четкой границей на глубине 7 см и содержит тонкие слои более темного цвета.

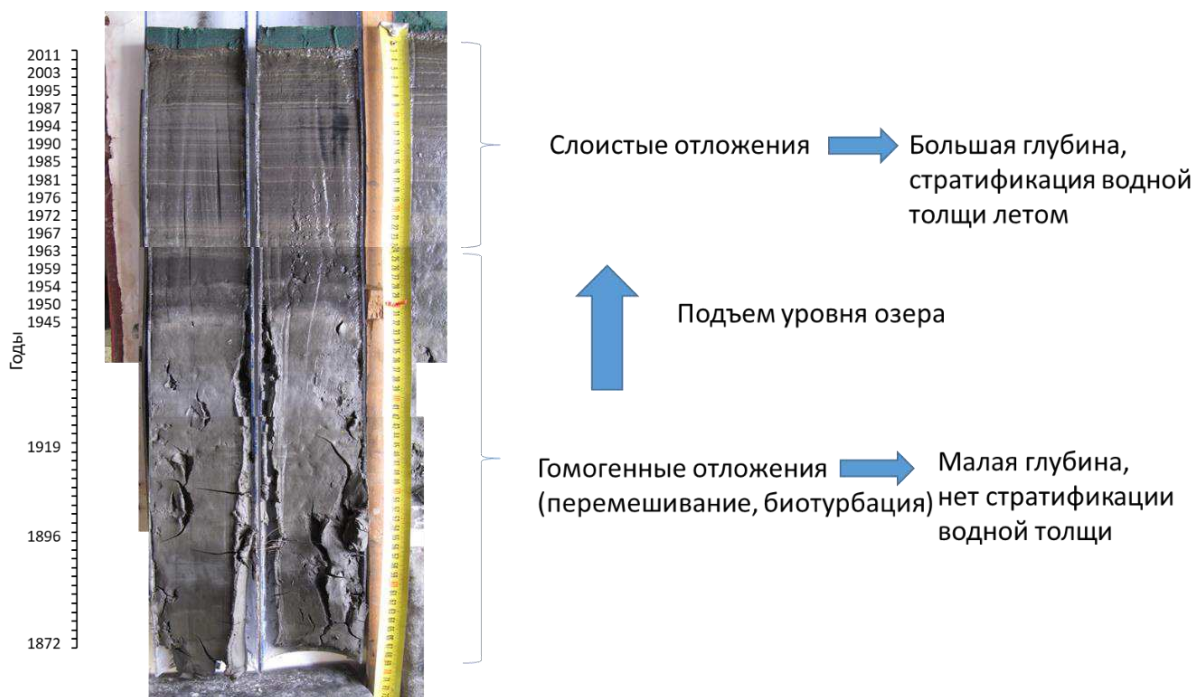


Рисунок 4 - Донные отложения озера Утичье-3 в разрезе

На данном участке скорость накопления отложений, оцененная по распределению активности свинца-210, была заметно меньше, чем на остальном участке керна (2.5 мм/год и 4.5 мм/год соответственно). Данная оценка хорошо согласуется с оценкой скорости по пикам активности цезия-137 (Рисунок 5).

