

На правах рукописи



Бульхин Александр Олегович

**БИОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ПАЛЕО-
ЛИМНОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
ОЗЕР СЕВЕРО-МИНУСИНСКОЙ КОТЛОВИНЫ**

1.5.16 – Гидробиология (биологические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Красноярск 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: **Рогозин Денис Юрьевич**, доктор биологических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Голубков Сергей Михайлович**, доктор биологических наук, член-корреспондент Российской академии наук, заведующий лабораторией пресноводной и экспериментальной гидробиологии Зоологического института Российской академии наук

Краснова Елена Дмитриевна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Беломорской биологической станции им. Н.А. Перцова Биологического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: Санкт-Петербургский федеральный исследовательский центр Российской академии наук

Защита состоится «26 марта» 2024 года в 14.00 часов на заседании объединенного совета по защите диссертаций 99.0.036.02 на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на базе ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», ФГБНУ «ФИЦ «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»», по адресу: 660041, г. Красноярск, пр. Свободный 79, ауд. Р8-06.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» и на сайте организации <http://www.sfu-kras.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Глушченко Лариса Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Для понимания взаимосвязи между современными антропогенными климатическими изменениями и естественными колебаниями климата крайне важно знать, как изменялся климат за последние 2000 лет (McKay and Kaufman, 2014). Исследование аналогичных климатических сценариев прошлого позволило бы уточнить климатические модели для более адекватных прогнозов будущих изменений климата. Известно, что динамика изменений климата в Центральной Азии определяется сочетанием нескольких систем атмосферной циркуляции, в частности западных ветров (Westerlies) и азиатского муссона (Asian Monsoon) (He et al., 2013; Chen et al., 2019). При этом, модели климатических флуктуаций в более высоких широтах Азии, например, в Сибири, изучены недостаточно (Bezrukova et al., 2010; Klemm et al., 2013; Rudaya et al., 2020; Novenko et al., 2022). Степная полоса юга Сибири подвержена существенным перепадам влажности, и испытывает периоды длительных засух и увлажнений, что приводит к значительным изменениям урожайности сельскохозяйственных культур, частоты и интенсивности природных степных пожаров и т.д. (Hildebrandt et al., 2015; Rudaya et al., 2020). Донные отложения озер являются одним из лучших природных «архивов» климата. Уровень воды бессточных озер чувствительно реагирует на изменения баланса «осадки-испарение», а значит реконструкция изменений уровня озер по донным отложениям позволит уточнить прогноз влажности климата. До настоящего времени не существует однозначных палеоиндикаторов уровня воды, поэтому их поиск является актуальной задачей. Биохимические молекулярные маркеры, захороненные в донных отложениях, являются новым перспективным классом индикаторов и активно изучаются во всем мире.

Цель работы:

Проанализировать зависимость состава длинноцепочечных алкенонов и их продуцентов, а также каротиноидов от физико-химических факторов среды в поверхностных отложениях озер Северо-Минусинской котловины и оценить возможность использования данных соединений в качестве индикаторов для палео-лимнологических реконструкций солености и стратификации.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. В поверхностных слоях донных отложениях 22 озер различной солености выявить возможные зависимости общего содержания и состава длинноцепочечных алкенонов и каротиноидов от физико-химических характеристик вышеуказанных озер.

2. С помощью анализа ДНК выявить присутствие и видовой состав гаптофитовых водорослей в исследуемых озерах, содержащих длинноцепочечные алкеноны, и сравнить его с таковым для озер других аридных регионов умеренных широт.

3. В керне соленого озера Утичье-3 оценить вертикальное распределение содержания и качественного состава длинноцепочечных алкенонов и сопоставить их с известной динамикой солености озера за период, соответствующий длине керна. Тем самым проверить, являются ли длинноцепочечные алкеноны индикаторами солености.

4. В озере Ши́ра оценить сезонную динамику седиментационного потока каротиноидов за период 2012 - 2018 гг и сопоставить ее с документированными изменениями режима стратификации озера за этот период.

5. В донных отложениях озера Ши́ра оценить межгодовую динамику содержания каротиноидов и сопоставить ее с динамикой седиментационных потоков и известными изменениями стратификации и уровня озера. Тем самым проверить, являются ли каротиноиды индикаторами изменений уровня и стратификации озера.

Положения, выносимые на защиту:

1. Содержание и качественный состав длинноцепочечных алкенонов в донных отложениях соленых озер Северо-Минусинской котловины зависят от солености воды. Выявленная закономерность позволяет использовать длинноцепочечные алкеноны в донных отложениях в качестве палео-индикатора солености.

2. Каротиноид окенон в донных отложениях озера Ши́ра является палео-индикатором меромиктических состояний озера. Выявленная закономерность позволяет реконструировать переходы между меромиктическим и голомиктическим состояниями озера в прошлом по распределению окенона в донных отложениях.

Научная новизна работы. Впервые выявленная взаимосвязь между характеристиками алкенонов и состоянием водоемов для ранее неизученной территории юга Сибири вносит вклад в мировую коллекцию знаний о биомаркерах палео-лимнологических изменений. Впервые показана

положительная корреляция индексов ненасыщенности длинноцепочечных алкенонов C_{40} с соленостью, что может быть использовано при палеореконструкциях солености по озерным отложениям. Впервые выявленный таксономический состав гаптофитовых водорослей в малоизученном регионе юга Сибири является вкладом в картину биоразнообразия продуцентов длинноцепочечных алкенонов в водоемах мира. Впервые на основе многолетних наблюдений показана причинно-следственная связь содержания окенона в донных отложениях с динамикой уровня воды в соленом стратифицированном озере. Тем самым показано, что окенон является не просто качественным индикатором меромиктического состояния, как это было принято в палео-лимнологии, но и полуколичественным индикатором динамики уровня в соленых стратифицированных озерах.

Теоретическое и практическое значение. Полученные зависимости содержания и состава длинноцепочечных алкенонов от солености являются ценным вкладом в развитие методов реконструкции климатически-обусловленных колебаний уровня воды по донным отложениям озер аридных регионов. Поскольку колебания уровня бессточных озер зависят от баланса «осадки-испарение», полученные результаты будут полезны для реконструкции влажности климата в исследуемом регионе и соседних с ним регионах. Данные о таксономическом составе гаптофитовых водорослей в ранее неисследованном регионе пополняют мировые базы данных о биоразнообразии микроводорослей. Выявленные закономерности седиментации окенона при различных режимах циркуляции водной толщи будут полезны для палео-реконструкций состояния стратифицированных водоемов. Показанная в работе зависимость содержания окенона в донных отложениях от динамики уровня воды позволит более точно выявить периоды подъемов уровня воды, а следовательно – будет способствовать повышению достоверности реконструкции влажности палео-климата. Знания о динамике влажности климата прошлого являются необходимым условием для прогнозов климатических сценариев будущего, поэтому практическая ценность полученных результатов обусловлена направленностью на уточнение региональных климатических прогнозов. Результаты исследования могут применяться в учебном процессе при подготовке студентов биологических, географических и экологических специальностей.

Личный вклад автора. Все результаты работы были получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Отбор проб донных отложений, установка и снятие седиментационных ловушек осуществлялись автором совместно с сотрудниками лаборатории биофизики экосистем

Института Биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН. Пробоподготовка для хроматографических анализов, обработка проб на газовом и жидкостном хроматографах, анализ хроматограмм, филогенетический анализ нуклеотидных последовательностей, а также анализ и интерпретация полученных результатов выполнены автором самостоятельно. Автору принадлежит также решающий вклад в подготовку публикаций.

