

ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМОЛЕКУЛ В КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И БАКТЕРИАЛЬНОМ МАТЕ СТЕПНОГО ЩЕЛОЧНОГО ОЗЕРА (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2022 г. О. В. Серебренникова^а, С. В. Борзенко^б, Е. А. Ельчанинова^{а, *},
Е. Б. Стрельникова^а, И. В. Русских^{а, **}

^аИнститут химии нефти СО РАН, просп. Академический, 4, Томск, 634055 Россия

^бИнститут природных ресурсов экологии и криологии СО РАН, ул. Бутина, 26, Чита, 672090 Россия

*e-mail: helene@ipc.tsc.ru

**e-mail: rus@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.

После доработки 14.01.2021 г.

Принята к публикации 18.01.2021 г.

Идентифицирован широкий ряд липидных биомаркеров в бактериальном мате (БМ) и колонке карбонатных отложений озера Доронинское (0–90 см). Определены основные биопродукты и экологические условия, приводящие к доминированию тех или иных представителей биоты и к особенностям протекающих в них биохимических процессов. Показана специфичность состава биомолекул на отдельных участках разреза донных отложений (ДО), которая может быть обусловлена изменением климата в Восточном Забайкалье на протяжении последних столетий. По всей исследованной колонке в ДО обнаружены биомолекулы, продуцированные бактериями, микроводорослями и наземными растениями в различном соотношении. На основании состава и распределения в БМ и ДО стероидов, тритерпеноидов, алканов, алканолов, алканонов, α -токоферола, перилена, дигидроактинидиолида, метиловых эфиров насыщенных нормальных и разветвленных, а также ненасыщенных жирных кислот, минерального и элементного состава ДО, исследованный разрез подразделен на три участка. Эти участки отличаются содержанием и соотношением ряда химических элементов и биомолекул, наличием специфических органических соединений в составе липофильных экстрактивных веществ, а также направленностью изменения по разрезу отдельных показателей и их совокупности. Нижняя, наиболее древняя часть отложений содержит органическое вещество (ОВ), продуцированное преимущественно наземными растениями. Вверх по разрезу в составе стероидов возрастает доля стигмастерола и ситостерола, снижается доля брассикастерола и холестерина, стероидных кетонов и величина отношения стигмастерол/ситостерол. В последующем, на глубине, соответствующей ориентировочно середине 19-го века, состав ОВ меняется. В составе стероидов возрастает доля 3-кетозамещенных структур и холест-5-ен-3-ола, появляются эргоста-5,7,22-триен-3-ол, стигмаста-5,7,22-триен-3-ол, эргост-7-ен-3-ол и стигмаст-7-ен-3-ол, повышается содержание α -токоферола и дигидроактинидиолида. Уменьшается содержание высокомолекулярных гомологов в составе *n*-алканов и метиловых эфиров жирных кислот. Выше по разрезу в ДО, отлагавшихся в течение 20-го века, состав ОВ и направленность его изменения обратна отмеченному в нижней части разреза. Полученные данные свидетельствуют о последовательности изменений окружающей среды, произошедших в Забайкалье за последние ~250 лет. Потепление климата при накоплении нижней части осадочной колонки озера Доронинское, переходящее во второй половине 19-го века в жаркий засушливый период, сменяется затем похолоданием, затянувшимся до последнего десятилетия. Повышение в середине 20-го века радиационного фона привело к накоплению в ДО 4-метилзамещенных стероидов – промежуточных продуктов биосинтеза стеролов. Проведенное исследование демонстрирует дополнительные приемы для изучения прошлых экологических и климатических изменений.

Ключевые слова: биомолекулы, бактериальный мат, озерные донные отложения, минеральный и элементный состав, Восточное Забайкалье, климат

DOI: 10.31857/S0016752522050107

ВВЕДЕНИЕ

Геохимическая характеристика органического вещества (ОВ) донных отложений (ДО) представляет ценную информацию о среде, в которой оно накапливалось. Это могут быть морские

условия (Ding et al., 2019; Brassell, 1993), озерные (Hanisch et al., 2003; Muri, Wakeham, 2006; Pearson et al., 2007; Routh и др., 2007; Serebrennikova et al., 2015), либо торфяники (Ortiz et al., 2010; Bingham et al., 2010; Serebrennikova et al., 2017).