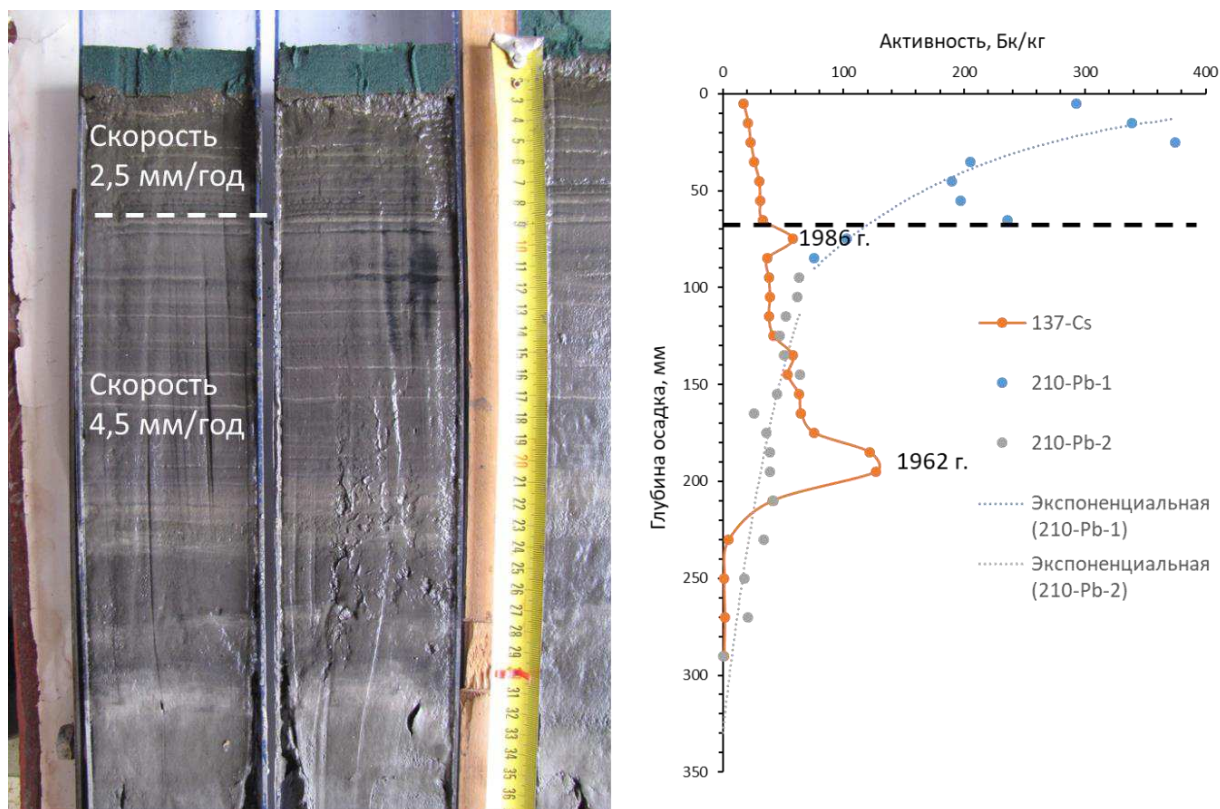


Рисунок 5 - Оценка скорости накопления донных отложений озера Утичье-3 (ИГМ СО РАН, ИБФ СО РАН, см. Методы)

Известно из литературных источников, что озеро Утичье-3 в первой половине 20-го века было существенно мельче и, соответственно – значительно более соленым, чем в последние два десятилетия (Рисунок 5). Минимальный уровень озера приходился на 1920-е гг, когда все озера данной местности испытывали период низкого уровня. В этот период глубина озера Утичье-3 была 25 см, а его соленость составляла 80 г/л (Природные воды...., 2003). Затем на протяжении 20-го века уровень озера увеличивался, а соленость, соответственно, уменьшалась обратно пропорционально его объему. В настоящее время уровень озера является максимальным за весь известный период, глубина составляет 6.2 м, а соленость – соответственно, минимальна, около 5 г/л. Поступление воды в озеро и его рост обусловлены предположительно климатическими причинами – а именно, увеличением влажности, как следует из синхронного подъема всех озер в этот период (Рогозин, 2019). Для расположенного рядом бессточного оз. Шира было

показано, что годовое изменение уровня хорошо коррелирует с количеством осадков за предыдущий год (Babushkina et al., 2016).