Апробация работы и публикации. Основные положения и научные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных конференциях: “The 4th International Conference Palaeolimnology of Northern Eurasia” 2-4 сентября 2020. г. Иркутск; “The 5th International Conference Palaeolimnology of Northern Eurasia” 6-9 сентября 2022. г. Санкт-Петербург, II Международной научной школе-конференции Цианопрокариоты/цианобактерии: систематика, экология, распространение. 16–21 сентября 2019 г, г. Сыктывкар, а также на двух конференциях молодых ученых и аспирантов ИБФ СО РАН» (Красноярск, 2019 г., 2023 г.).

Результаты работы представлены в 12 печатных работах, из которых 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК (из них все 5 индексируются в Scopus), 7 материалов конференций и тезисов.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского Фонда фундаментальных исследований № 19-05-00428 «Длинноцепочечные алкеноны в озерах Северо-Минусинской котловины (юг Сибири) как биоиндикатор для палео-лимнологических реконструкций», № 16-05-00091 «Закономерности стратификации соленых озер Северо-Минусинской котловины (Сибирь): анализ современных данных как основа для палео-лимнологических реконструкций голоцена», совместного гранта Российского Фонда фундаментальных исследований и Министерства по науке и технологиям Тайваня № 21-54-52001 «Микробиальные молекулярные маркеры климатических изменений в озерных отложениях вдоль меридионального трансекта Центральной Сибири», Российского научного фонда № 22-17-00185 «Климатические изменения и природные события позднего Голоцена по данным исследования биогеохимических маркеров в озерных отложениях Средней Сибири».

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов, списка использованных источников, включающего 192 наименований, 172 из которых на иностранных языках. Работа изложена на 143 стр. машинописного текста, содержит 2 таблицы, 23 рисунка, 4 приложения.

Благодарности. Автор выражает огромную благодарность научному руководителю д-ру биол. наук Д.Ю. Рогозину за общее руководство при подготовке работы и поддержку на всех этапах, д-ру биол. наук Н.Н. Сущик за всестороннюю помощь при проведении исследования, д-ру биол. наук А.Н. Бояндину за помощь в освоении методик, канд. биол. наук В.В. Зыкову за ценные советы и помощь в полевых работах. Автор благодарен к.б.н. О.В. Барсуковой и сотрудникам аналитической лаборатории Института биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН за проведение анализов химического состава воды исследуемых озер. Неоценимый вклад в постановку методик определения длинноцепочечных алкенонов и каротиноидов внесла д.б.н. Г.С. Калачева.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении раскрывается актуальность палеоклиматических реконструкций и подчеркивается важная роль донных отложений бессточных озер для реконструкции влажности в регионах с аридным климатом. Обосновывается использование палео-индикаторов солености и стратификации для реконструкции динамики уровня воды. Формулируются цели и задачи исследования.

Глава 1 Обзор литературы

В начале литературного обзора дается краткая характеристика направления палеолимнологии в целом, и обсуждается использование молекулярных индикаторов для палео-реконструкций, в частности. В настоящее время одними из перспективных индикаторов для палеоклиматических реконструкций являются термо- и солечувствительные биохимические индикаторы – длинноцепочечные алкеноны (ДЦА), синтезируемые отделом водорослей *Haptophyta* (Plancq et al., 2018; Longo et al., 2018; He et al., 2020). Дается общее описание микроводорослей отдела *Haptophyta*, представляющих собой разнообразную группу одноклеточных фотосинтезирующих организмов, которые встречаются как в морской, так и в пресноводной среде (Marlowe et al., 1984; Versteegh et al., 2001; Qing et al., 2007). Приводятся сведения о таксономических и экологических характеристиках данной группы микроводорослей. Далее рассматриваются химическая структура и свойства ДЦА: это нейтральные липидные соединения, имеющие в своей алифатической цепи от 36 до 42 атомов

углерода с двумя, тремя, или четырьмя двойными связями и отнесены к метил- и этилкетонам в зависимости от положения карбонильной группы в углеводородной цепи – C₂ или C₃ (Liao et al. 2020). Длинноцепочечные алкеноны, как правило, хорошо консервируются в донных отложениях, и не меняют свою ненасыщенность со временем. Приводится обзор современных работ, в которых анализируется состав ДЦА в донных отложениях озер (Longo et al., 2018; Plancq et al., 2018 и другие).

Далее в литературном обзоре приводится краткое описание явления стратификации водной толщи, в частности дается описание перманентной стратификации – меромиксии. Приводятся сведения о том, что меромиктическое состояние озера может быть временным явлением, и некоторые озера могут менять режим сезонной циркуляции с голомиктического на меромиктический в зависимости от внешних факторов (погода, уровень воды, ураганные ветры) (Boehrer, Schulze, 2008; Rogozin et al., 2017). Раскрывается роль фотосинтетических пигментов как палео-индикаторов для реконструкции состояния водоемов по донным отложениям. Описывается экология фототрофных серных бактерий и обосновывается применение каротиноидов этих бактерий в качестве палео-индикаторов присутствия сероводорода в фотической зоне водоемов (Overmann et al., 1993; Schmidt et al., 2002; Рогозин и др., 2011; Зыков и др., 2012; Рогозин, 2019).

Глава 2 Материалы и методы

Северо-Минусинская котловина (она же Чебаково-Балахтинская или Чулымо-Енисейская) – это холмистая равнина, окруженная горными хребтами, расположенная на территории Республики Хакасия и юга Красноярского края, является частью Минусинского межгорного прогиба (называемого иногда в целом Минусинской котловиной). Хребет Кузнецкого Алатау препятствует проникновению влажных воздушных масс в котловину, поэтому потенциальное испарение (600 мм год⁻¹) значительно превышает количество осадков (около 200-400 мм год⁻¹) (Parnachev, Degermendzhy, 2002). В регионе расположены многочисленные соленые и пресноводные озера (Parnachev, Degermendzhy, 2002). Солеными являются бессточные озера, в которых соли поступают с поверхностными стоками, и постепенно накапливаются за счет испарения воды с поверхности (Banks et al., 2004), что типично для внутриконтинентальных территорий с аридным климатом (Last and Ginn, 2005).

Пробы донных отложений были отобраны в июле 2019 года, мае 2020 года и июле 2021 года из 22 озер, расположенных в Северо-Минусинской котловине, с помощью гравитационного пробоотборника UWITEC (Австрия) в точках, расположенных в центральной части озер. Верхний слой донных отложений толщиной 1 см помещали в герметичные полиэтиленовые пакеты с выдавленным воздухом и хранили при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. В марте 2015 г. из центральной части озера Утичье-3 через отверстие во льду был отобран керн донных отложений длиной 67 см.

Вертикальные профили температуры, кондуктивности, растворенного кислорода и редокс-потенциала измеряли с помощью погружного многоканального зонда YSI EXO2 (Yellow Springs, Ohio, USA). Анализ химического состава воды и концентрации сероводорода проводился в аналитической лаборатории Института биофизики СО РАН стандартными методами.

Пробы воды для анализа ДНК гаптофитовых отбирались вблизи точек отбора донных отложений из 13-ти озер, где были обнаружены алкеноны. Выделение, амплификацию и секвенирование ДНК осуществляли в ЦКП «Геномика» СО РАН (ИХБФМ СО РАН, г. Новосибирск). Для постройки филогенетического дерева использовалась программа анализа молекулярной эволюционной генетики (MEGA X) (Kumar et al., 2018).

Датировка донных отложений озера Утичье-3 осуществлялась на основе распределения активностей изотопов ^{137}Cs , ^{210}Pb и ^{226}Ra , которые измерялись сотрудниками Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск) с помощью полупроводниковой низкофононой гамма-спектрометрии (Gavshin et al., 2004). Максимумы активности техногенного изотопа ^{137}Cs в донных отложениях отождествлялись с авариями на Чернобыльской АЭС в 1986 г. и испытаниями ядерного оружия на полигоне Новая Земля в 1961 г., на этой основе делалась оценка линейной скорости современного осадконакопления (Krishnaswami et al., 1978).