Изменения в составе липидов биопродуцентов ОВ, связанные с флуктуациями в локальных и региональных условиях окружающей среды, фиксируются в ДО озер. Информация о составе липидов в ДО может служить для восстановления палеоклиматической обстановки в период их отложения (Lattaud et al., 2019; Atwood et al., 2014; Ortiz et al., 2013). В большинстве случаев ОВ представляет собой смесь компонентов из многих источников и с различной степенью сохранности. Но, несмотря на изменение первоначального ОВ при погружении на дно озера и последующего захоронения, осадочный органический материал сохраняет ключевую информацию об его источнике и экологической обстановке на окружающей водоем территории (Meyers, 2003; Kaiser et al., 2017; Su et al., 2017; Ivanić et al., 2018). В работах по геохимии ДО некоторых малых озер Сибири показаны особенности состава ОВ озер различных природно-климатических зон (Серебренникова и др., 2017), трансформация группового состава ОВ с образованием керогена в процессе диагенеза (Мальцев и др., 2017; Леонова и др., 2018), направленность изменения и отличия индивидуального состава ОВ в ДО пресного и гиперсоленого озер с увеличением глубины захоронения (Serebrennikova et al., 2017a).

Наличие карбонатных осадков в содовых континентальных озерах, таких как озеро Доронинское (Забайкалье), обеспечивает сохранность попадающего в осадок ОВ. Распределение и уровень преобразованности ОВ могут варьировать в связи с периодичностью его захоронения и специфическими условиями геологической, термодинамической и биогеохимической трансформации. При этом обнаруженные в ДО органические молекулярные маркеры способны указывать на изменение в наборе биопродуцентов по мере осадконакопления, которое обусловлено флуктуациями экосистемы, вызванными природными и антропогенными факторами или ее сукцессией.

Целью работы является выявление закономерностей изменения во времени и возможных факторов, определяющих особенности состава органических биомолекул и неорганического материала в БМ и ДО озера Доронинское.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Озеро Доронинское — это содовый меромиктический водоем Восточной Сибири, находится в 150 км к юго-западу от г. Читы в днище Читино-Ингодинской межгорной впадины, одной из наиболее крупных мезозойских впадин забайкальского типа.

В ландшафтном комплексе водосборного бассейна выделяются горно-таежный, степной и лугово-степной, а также кустарниково-лугово-бо-

лотный пояса растительности. Степь занимает пониженный заболоченный участок депрессии, где и расположено оз. Доронинское. На северо-восточной прибрежной части оз. Доронинское на склонах наблюдается пятнистая луговая степь. Между пятнами растет пырей, дикий чеснок, полынь и астрагал. На северном склоне котловины озера наблюдаются заросли ильма, на южном берегу — березовый колок. Воздушно-водные растения водоема представлены тростником обыкновенным, камышом и клубнекамышом плоскокостельным.

Современная площадь акватории бессточного оз. Доронинское равна 5 км², максимальная глубина, отмеченная в центральной части водоема, составляет 6.5 м, колебания уровня воды в последние годы не превышают 0.5 м и определяются климатическими характеристиками, т.е. сменой влажного периода на засушливый (Борзенко и др., 2015). По классификации О.А. Алекина вода оз. Доронинское относится к карбонатному классу, группе натрия, первому типу. Усредненный химический состав ее при общей солености 28.2 г/л в %-эквивалентном отношении выражается формулой: $M_{28.2} (HCO_3^- + CO_3^{2-}) 70 Cl^- 29/Na^+ 98$. Величина рН воды изменяется в пределах 9.56—10.49 ед. Минерализация воды в верхнем слое варьирует от 10 до 36 г/л, в нижнем слое она не выходит за пределы 28—37 г/л. Активность сульфатредуцирующих бактерий в придонном слое достигает 28 мг S/(л сут), содержание сероводорода — 370 мг/л, а окислительно-восстановительный потенциал (Eh) составляет около —430 мВ (Borzenko et al., 2018). Накопление ДО в озере, судя по скорости осадконакопления в близких по геоморфологическим и гидрогеохимическим условиям водоемов региона (Замана и др., 2011), составляет в среднем около 3 мм/год.