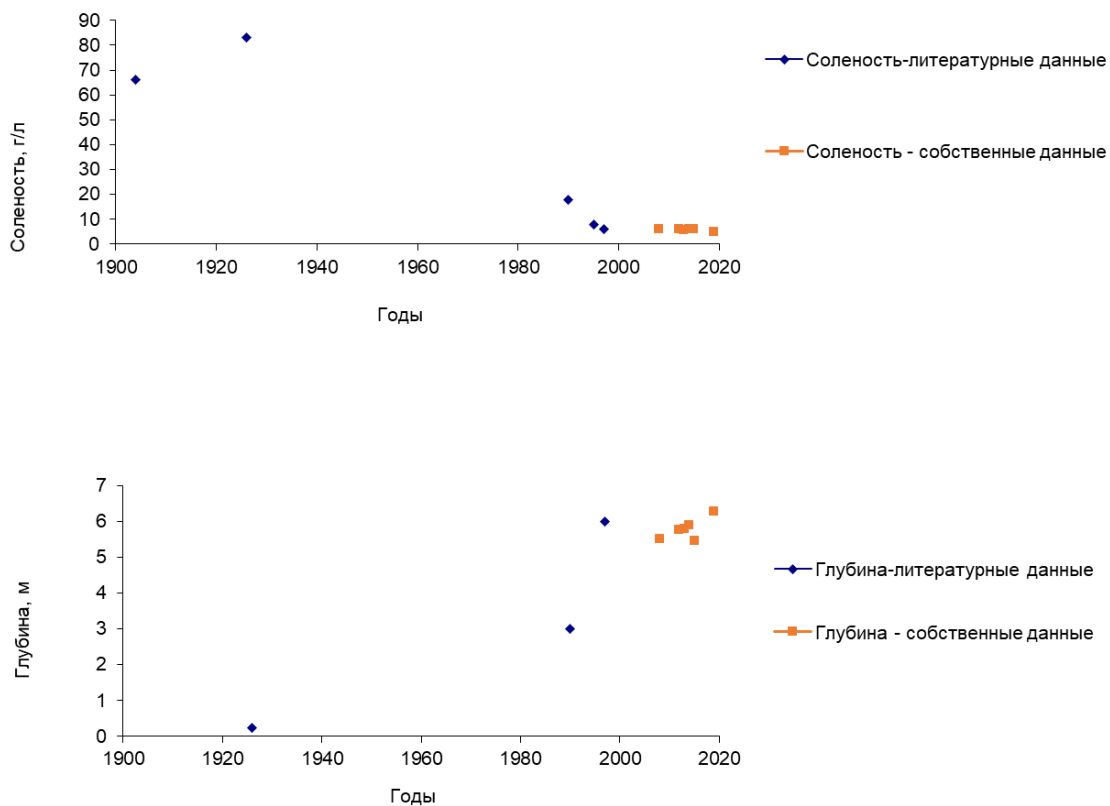


Рисунок 6 - Динамика глубины и солености озера Утичьё-3. Литературные данные взяты из Природные воды, 2003.

В керне оз.Утичьё-3 гомогенный нижний участок, судя по оценке возраста, соответствует периоду низкого уровня озера. Отсутствие слоистости указывает на голомиктические условия в водной толще озера, т.е. донные отложения хорошо перемешивались в результате гидрофизических процессов и биотурбации. Переход к ламинированным отложениям приходится на 1950-1960-е гг, вероятно в это время водная толща озера в летние периоды стала стратифицированной, что привело к формированию термо – и гало-клина, а соответственно – к гипоксии в придонной части. В таких условиях как правило, формируются слоистые отложения. В новейший период слоистая структура стала еще более выраженной, а скорость осадконакопления снизилась. Это признаки увеличения объема озера,

вероятно озеро перешло в другое состояние. В период детальных наблюдений с 2008 г, озеро является стратифицированным в летнее время, в водной толще накапливается сероводород (Рогозин Д. Ю., неопubl.), что способствует формированию годичных слоев.