Длинноцепочечные алкеноны экстрагировали в течение 24 ч смесью хлороформа и метанола (7:3, v/v) с добавлением внутреннего стандарта (50 мкл гексатриаконтана, C_{36}). Полученную смесь фильтровали, выпаривали, после чего подвергали омылению для отделения нейтральных липидов от жирных кислот (5 мл 6% КОН). Разделение неомыляемых компонентов проводили на газовом хроматографе ГХ-МС 7890/5975С (Agilent Technologies, США) с капиллярной колонкой VF-200MS (60 м \times 250 мкм \times 0.10 мкм). Идентификация пиков ДЦА основывалась на определении молекулярной массы, соотношении массы и заряда базового пика и сравнении масс-спектров

с имеющимися в литературе (de Leeuw et al., 1980; Marlowe et al., 1984; Rontani et al., 2006).

Концентрацию хлорофилла *a* и бактериохлорофилла *a* определяли спектрофотометрически в ацетоновых экстрактах (Рогозин и др., 2010). Анализ состава каротиноидов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на установке Agilent 1200 (Agilent Technologies, Калифорния, США), снабженной масс-спектрометрическим (MS) и диодно-матричным (DAD) детекторами, на колонке Eclipse XDB -C-18 размером 4.6×150 мм, диаметр частиц 5 мкм. Общий углерод определяли с помощью элементного анализатора FlashEA 1112 NC Soil/MAS 200 CN (ThermoQuest, Italy) на стекловолоконных фильтрах GF/F. Анализ общего органического углерода (C_{org}) проводили на том же анализаторе после обработки отфильтрованных образцов 0.1 М HCl при 60 °C в течение 2 часов (Tiliander et al., 2006). Общий неорганический углерод (C_{in}) определяли, как разницу между общим углеродом и C_{org} (Tylmann et al., 2012). Общее содержание органики определяли, как потерю массы высушенных образцов после прокаливании при 550 °C (LOI550) (Santisteban et al., 2004).

Многомерный анализ методом RDA (redundancy analysis, анализ избыточности) выполнялся в программной среде R (<http://www.R-project.org>; R Development Core Team) с использованием пакета vegan (Oksanen et al., 2017). Все данные предварительно были ($\log+1$) трансформированы и стандартизованы по Хеллинджеру (Hellinger) (Borcard, 2011) в этом же пакете.

Методика постановки седиментационных ловушек и неразрушающего отбора донных отложений в оз. Шира с помощью *in-situ* замораживания описаны отдельно в Главе 5.

Глава 3 Длинноцепочечные алкеноны и каротиноиды в поверхностных слоях донных отложений как индикатор солености и стратификации озер Северо-Минусинской котловины

Исследуемые озера существенно различались по солености и другим характеристикам. Соленость варьировала от 0.02 г л⁻¹ до 44 г л⁻¹, а глубина от 0.9 м до 44 м. Большинство относительно мелководных озер были нестратифицированными, в пресных озерах глубиной более 6 м наблюдалась температурная стратификация. В озерах с более высокой соленостью наблюдалась температурно-солевая стратификация, обусловленная перераспределением соли во время замерзания воды и таяния льда. Озера Шира, Шунет и Учум были меромиктическими, как было описано в ряде работ

(Rogozin et al., 2012, 2017, 2018), в них круглый год присутствовал H_2S -содержащий монимолиминнион.

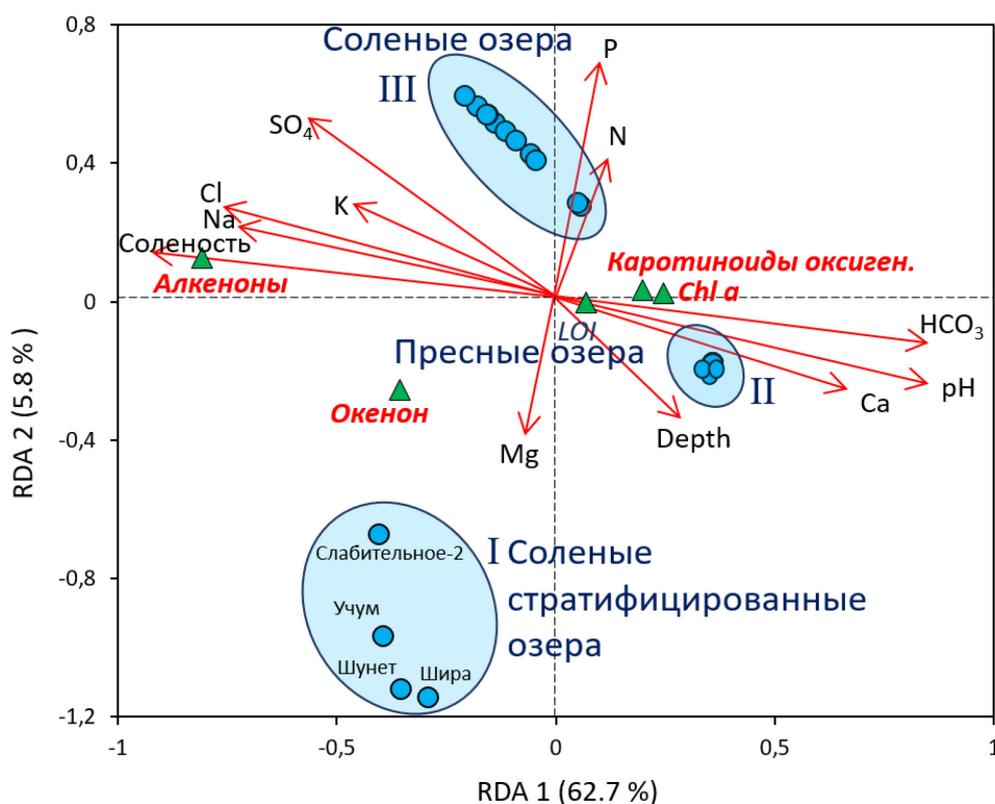


Рисунок 1 – RDA анализ физико-химических параметров (стрелки) и биохимических индикаторов (треугольники) в поверхностных отложениях 22 озер Северо-Минусинской котловины. Озера показаны кругами голубого цвета

Полученные данные были проанализированы методом RDA (redundancy analysis, анализ «избыточности»). Все озера разделились на три группы: в первую вошли соленые стратифицированные озера, вторую пресные озера, и в третью группу вошли прочие соленые озера (рисунок 1). Алкеноны полностью отсутствовали в пресных озерах. Общее содержание алкенонов в наибольшей степени коррелировало с соленостью (рисунок 1). Другие внешние факторы, такие как глубина, pH, содержание биогенных веществ и органики, практически не влияли на состав и количество алкенонов. Каротиноиды оксигенных фотосинтетиков (аллоксантин, бета-каротин, лютеин и зеаксантин) значительно коррелировали друг с другом и с содержанием хлорофилла *a*, а также слабо положительно коррелировали с общей органикой (LOI) (рисунок 1). Каротиноид окенон демонстрировал принципиально иное поведение, а именно – не коррелировал с прочими каротиноидами,

хлорофиллом *a* и общей органикой. Окенон является специфическим каротиноидом пурпурных серных бактерий, плотные скопления которых были обнаружены в стратифицированных озерах первой группы (Рогозин, 2019). Таким образом, в озерах Северо-Минусинской котловины, соленость являлась основным предиктором наличия алкенонов. Окенон же являлся предиктором сильной солевой стратификации (меромиксии).