Высокая соленость и щелочность озерной воды, а также наличие сероводородного слоя ограничивают в озере видовой состав зоопланктона до 5 видов, основным доминантом из которых является *Metadiaptomus asiaticus*, с величиной его биомассы 63 г/м³ (Итигилова, 2010). В отличие от зоопланктона микробное сообщество озера характеризуется высоким таксономическим разнообразием (Горленко и др., 2010), формируя в озере бактериальный мат (БМ).

Все этапы работ, связанные с отбором проб ДО озера, их хранением, до начала пробоподготовки, и, собственно аналитические работы, проводились по единой методике. Точка отбора (51°25' N и 112°28' E) выбиралась в наиболее глубоководной части озера и была удалена на 1 км от берега. Глубина озера в ней составляла 6.5 м. Ближайший к точке опробования берег озера пологий, руслового стока нет, формы водной эрозии, которые могли бы указывать на обильное поступление

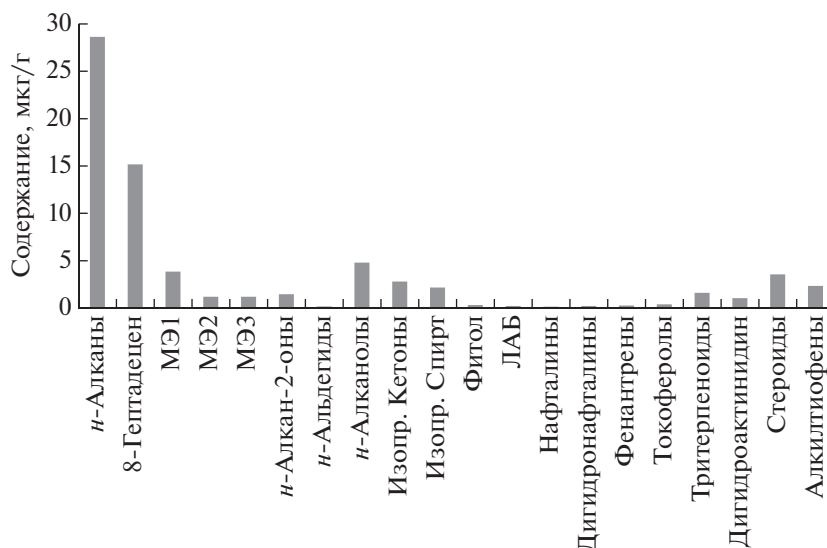


Рис. 1. Содержание групп органических соединений в БМ оз. Доронинское: ЛАБ — линейные алкилбензолы; МЭ — метиловые эфиры: 1 — насыщенных *n*-жирных кислот; 2 — ненасыщенных кислот; 3 — разветвленных насыщенных жирных кислот.

терригенного материала с ливневым стоком, отсутствуют. Ненарушенные колонки ДО длиной 90 см взяты со льда озера в марте 2013 г. Отбор их производился ручным ударным способом металлопластиковой трубкой длиной 125 см, с внутренним диаметром 68 мм. После послойного разделения полученного из скважин керна образцы из разных горизонтов осадочной колонки (0–90 см), а также БМ, отобранный с водной поверхности озера, помещали в стеклянные емкости и транспортировали в химические лаборатории ИХН СО РАН (г. Томск) и ИПРЭК СО РАН (г. Чита). Образцы высушивали до воздушно-сухого состояния, удаляли посторонние включения, измельчали и просеивали через сито. Липофильные экстрактивные вещества (липиды) выделяли из ДО и БМ экстракцией 7%-м раствором метанола в хлороформе при 60°C. Анализ состава органических соединений проводили на магнитном хромато-масс-спектрометре DFS фирмы “Thermo Scientific” (Германия), предоставленном центром коллективного пользования ТомЦКП СО РАН. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке фирмы “Agilent” с внутренним диаметром 0.25 мм, толщиной 0.25 мм, длиной 30 м и неподвижной фазой DB-5MS; газ-носитель — гелий.