3.2 Распределение алкенонов

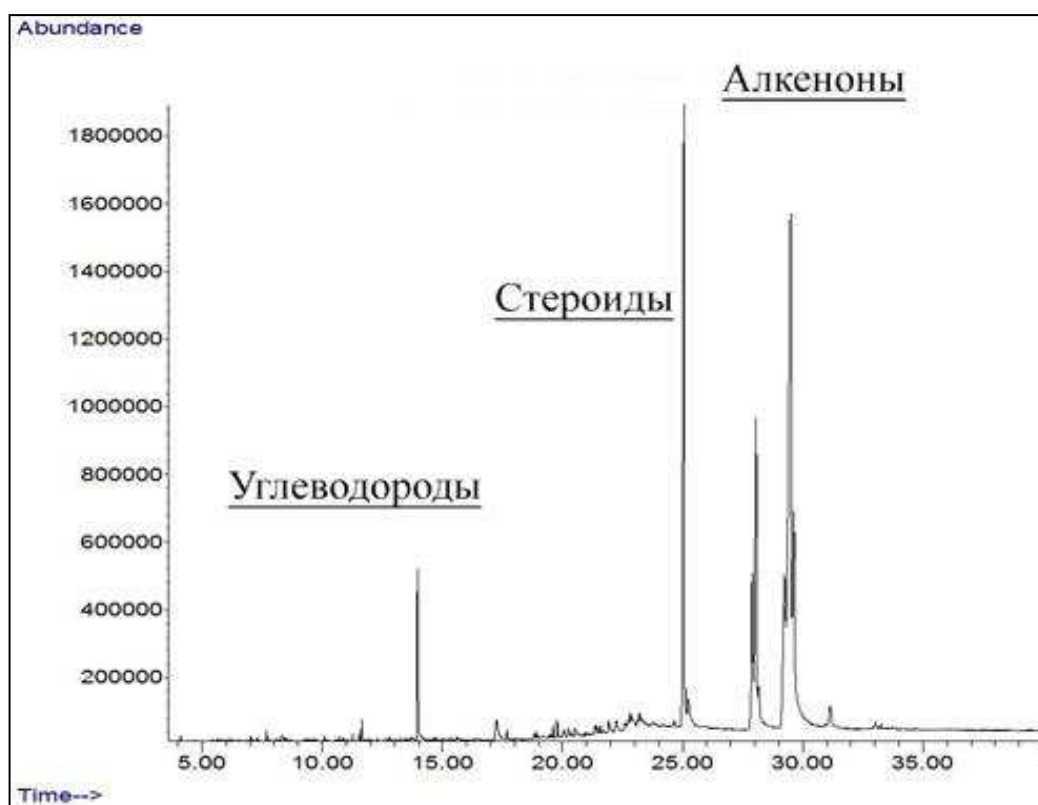


Рисунок 7 - Хроматограмма неомыляемой фракции экстракта, полученного из грунта озера Утиче-3

На рисунке 7 представлена ионная хроматограмма неомыляемой фракции, где выделяется 3 области: в первой видно основные алифатические углеводороды, после них идёт область стероидных веществ, и в конце наблюдается область, которая соответствует алкенонам.

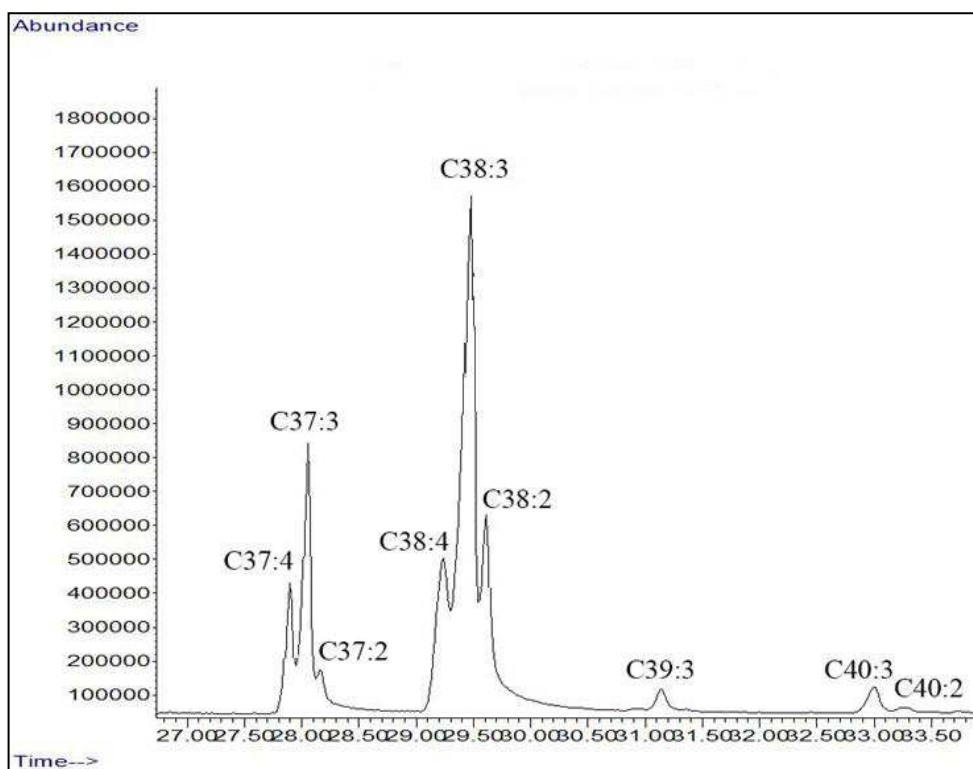


Рисунок 8 - Хроматограмма экстрактов на участке выхода алкенов

На рисунке 8 приведена часть вышепредставленной хроматограммы. На ней четко видно выход групп алкенов C37-C40 с числом двойных связей от 2 до 4.

В керне донных отложений были выявлены алкеноны C37:2, C37:3, C37:4; C38:2, C38:3, C38:4, C39:2, C39:3, C39:4, C40:3, C40:2. Суммарное содержание алкенов в донных отложениях было неравномерным, с контрастными максимумами и минимумами: в верхней части оно было максимальным, затем вглубь снижалось, затем вновь наблюдался пик содержания около 1950-60-х гг (рисунок 9), и далее вглубь снижалось. Возможно, пики общего содержания алкенов отражают периоды наиболее сильной стратификации водной толщи.