Общее содержание алкенонов в поверхностном слое донных отложений варьировало в широких пределах, и демонстрировало возрастание при соленостях около 20 г л^{-1} (рисунок 2). Резко нелинейное поведение не позволяет построить калибровочный график для количественной реконструкции солености, однако наши результаты показывают, что алкеноны могут быть использованы в качестве качественного маркера переходов через критическое значение 20 г л^{-1} при палео-реконструкциях состояния соленых озер, испытывающих значительные колебания объема воды (а следовательно – солености).

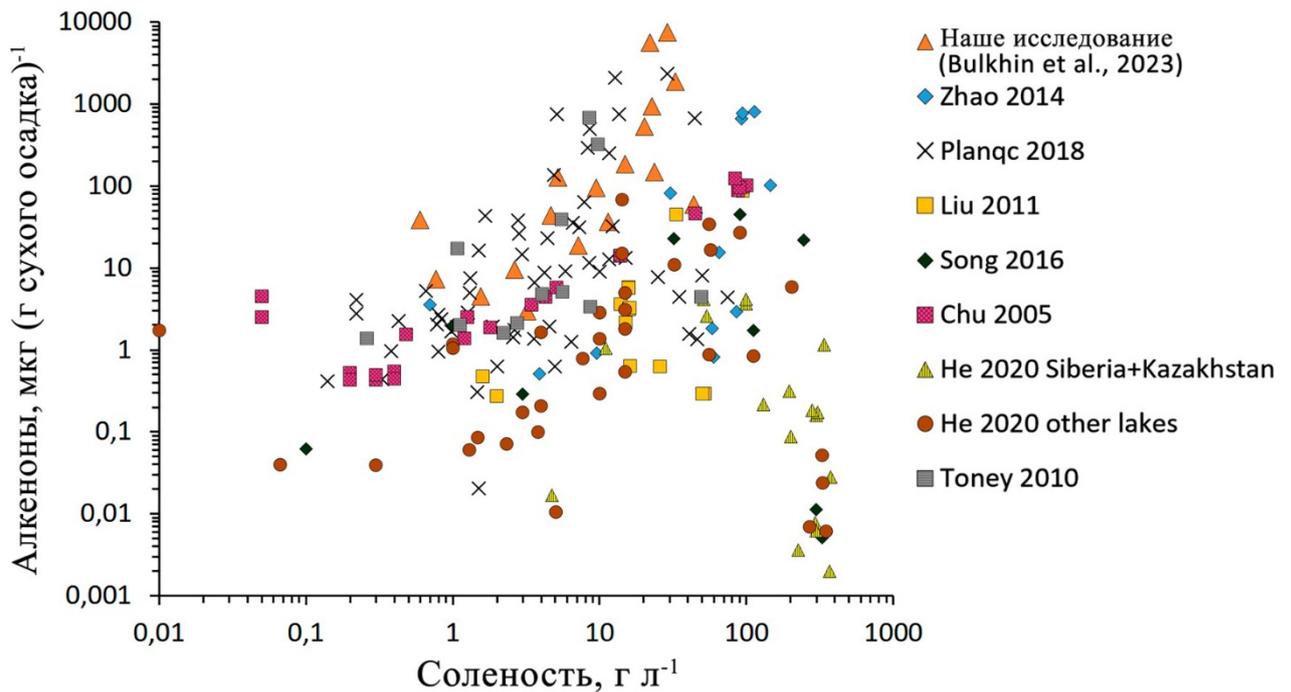


Рисунок 2 – Общее содержание алкенонов в поверхностных отложениях озер средних широт в зависимости от солености (Bulkhin et al., 2023)

В исследованных озерах были обнаружены алкеноны с длиной цепи от 37 до 40 атомов углерода и степенью ненасыщенности от 2 до 4. Исходя из содержания алкенонов в исследуемых образцах, были определены стандартные индексы ненасыщенности по следующим формулам (Brassell et al., 1986; Pearson et al., 2008; Longo et al., 2016):

$$U_{37}^K = (C_{37:2} - C_{37:4}) / (C_{37:2} + C_{37:3} + C_{37:4})$$

$$U_{37}^{K'} = (C_{37:2}) / (C_{37:2} + C_{37:3})$$

$$U_{37}^{K''} = (C_{37:3}) / (C_{37:3} + C_{37:4})$$

$$U_{3738}^{K'} = (C_{38:2} + C_{37:2}) / (C_{38:2} + C_{38:3} + C_{37:2} + C_{37:3})$$

где C_{37} и C_{38} – содержание соответствующих алкенонов в отложениях (мкг г^{-1}), а $n = 2, 3, 4$ – число двойных связей в молекулах. Аналогичные формулы использовали для определения индексов для C_{38} , C_{39} и C_{40} . Среднюю длину углеродной цепи (СДЦ) алкенонов рассчитывали следующим образом:

$$\text{СДЦ} = (37 \times C_{37} + 38 \times C_{38} + 39 \times C_{39} + 40 \times C_{40}) / (C_{37} + C_{38} + C_{39} + C_{40}),$$

где C_n – концентрация алкенонов с n атомами углерода (Zhao et al., 2014).

Результаты настоящей работы подтверждают выводы Zhao et al. (2014) о том, что средняя длина цепи алкенонов увеличивается с соленостью и может использоваться как ее индикатор (рисунок 3).

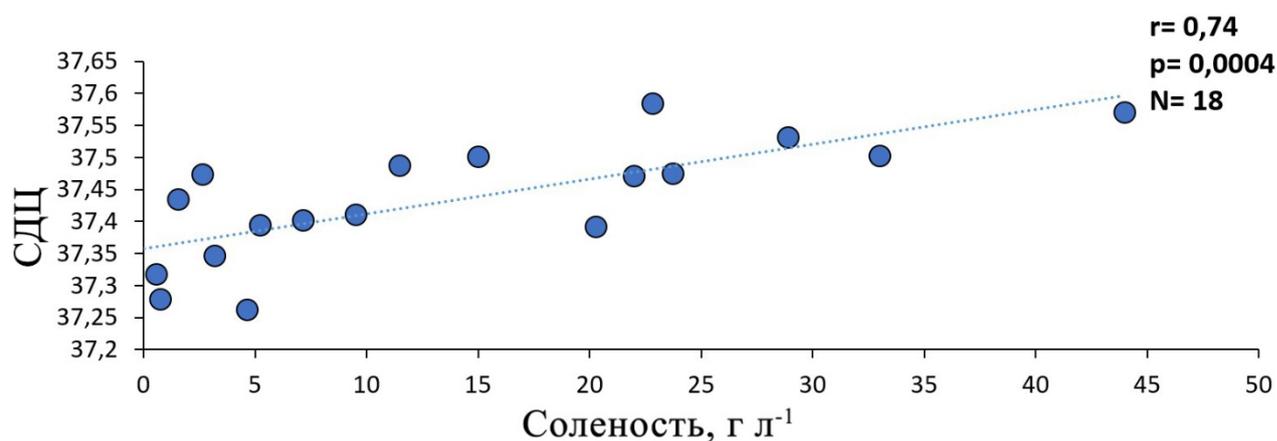


Рисунок 3 – Корреляция средней длины цепи (СДЦ) с соленостью

Насколько нам известно, состав и степень ненасыщенности алкенонов C_{40} до сих пор никем детально не анализировались, очевидно, из-за их малого, почти не поддающегося обнаружению количества. В данной работе мы предлагаем новые индексы U_{40}^K , $U_{40}^{K'}$ и $U_{40}^{K''}$, ранее никем не применявшиеся в озерных отложениях как показатель солености. Корреляция U_{40}^K , и $U_{40}^{K'}$ с соленостью, которую мы обнаружили, предполагает, что эти индексы могут быть использованы для реконструкции палео-солености (рисунок 4).