Рентгенофазовый анализ применялся для исследования минералогического состава ДО в аналитическом центре ИЗК СО РАН (г. Иркутск). Общий азот определяли колориметрическим методом в модификации Н.А. Соловьевой и А. Рихтера, органический углерод — методом И.В. Тюрина в модификации ЦИНАО, с фотометрическим окончанием на спектрофотометре Cecil 1011. Ацидиметри-

ческим методом определяли $S_{\text{карб}}$. Погрешность методов определения общего азота, органического и карбонатного углерода не превышала 10%.

Обработку отобранных для микроэлементного анализа образцов ДО проводили на микроволновой индукционной печи Milestone ETHOS PLUS. Разложение осуществляли смесью 50% азотной кислоты и концентрированной перекиси водорода. Определение микроэлементов в кислотных вытяжках ДО выполнено методом ИСП-МС в Аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно связанной плазме ELEMENT 2 фирмы Finnigan MAT. Показатели погрешности измерений концентраций компонентов соответствовали международным требованиям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав органических компонентов в бактериальном мате оз. Доронинское

В составе липидных компонентов БМ, состоящего в основном из цианобактерий родов *Synechococcus*, *Nodularia*, *Phormidium*, многочисленных нематод и меньшего количества нитчатых цианобактерий (*Oscillatoria* sp. и *Spirulina* sp.), зеленых (*Euglena* sp. и *Chlorella* sp.) и диатомовых (*Nitzschia* sp. и *Surirella* sp.) водорослей, доминируют *n*-алканы (рис. 1). Они представлены гомологами C_{13} – C_{32} с преобладанием *n*- C_{17} (13.4 мкг/г), несколько меньше содержится *n*- C_{15} (6.7 мкг/г), остальные гомологи *n*-алканов присутствуют в низкой концентрации. Высокая концентрация мо-

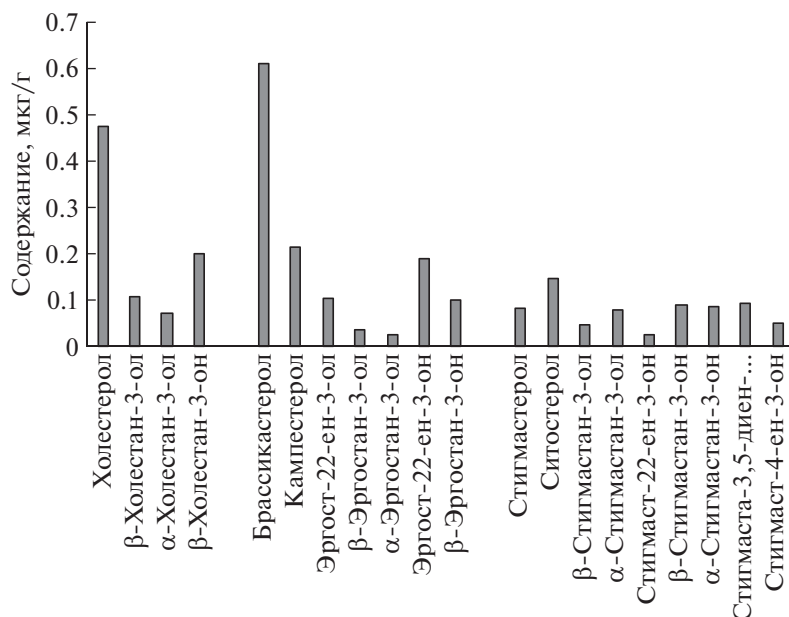


Рис. 2. Состав стероидов бактериального мата озера Доронинское.

ноненасыщенного 8-гептадецена (15.2 мкг/г). Наличие разветвленных алканов, за исключением 7-метилгептадекана (0.9 мкг/г), в БМ не зафиксировано.

Высокое содержание в БМ 8-гептадецена, C_{17} и C_{15} *n*-алканов, отвечающее распределению алканов в цианобактериях *Prochlorococcus* and *Synechococcus* (Lea-Smith et al., 2015), в зеленых и красных микроводорослях (Sorigué et al., 2016), свидетельствует о доминирующем участии цианобактерий и микроводорослей в формировании состава алканов БМ.