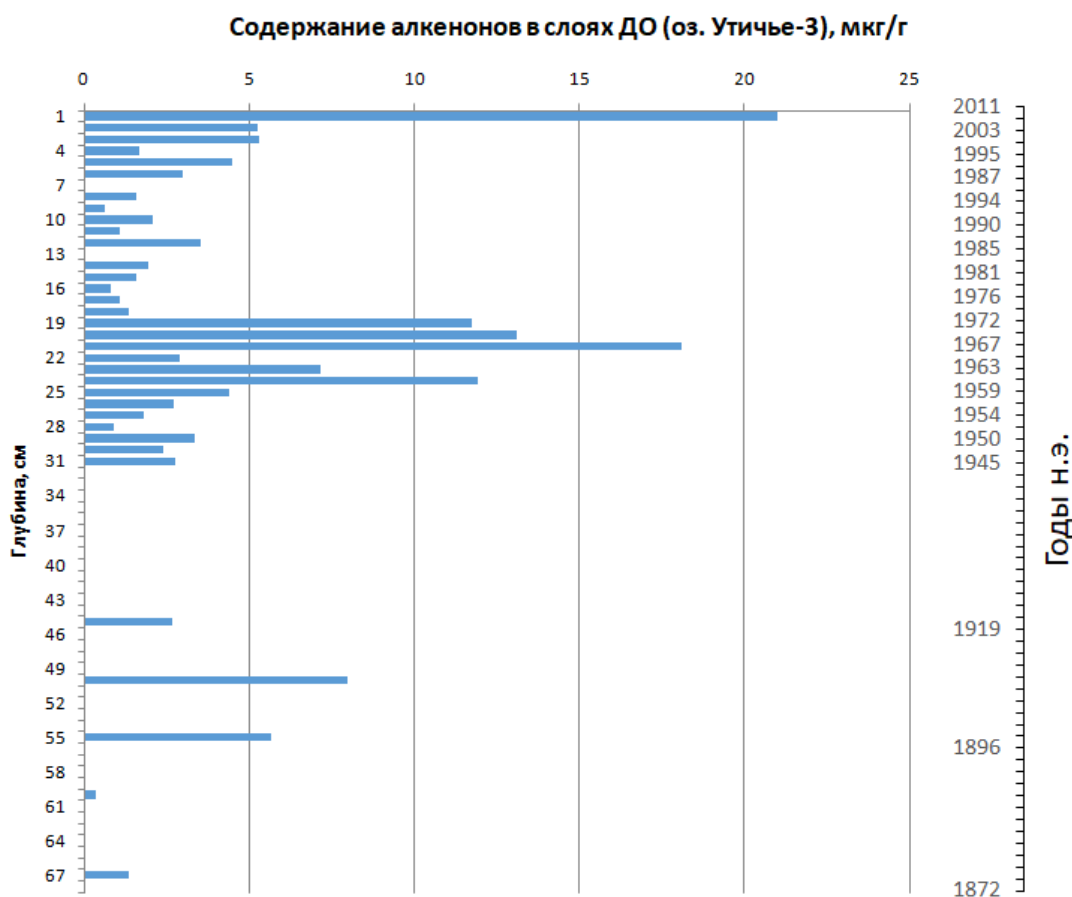


Рисунок 9 – Профиль вертикального распределения алкенонов, выделенных из донных отложений озера Утичье-3

В аналогичных по климату условиях Северной Америки именно в стратифицированных озерах наблюдались наибольшие концентрации алкенонов (Toney et al., 2010). В 1950-60-е гг возможно, стратификация озера была более устойчивой, т.к. градиент солености мог быть более сильным. В настоящее время устойчивость стратификации обусловлена большой глубиной озера. В период 1970-1990-х гг стратификация предположительно могла ослабевать, что отражалось на продукции алкенонов.