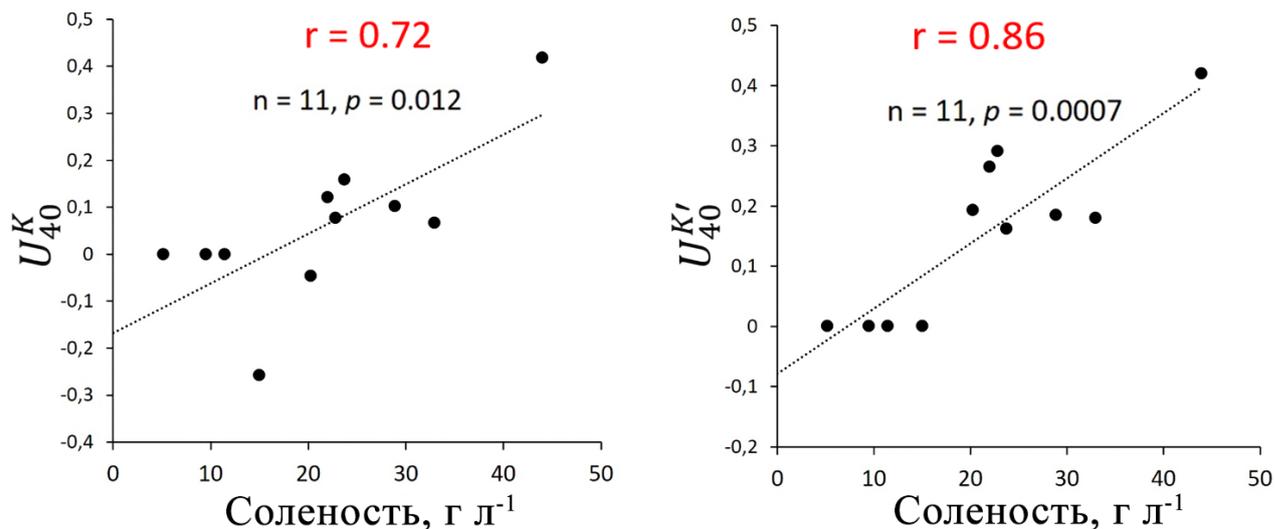


Рисунок 4 – Корреляция индексов U_{40}^K и $U_{40}^{K'}$ с соленостью.

Озера, содержащие алкеноны C₄₀: Малое Белё, Джирим, Горькое, Красненькое центр, Красненькое левое, Шира, Шунет, Слабительное-2, Тус, Учум, Утичьё-3

В исследуемых озерах была оценена таксономическая принадлежность гаптофитовых микроводорослей с помощью анализа нуклеотидных последовательностей 18SpРНК. Использовались праймеры, специфичные для всех микроэукариот (Balzano et al., 2015). Было выявлено четыре флотипа, относящихся к порядку *Isochrysidales*. Филогенетический анализ показал, что данные флотипы относятся к так называемой Группе 2 гаптофитовых, характерной для соленых континентальных озер. Ближайшие родственные последовательности были обнаружены в озерах Канадских прерий (Plancq et al., 2018), что очевидно объясняется сходством условий обитания. Только в слабосоленом озере Матарак был идентифицирован флотип Группы 1, характерный для пресных озер. Гаптофитовые Группы 1 предпочитают пресные водоемы с относительно высоким рН (Longo et al., 2016), и их присутствие в озере Матарак с соленостью 0.6 г л⁻¹ и рН 9.03 полностью соответствует этому наблюдению.

Глава 4 Длинноцепочечные алкеноны как индикатор изменений солености на примере озера Утичьё-3

Приведенные выше зависимости получены путем сравнения состава алкенонов в поверхностных слоях донных отложений для озер, различающихся по солености (core-top калибровки). Данный подход является

косвенным, и применимость калибровок, выявленных в core-top исследованиях, к палео-реконструкциям по длинным кернам требует проверки. Наилучшей проверкой является анализ профилей в кернах, охватывающих период инструментальных наблюдений за соленостью и уровнем воды для отдельно взятого озера (так называемое down-core исследование). В исследуемом регионе наиболее подходящим объектом является озеро Утичье-3 (54°30.738' СШ, 90°27.745' ВД).

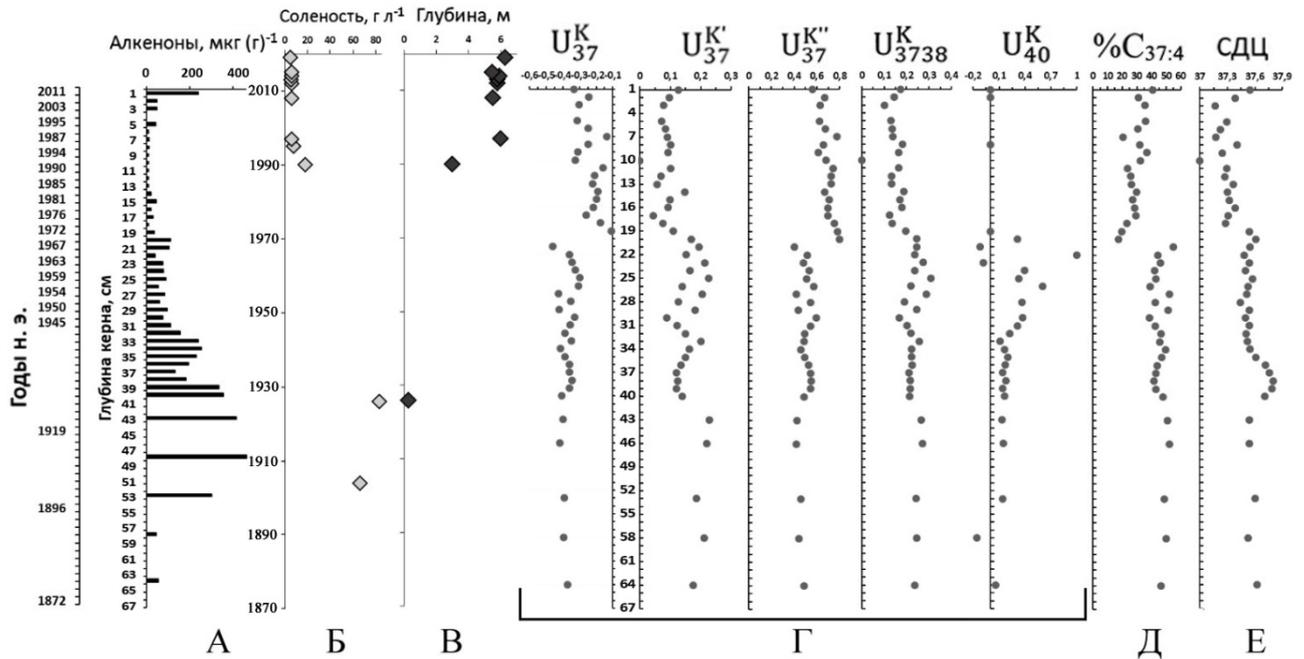


Рисунок 5 – Вертикальное распределение общего количества алкенонов (А), динамики солености (Б) и глубины озера (В), а также индексов ненасыщенности (Г), доли $C_{37:4}$ (Д) и средней длины углеродной цепи (Е) в донных отложениях озера Утичье-3