В составе *ациклических кислородсодержащих соединений* (КОС) БМ повышено содержание метиловых эфиров жирных кислот (МЭ) и преимущественно C_{16} *n*-алканолов (рис. 1).

Среди МЭ *насыщенных n-жирных кислот* C_{12} – C_{30} (МЭ1) в БМ озера Доронинское преобладает эфир пальмитиновой кислоты (C_{16}), имеется также слабо выраженный субмаксимум, приходящийся на эфиры кислот C_{22} – C_{26} . В небольших количествах в БМ обнаружены МЭ *ненасыщенных кислот* (МЭ2) — гексадеценовой ($C_{16:1}$) и олеиновой ($C_{18:1}$). Присутствие этих кислот связывают с ОВ микроводорослей и бактерий (Gutiérrez et al., 2012; Sahu et al., 2012; Karan, Erenler, 2018). В БМ обнаружены МЭ разветвленных насыщенных жирных кислот C_{14} – C_{16} (МЭ3) *изо*- и *антиизо*-строения общей формулы $HOOC(CH_2)_nCH(CH_3)_2$ и $HOOC(CH_2)_nCH_2(CH_3)CH_2CH_3$ в количестве 1.2 мкг/г. Кислотам подобного строения обычно приписывают бактериальное происхождение (Dobbs, Guckert, 1988), но они встречаются и в

симбиотических организмах, в частности, в губках (Rod'kina et al., 2003). Следовательно, состав МЭ жирных кислот БМ, как и *n*-алканов, соответствует в большей части набору соединений, продуцируемых группами организмов, которыми сложен БМ исследованного озера.

Ряд *n-алкан-2-онов* включает соединения C_{11} – C_{31} , причем преобладают низкомолекулярные нечетные гомологи C_{13} – C_{17} , а максимум приходится на пентадеканон. Ряд *n-альдегидов* в БМ представлен четными гомологами C_{20} – C_{28} .

В составе *ациклических изопреноидов*, идентифицированных в БМ, обнаружены фитол, 6,10,14-триметилпентадекан-2-ол и кетоны (6,10-диметилундекан-2-он и 6,10,14-триметилпентадекан-2-он). Фитол является боковой цепью хлорофилла большинства фотосинтезирующих организмов, а 6,10,14-триметилпентадекан-2-он образуется из него под действием денитрифицирующих бактерий в аэробных условиях, в анаэробной среде из фитола образуется насыщенный спирт 6,10,14-триметилпентадекан-2-ол (Rontani, 1999). Источник 6,10-диметилундекан-2-она остается пока неопределенным.

Основными представителями *циклических соединений* БМ являются стероиды (3.6 мкг/г). Они обогащены (рис. 2) производными эргостана (C_{28}) — стероидами с метильной группой в положении 24 молекулы холестерина (C_{27}).

В максимальном количестве (22 отн. %) присутствует браССИКАстерол — эргоста-5,22-диен-3-ол, характерный для диатомовых и криптофитовых водорослей, а также для продуктов жизнедеятель-

ности беспозвоночных гидробионтов (Rampen et al., 2010). Вторым по концентрации (17 отн. %) является холестерол (C_{27}), который характерен для животных форм, в частности, для морского зоопланктона (Mühlebach et al., 1999). В озерной фауне его преобладание среди стеролов показано для дафнии (Martin-Creuzburg, Merkel, 2016), но среди представителей растительного мира он встречается редко, хотя сообщалось о присутствии холестерина в цианобактериях (Singh et al., 2017), а также было обнаружено, что он является основным стеролом пресноводных водорослей *Nannochloropsis limnetica* (Martin-Creuzburg, Merkel, 2016). Следует отметить довольно высокое содержание в составе стероидов в БМ C_{27} и C_{28} β -изомеров станолов и станонов, образующихся под воздействием микрофлоры в пищеварительном тракте животных форм (Cuevas-Tena et al., 2018).