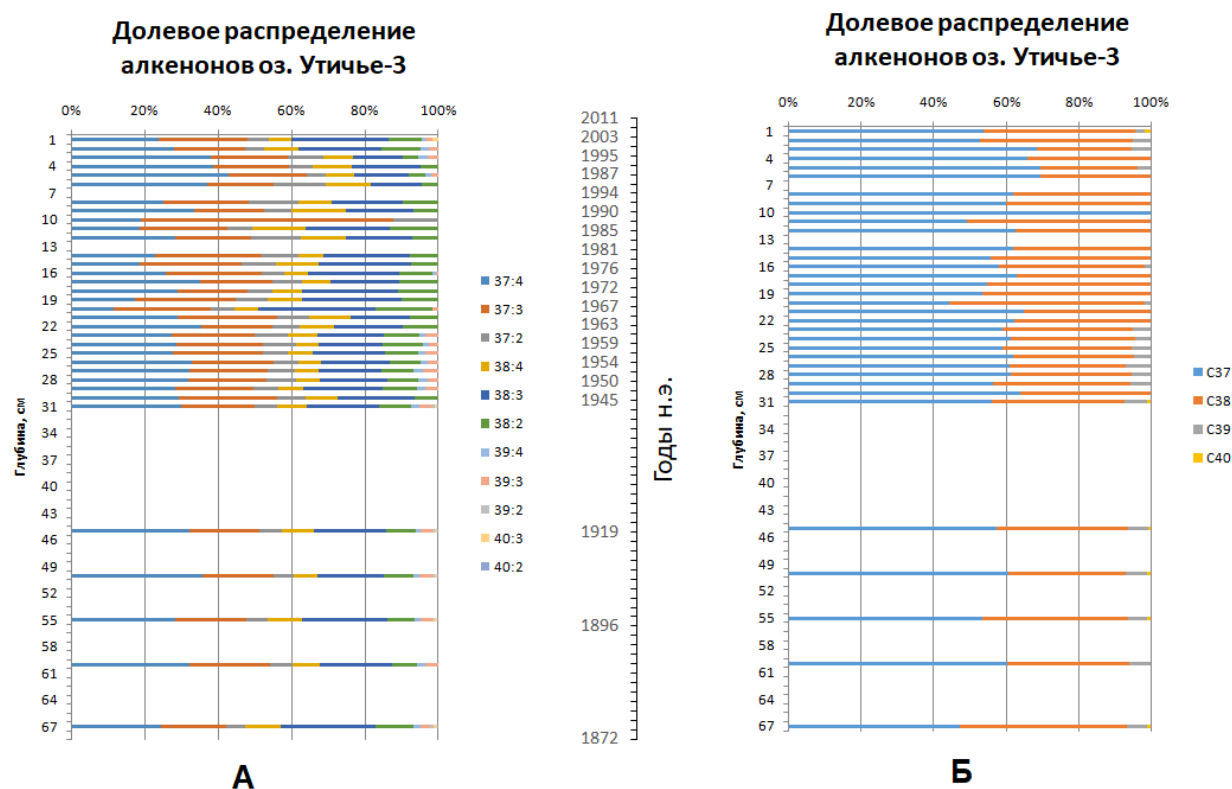


Рисунок 10 - Распределение алкенов в донных отложениях озера Утичьё-3.

Долевое распределение: по группам и степеням насыщенности (А), только по группам (Б).

В целом, распределение алкенов С37-С38 было достаточно равномерным (рисунок 10, Б). Следовательно, для этого класса алкенов нами не выявлено значимых корреляций между содержанием алкенов и состоянием озера. Однако содержание фракций С39-С40 заметно увеличивалось в нижней, гомогенной части отложений, соответствующих более соленым условиям в озере. Данный факт хорошо согласуется с литературными данными, а именно – доля более длинных алкенов увеличивается с увеличением солености, как было показано для соленых озер Китая (Zhao et al., 2014).

Единственным исключением является самый верхний образец, соответствующий периоду 2014-2014 гг (рисунок 10). В этом образце были также обнаружены алкены С40:3. Данный факт выбивается из общей закономерности. Следует заметить, что в верхних слоях донных отложений, отобранных нами в 2019 г., также не было обнаружено алкенов С40.

Таким образом, факт наличия алкенонов С40 в верхней части керна является единичным и требует проверки. В нижней части керна эти алкеноны присутствуют во всех образцах, начиная с глубины 30 см (1940-е гг).

Число измеренных значений солености, к сожалению, недостаточно для выявления количественных закономерностей, однако на качественном уровне нами выявлена положительная связь между соленостью и содержанием алкенонов С39:2 и С40:2 (Рисунок 11).