Из литературных источников известно, что озеро Утичье-3 в первой половине 20-го века было существенно мельче, а его соленость – существенно выше, чем в последние два десятилетия (Природные воды..., 2003). Минимальный уровень озера был зафиксирован в 1920-е гг, когда глубина озера Утичье-3 составляла 25 см, а его соленость была 80 г л⁻¹ (рисунок 5). 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 6.3 м, а соленость – минимальна, около 5 г л⁻¹. В 2015 году был отобран керн донных отложений длиной 67 см. По оценкам, сделанным радиоизотопными методами возраст данного керна составил около 150 лет (Бульхин и др., *в печати*). Общее содержание алкенонов качественно

отражало изменения солености озера, а именно – повышалось при увеличении солености в слоях, соответствующих 1920-м годам (рисунок 5). Индексы U_{40}^K , $U_{40}^{K'}$ а также средняя длина цепи (СДЦ) и отношение C_{37}/C_{38} продемонстрировали положительную корреляцию с соленостью, также как в core-top исследованиях, описанных в Главе 3. Таким образом, результаты анализа керна, охватывающего период документированных наблюдений за соленостью и уровнем воды отдельно взятого озера в целом подтвердили выводы, сделанные по современным отложениям озер с различной соленостью (Глава 3), о том, что содержание ДЦА в донных отложениях отражает изменения уровня и солености воды в озере и может использоваться в качестве палео-индикатора для реконструкции этих характеристик.

Глава 5 Окенон как палео-индикатор изменений режима стратификации озера Ши́ра

Помимо солености, важной характеристикой озер является их режим стратификации, который может меняться в зависимости от климатических факторов. Ранее было выявлено, что соленое озеро Ши́ра ($54^{\circ}30'$ СШ, $90^{\circ}11'$ ВД) является меромиктическим водоемом, однако в 2015 и 2016 годах был зарегистрирован переход озера в голомиктический режим, сопровождавшийся временным исчезновением сероводорода весной (рисунок 6). Было показано, что перемешивание озера Ши́ра в 2015 году явилось результатом разового воздействия погодных условий на фоне многолетней тенденции к ослаблению градиента солености (Rogozin et al., 2017).

В период 2012-2014 и 2016-2017 гг. нами в озере Ши́ра ежесезонно устанавливались придонные ловушки, с помощью которых нами были оценены седиментационные потоки каротиноидов, хлорофилла *a* и бактериохлорофилла *a*, а также органического и неорганического углерода. Седиментационные ловушки представляли собой открытые с верхнего конца полипропиленовые цилиндры длиной 580 мм, диаметром 103 мм, установленные в центральной части озер в анаэробной зоне на глубине 20 м (глубина озера 24 м).

Бактериохлорофилл *a* и окенон в ловушках демонстрировали сходное поведение, отражающее динамику численности пурпурных серных бактерий в водной толще в эти же годы. А именно, количество этих пигментов в ловушках было максимальным в 2012, и снижалось на протяжении всего периода исследований (рисунок 6).

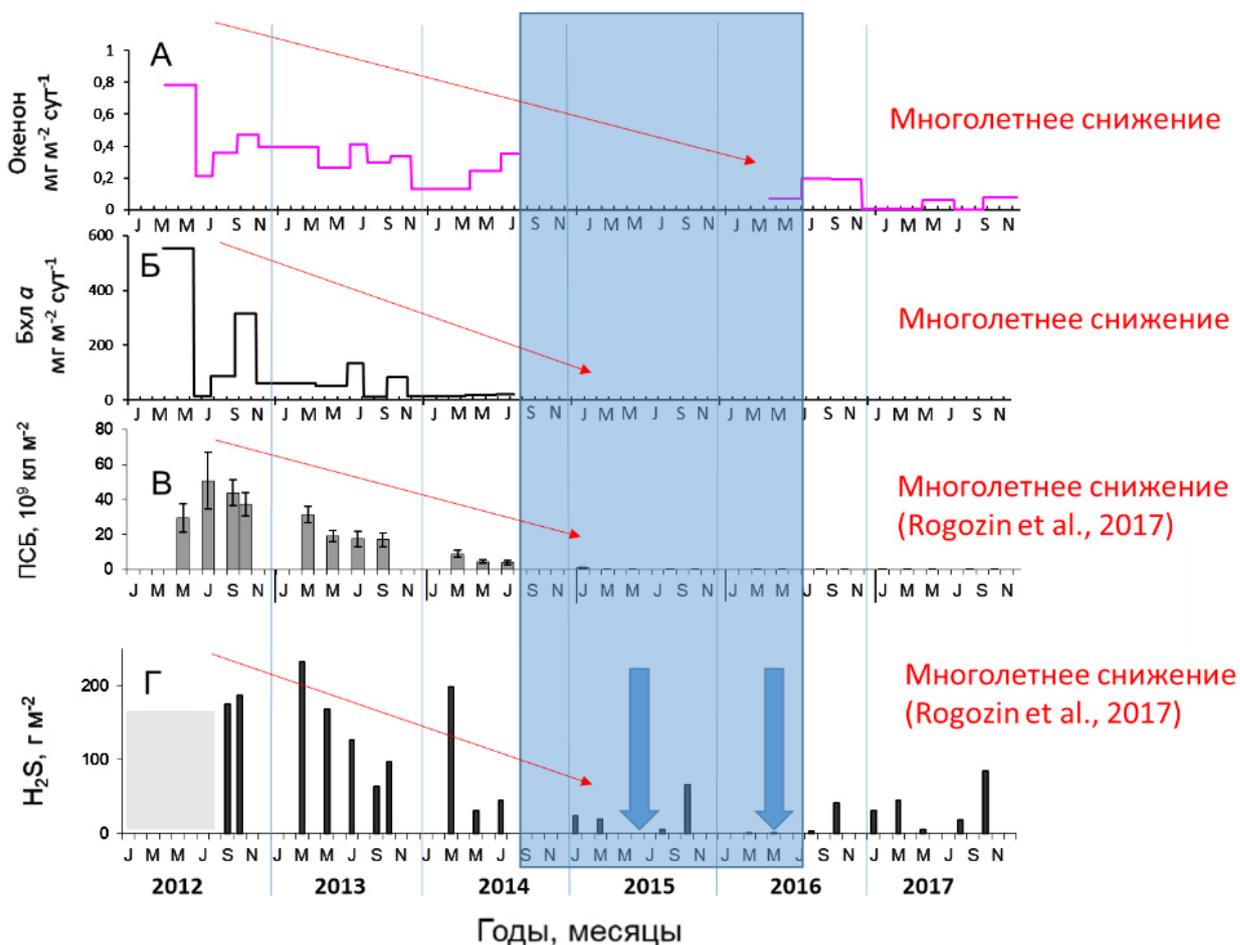


Рисунок 6 – Сезонная динамика седиментационного потока окенона (А), седиментационного потока бактериохлорофилла *a* (Б), численности пурпурных серных бактерий в водной толще (В) (из Rogozin et al., 2027) и количества сероводорода в водной толще (Г) в оз. Шира в 2012-2017 гг. Цветом выделен период голомиксии озера (Рогозин и др., 2020). Вертикальными стрелками показаны моменты отсутствия сероводорода

При этом бактериохлорофилл *a* после 2014 г практически исчез, а окенон демонстрировал заметно меньшие количества в 2016 и 2017 гг по сравнению с 2012-2014 (рисунок 6). Наличие сероводорода является необходимым условием существования пурпурных серных бактерий. Очевидно, снижение их численности связано с исчезновением сероводорода в результате перемешивания водной толщи весной 2015 г (рисунок 6). Для прочих пигментов, а также углерода, явных межгодовых тенденций выявлено не было. Таким образом, с помощью прямых наблюдений показано, что седиментационный поток каротиноида окенона в озере Шира отражает межгодовую динамику численности пурпурных серных бактерий и содержания сероводорода в озере.

Чтобы проверить, насколько состав донных отложений отражает изменения в озере, мы сравнили содержание окенона в поверхностном слое донных отложений для разных лет. Для того, чтобы получить ненарушенными молодые слои отложений мы применили наиболее совершенный неразрушающий метод отбора с помощью оригинального пробоотборника-намораживателя (freeze-corer), позволяющего с помощью хладагента (сухой лёд, -80°C) замораживать донные отложения прямо на дне водоема, сохраняя ненарушенной границу раздела вода-дно (Rogozin et al., 2023). Сопоставление кернов разных лет по характерным слоям показало, что скорость осадконакопления в самом верхнем слое составляет около 3 мм в год (рисунок 7). Соответственно, содержание верхнего 3-мм слоя каждого керна с достаточной уверенностью можно сопоставить осадконакоплению за предшествующий год. Содержание окенона в верхнем слое донных отложений снижалось от 2013 к 2017 году, что совпадает со снижением окенона в седиментационных ловушках (рисунок 7).

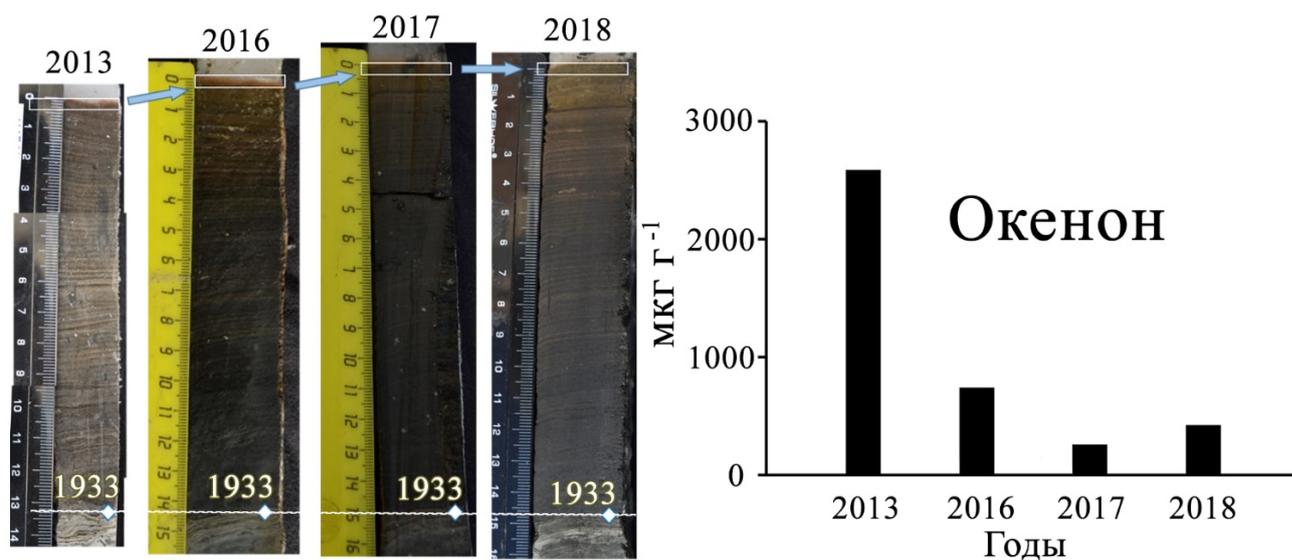


Рисунок 7 – Слева: керны поверхностных слоев донных отложений озера Шира, полученные с помощью намораживателя (freeze-corer) в марте 2013, 2016, 2017 и 2018 гг. Стрелками показан прирост вследствие накопления донных отложений. Справа: содержание окенона в самом верхнем 3-мм слое каждого из кернов

В этих же кернах донных отложений, отобранных с помощью намораживания, было измерено содержание окенона с интервалом около 3 мм, и сопоставлено с документированной динамикой уровня озера за соответствующий период (рисунок 8). Было выявлено, что пики окенона в донных отложениях соответствуют периодам подъема озера (рисунок 8). Ранее

было показано, что подъем уровня в озере Шира происходит за счет поверхностного притока пресной воды (Rogozin et al., 2017), поэтому усиливается градиент солености, что вызывает устойчивую стратификацию (меромиксию), и в придонной части (монимолимнионе) накапливается сероводород. Эти факторы благоприятствуют росту пурпурных серных бактерий, следовательно, биомасса ПСБ увеличивается в периоды подъема озера. Таким образом, нами выявлена причинно-следственная связь между подъемами уровня и содержанием окенона в донных отложениях.

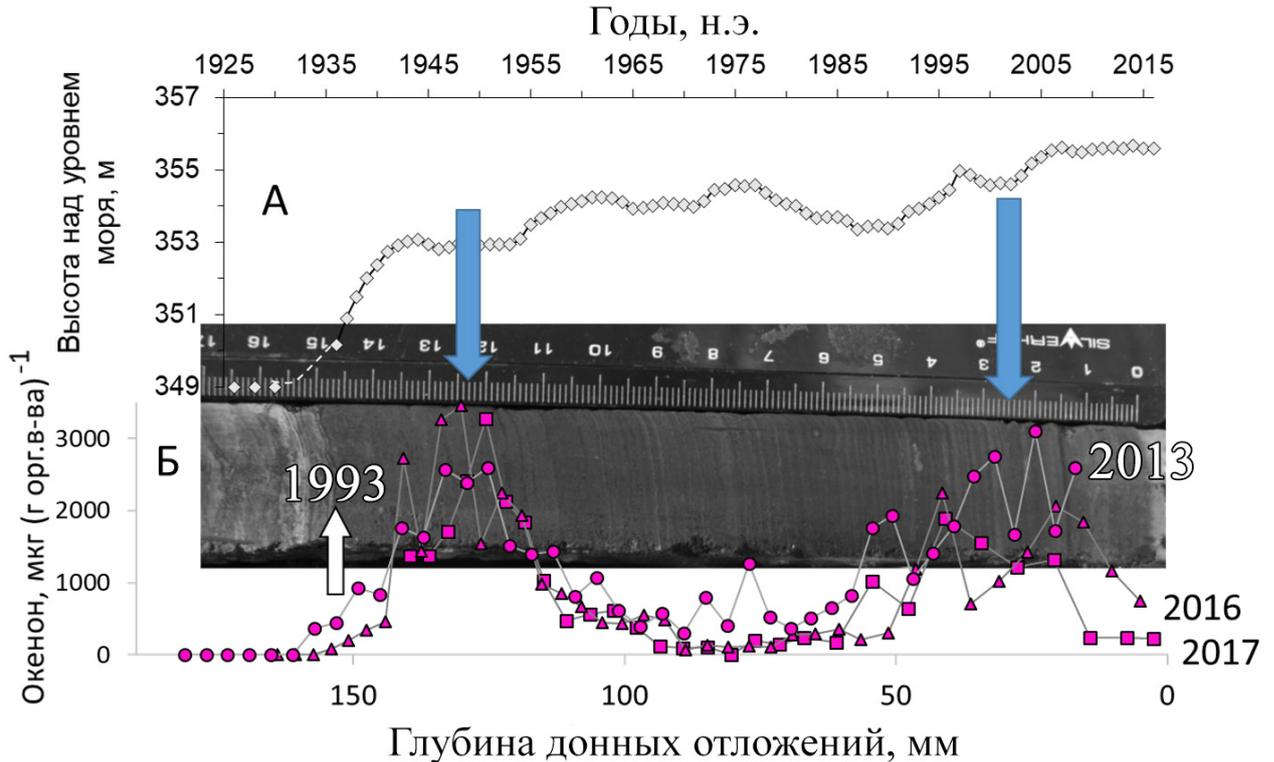


Рисунок 8 – Сопоставление динамики уровня озера Шира (А) с содержанием окенона в кернах, отобранных в 2013, 2016 и 2017 гг (Б). Приведено фото замороженного керна, отобранного в 2017 г. Стрелками показаны пики окенона, соответствующие периодам подъема уровня озера

Выводы:

1. Показано, что содержание длинноцепочечных алкенонов (ДЦА) в соленых озерах Северо-Минусинской котловины зависит от солености. В пресных водоемах ДЦА обнаружены не были, тогда как в соленых наблюдается максимум содержания при солености около 20 г л^{-1} . Следовательно, ДЦА в донных отложениях могут служить палео-индикатором солености озера.