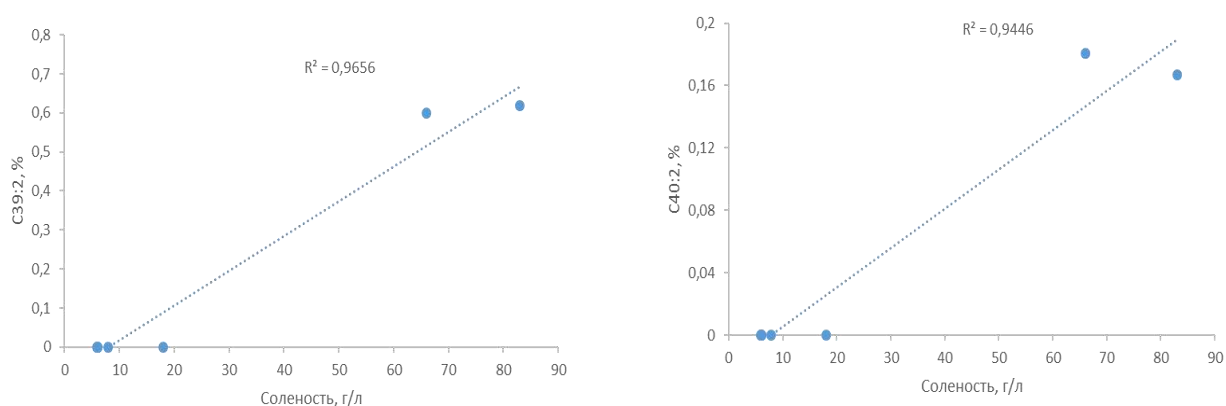


Рисунок 11 - Зависимость содержания алкенонов С39:2 и С40:2 от солености в озере Утичье-3

Данная зависимость может быть обусловлена как изменением видового состава продуцентов при изменении солености озера, так и адаптацией видов к различной солености. Для выяснения этого вопроса требуются дальнейшие исследования. Полученная нами зависимость позволяет выявлять периоды низкого уровня озер по составу алкенонов в донных отложениях, а следовательно – послужит дополнительным источником информации при реконструкции засушливых периодов в истории климата юга Сибири.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В донных отложениях озера Утичье-3 были выявлены длинноцепочечные алкеноны различной длины и степени ненасыщенности.

Судя по полученным данным, распределение алкенонов С37-С38 было достаточно равномерным, и не было выявлено значимых корреляций между содержанием алкенонов этих групп и состоянием озера.

Показано, что группы алкенонов С39 и С40 чаще встречаются около участков керна, соответствующим периодам повышенной солености и низкого уровня озера в начале XX века. Тем самым показана возможность выявления периодов низкого уровня по составу алкенонов в донных отложениях, а, следовательно – реконструкции засушливых периодов в истории климата.

Автор выражает благодарность м.н.с. лаборатории биолюминесцентных и экологических технологий А. О. Бульхину, а также сотрудникам Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН за проведенную датировку образцов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

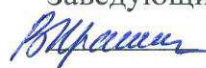
1. Pearson, E. Lipid, Geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: relationships with source inputs and environmental factors. / E. J. Pearson, P. Farrimond, S. Juggins // *Organic Geochemistry*. - 2007. - № 38. - P. 1169–1195.
2. Herbert, T. Alkenone paleotemperature determinations. In *Treatise in Marine Geochemistry. The Ocean and Marine Geochemistry* / T. Herbert, H. D. Holland, K. K. Turekian // Elsevier Ltd. – 2003. - P. 391–432.
3. Boon, J. Organic geochemical analyses of core samples from Site 362, Walvis Ridge, DSDP Leg 40. Initial Rep. Deep Sea 40 / J. Boon, F. W. Van der Meer, P. J. W. Schuyl, J. W. De Leeuw, P. A Schenck. A. L. Burlingame // - 1978. - P. 627–637.
4. Theroux, S. Phylogenetic diversity and evolutionary relatedness of alkenone-producing haptophyte algae in lakes: implications for continental paleotemperature reconstructions. / S. Theroux, W. J. D’Andrea, J. Toney, L. Amaral-Zettler, Y. Huang // *Earth Planet. Sci. Lett.* 300. - 2010. – P. 311–320.
5. Ono, M. Changes in alkenone and alkenoate distributions during acclimatization to salinity change in *Isochrysis galbana*: implication for alkenone-based paleosalinity and paleothermometry. / M. Ono, K. Sawada, Y. Shiraiwa, M. Kubota // *Geochem. Journal*. – 2012. - №46. – P. 235–247.
6. Detailed holocene climate record from the carbonate section of saline lake tsagan-tyrm (west baikal area). / E.V. Sklyarov, E.P. Solotchina, E.G. Vologina // *Geology and Geophysics*. - 2010, v. 51, No. 3, P. 303–328.
7. Appraisal of alkenone- and archaeal ether-based salinity indicators in mid-latitude Asian lakes. / Yuxin He, Huanye Wang, Bowen Meng. // *Earth and Planetary Science Letters* 538 – 2020.
8. Salinity dependent hydrogen isotope fractionation in alkenones produced by coastal and open ocean haptophyte algae. / Daniela M’boule, David Chivall,

- Danielle Sinke-Schoen. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 130. – 2014 - P. 126-135.
9. Salinity control on long-chain alkenone distributions in lake surface waters and sediments of the northern Qinghai-Tibetan Plateau, China. / Weiguo Liu , Zhonghui Liu, Huanye Wang. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75. – 2011 - P. 1693-1703.
 10. Thomas, S. *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*. / S. Thomas, A. Elizabeth // - 2011. P. 207-211.
 11. Nakamura, H. Long chain alkenes, alkenones and alkenoates produced by the haptophyte alga *Chrysothila lamellosa* CCMP1307 isolated from a salt marsh. / H. Nakamura, K. Sawada, H. Araie, I. Suzuki, Y. Shiraiwa // *Org. Geochem.* – 2014. - №66. – P. 90–97.
 12. Gavshin V.M., Sukhorukov F.V., Bobrov V.A., Melgunov M.S., Miroshnichenko L.V., Kovalev S.I., Romashkin P.A., Klerkx J. // *J. Water, Air, & Soil Pollution*. 2004. Т. 154. № 1-4. P. 71-83.
 13. Мельгунов М.С., Гавшин В.М., Сухоруков Ф.В., Калугин И.А., Бобров В.А., Klerkx J. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2003. Т. 11. № 6. P. 869-880.
 14. Krishnaswami S, Lal D. /Lerman A (ed.) *Lakes: chemistry, geology, physics*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1978. P. 153-177.
 15. *Природные воды Ширинского района Республики Хакасия* / Под редакцией Парначева В.П. Томск: Изд-во Томского университета, 2003. 183 с.
 16. Elena A. Babushkina, Liliana V. Belokopytova, Alexi M. Grachev, David M. Meko, Eugene A. Vaganov. Variation of the hydrological regime of Bele-Shira closed basin in Southern Siberia and its reflection in the radial growth of *Larix sibirica*. *Reg Environ Change*. 2017 DOI 10.1007/s1
 17. Рогозин Д.Ю. Меромиктические озера Северо-Минусинской котловины: закономерности стратификации и экология фототрофных серных бактерий. 2019. Красноярск, Институт физики им. Л.В. Киренского СО

РАН обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН. 241 С. ISBN 978_5_9500623_5_3 0113-017-1137.

18. Toney J.L., Huang Y., Fritz S.C., Baker P.A., Grimm E., Nyren P. Climatic and Environmental Controls on the Occurrence and Distributions of Long Chain Alkenones in Lakes of the Interior United States, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010. Vol.74, N 5. P. 1563–1578
19. Zhao J., An C., Longo W.M., Dillon J.T., Zhao Y., Shi C., Chen Y., Huang Y. Occurrence of extended chain lengths C41 and C42 alkenones in hypersaline lakes. *Organic Geochemistry*. 2014. Vol. 75. P. 48-53.
20. Messenger, M. L., B. Lehner, G. Grill, I. Nedeva, and O. Schmitt (2016), Estimating the volume and age of water stored in global lakes using a geostatistical approach. *Nature Communications*, 13603, doi: 10.1038/ncomms13603.
21. A Model for Wetland Surface Water Dynamics. / D. E. Hammer, R. H. Kadlec. // *Water resources research*, vol. 22, No. 13 - 1986 - P. 1951-1958.
22. Boon, J.J., W. Liefkens, W. I. C. Rijpstra, M. Baas & J. W. De Leeuw, 1978. Fatty acids of *Desulfovibrio desulfuricans* as marker molecules in sedimentary environments. In: W. E. KRUMBEIN. *Environmental biogeochemistry and geomicrobiology*. Ann Arbor Science Publ., Michigan 1: 355-372.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт фундаментальной биологии и биотехнологии
Кафедра биофизики

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
 /В.А. Кратасюк/

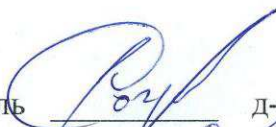
«22» июня 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

03.03.02 Физика

Длинноцепочечные алкеноны в соленых озерах Северо-Минусинской
котловины как потенциальный индикатор палео-климата

Научный руководитель


подпись

д-р биол. наук Д. Ю. Рогозин

Выпускник


подпись

Д. Н. Марченко

Красноярск 2020