2. На примере донных отложений озера Утичье-3 показано, что содержание ДЦА в донных отложениях отражает изменения уровня и солености воды в озере. Следовательно, ДЦА могут служить палеоиндикатором климатически-обусловленных изменений солености бессточных озер, а следовательно – палеоиндикатором влажности климата.

3. Показано, что таксономический состав продуцентов ДЦА сходен с таковым для соленых озер, расположенных в других регионах мира со схожими климатическими условиями, в частности с внутренними степными регионами Северной Америки и северной Евразии.

4. С помощью многолетнего мониторинга показано, что седиментационный поток каротиноида окенона в озере Ши́ра отражает межгодовую динамику численности пурпурных серных бактерий и содержания сероводорода в озере.

5. Доказано с помощью прямых наблюдений за седиментационным процессом в ловушках и поверхностном слое отложений, что окенон в донных отложениях оз. Ши́ра является индикатором наличия пурпурных серных бактерий в водной толще. Прямые наблюдения повышают надежность палеолимнологических реконструкций по отложениям данного озера.

6. Показана причинно-следственная связь между увеличением окенона в донных отложениях и периодами подъема уровня озера. Тем самым впервые получено обоснование для использования окенона в качестве палеоиндикатора не просто наличия сероводорода в фотической зоне водной толщи, но и динамики уровня в соленых стратифицированных озерах.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ (и приравненных к ним):

1. **Bulkhin, A.O.** Long-chain alkenones in the lake sediments of North-Minusinsk Valley (southern Siberia): implications for paleoclimate reconstructions / A.O. Bulkhin, V.V. Zykov, D.N. Marchenko, M.R. Kabilov, O.A. Baturina, A.N. Boyandin, O.V. Anishchenko, D.Y. Rogozin // *Organic Geochemistry*. – 2023. – Vol. 176. – № February 2023. – P. 104541. (Q1).

2. Rogozin, D.Y. Seasonal and inter-annual sedimentation in meromictic Lake Shira (Siberia, Russia) during disturbance of meromixis / D.Y. Rogozin, A.V. Darin, V.V. Zykov, I.A. Kalugin, T.I. Markovich, **A.O. Bulkhin**, A.A. Kolmakova // *Journal of Paleolimnology*. – 2023. – Vol. 69. – № 4. – P. 359–380. (Q1).

3. Рогозин, Д.Ю. Длинноцепочечные алкеноны в соленых меромиктических озерах Северо-Минусинской котловины (юг Сибири): первые сведения и возможная связь с динамикой уровня / Д.Ю. Рогозин, **А.О. Бульхин**, В.В. Зыков, Е.А. Иванова, А.В. Дарьин, И.А. Калугин, О.А. Батурина, М.Р. Кабилов // Сибирский экологический журнал. – 2020. – № 6. – С. 768–782. (Q3).

4. Рогозин, Д.Ю. Окенон в донных отложениях как палео-индикатор изменений уровня соленого стратифицированного озера / Д.Ю. Рогозин, В.В. Зыков, **А.О. Бульхин**, А.Г. Дегерменджи // Доклады РАН. Науки о Земле. – 2020. – Т. 493. – № 1. – С. 98–102. (Q3-Q4).

5. Гайсина, Л.А. Экологические особенности цианобактериально-водорослевых сообществ литорали меромиктического озера Ши́ра (Республика Хакасия, Россия) / Л.А. Гайсина, А.И. Фазлутдинова, О.Н. Мухина, Л.Ф. Ахмадеева, Д.Ю. Рогозин, **А.О. Бульхин**, Н.В. Суханова, Д.Р. Джохансен // Теоретическая и прикладная экология. – 2020. – № 1. – С. 47–50. (Q4).

Тезисы в сборниках материалов конференций:

1. Гайсина, Л.А. Предварительные сведения о цианобактериально-водорослевых сообществах литорали меромиктического озера Ши́ра (Республика Хакасия, Россия) / Л.А. Гайсина, А.И. Фазлутдинова, О.Н. Мухина, Л.Ф. Ахмадеева, **А.О. Бульхин**, Д.Ю. Рогозин // Материалы II Международной научной школы-конференции Цианопрокариоты / цианобактерии: систематика, экология, распространение. – 16-21 сентября 2019 г. – Сыктывкар. – С.100–103.

2. Rogozin, D.Y. Okenone as a proxy of water level and redox-conditions in saline stratified Lake Shira (Siberia, Khakassia) / D.Y. Rogozin, V.V. Zykov, **A.O. Bulkhin**, A.V. Darin, I.A. Kalugin // Материалы “The 4th International Conference Palaeolimnology of Northern Eurasia” Limnology and Freshwater Biology. – 2-4 сентября 2020 г. – Иркутск. – Т. 3. – № 4. – С. 583 – 584.

3. **Bulkhin, A.O.** The long-chain alkenones in the upper layers of bottom sediments of salt lakes in Southern Siberia as a potential biomarker of paleo-climate / A.O. Bulkhin, D.Yu. Rogozin // Материалы “The 4th International Conference Palaeolimnology of Northern Eurasia” Limnology and Freshwater Biology. – 2-4 сентября 2020 г. – Иркутск. – Т. 3. – № 4. – С. 597 – 599.

4. Rogozin, D.Y. Seasonal sedimentation in saline Lake Shira (Siberia, Russia) and meromixis: implications for regional paleoclimate reconstructions / D.Y. Rogozin, A.V. Darin, V.V. Zykov, I.A. Kalugin, **A.O. Bulkhin** // Материалы “The 5th International Conference Palaeolimnology of Northern Eurasia”

Limnology and Freshwater Biology. – 6-9 сентября 2022 г. – Санкт-Петербург. – Т. 5. – № 4. – С. 1547–1549.

5. **Bulkhin, A.O.** Long-chain alkenones in the lake sediments of North-Minusinsk Basin (South Siberia): implications for paleoclimate reconstructions / A.O. Bulkhin, V.V. Zykov, D.N. Marchenko, A.N. Boyandin, D.Y. Rogozin // Материалы “The 5th International Conference Palaeolimnology of Northern Eurasia” Limnology and Freshwater Biology. – 6-9 сентября 2022 г. – Санкт-Петербург. – Т. 5. – № 4. – С. 1400–1402.

6. **Бульхин, А.О.** Длинноцепочечные алкеноны в верхних слоях донных отложений озер Северо-Минусинской котловины как потенциальный биоиндикатор палео-климата / А.О. Бульхин // Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIV): тезисы докладов. ИБФ СО РАН. – 29 апреля 2021 г. – Красноярск. – С. 48.

7. **Бульхин А.О.** Длинноцепочечные алкеноны в верхних слоях донных отложений озер Северо-Минусинской котловины (Южная Сибирь): значение для палеоклиматических реконструкций. / А.О. Бульхин // Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXVI): тезисы докладов. ИБФ СО РАН. – 12 апреля 2023 г. – Красноярск. – С. 15.