Типичные для высших растений и присутствующие в микроводорослях в подчиненном количестве производные стигмастана (C_{29}), содержащие в положении 24 молекулы холестерина этильную группу — стигмастерол (стигмаст-5,22-диен-3-ол) и ситостерол (стигмаст-5-ен-3-ол), а также другие представители стероидов C_{29} находятся в БМ в невысокой концентрации, не превышающей 5 отн. % (ситостерол). Соотношение суммы соединений $C_{27} : C_{28} : C_{29}$ составляет 31 : 45 : 24, что отвечает незначительному вкладу или даже отсутствию привнесенных с суши растительных остатков в формирование состава стероидов БМ.

В целом, для состава стероидов БМ характерно преобладание спиртов, суммарная концентрация которых в 2.4 раза превышает содержание кетонов, и доминирование (71%) ненасыщенных структур.

В БМ оз. Доронинское зафиксировано два ряда *пентациклических тритерпеноидов* (ПЦТ). Первые, характерные для липидных компонентов мембран бактериальных клеток (Sáenz et al., 2015; Zarzycki et al., 2017), включают диплоптен, незначительное количество его изомерных форм, ацетат диплоптерола, гопанон и тетрагиманол с преобладанием последнего. Второй серией ПЦТ являются типичные для цветковых растений производные олеанана, фриделана, урсана и лупана (Peters et al., 2005; Nelson, Ferro, 2005). Эта серия представлена лупеолом и соединениями с ядром пергидропицена: α - и β -амиринами и амиронами, ацетатом тараксерола, фриделином и фриделинолом, преобладает α -амирин.

Несмотря на высокую долю цианобактерий в общей биомассе БМ, концентрация в нем продуцированных бактериями ПЦТ мала (0.3 мкг/г). Невелико содержание диплоптена и других гопаненов, не содержащих функциональных групп. Не обнаружены 2-метилзамещенные гопанониды, присутствие которых предложено и использу-

ется в качестве биомаркеров цианобактерий в древних бассейнах седиментации (Brocks, Summons, 2003; Peters et al., 2005). Их отсутствие в БМ оз. Доронинское, может быть, связано с отличием цианобактерий, слагающих этот БМ, от других исследованных ранее разновидностей. Преобладание среди бактериальных ПЦТ тетрагиманола указывает на возможное присутствие в БМ оз. Доронинское продуцирующих его бактериоидных инфузорий (Harvey, McManus, 1991), или развития азотфиксирующих микроорганизмов (Banta et al., 2015).

Содержание в БМ ПЦТ, продуцированных цветковыми растениями, больше (1.2 мкг/г), чем бактериальных. Их источником могут служить попадающие в водоем фрагменты прибрежных растений. В частности, сообщалось (Czor et al., 2013) о наличии лупеола в осоке и камыше, представители которых присутствуют в растительном сообществе прибрежной зоны Доронинского озера.

Ароматические углеводороды (УВ), представленные моно-, би-, три- и тетрациклическими соединениями, присутствуют в БМ в концентрациях, не превышающих 0.28 мкг/г. Преобладают фенантрены, фенилалканы — так называемые линейные алкилбензолы (ЛАБ) с алкильным заместителем, разветвленным по α -связи к бензольному кольцу — возможные продукты деградации моющих поверхностно-активных веществ (Oberteganhouser, Pontolillo, 2008), а также частично восстановленные биарены, представленные 1,2-дигидро-1,1,6-триметилнафталином и 1,2,3,4-тетрагидро-1,1,6-триметилнафталином. В составе гетероциклических соединений обнаружены изомеры алкилтиофенов C_{20} , следовое количество дибензофурана и его метилзамещенных гомологов. Идентифицированы α -токоферол (витамин Е) и продукт распада каротиноидов — дигидроактинидиол, присутствующий в цианобактериях и микроводорослях, а также в высших растениях (Hamid et al., 2017; Ramel et al., 2012) и образующийся, в частности, в результате окисления β -каротина при воздействии на растения сильным световым стрессом (Ramel et al., 2012; Shumbea et al., 2014).

Таким образом, сообщество организмов БМ оз. Доронинское характеризуется высоким содержанием 8-гептадецена, *n*-алканов C_{17} и C_{15} , и брассикастерола, отвечающим микроводорослям и цианобактериям, холестерина, характерного для животных клеток, и тетрагиманола, вероятно, продуцированного бактериоидными инфузориями. Присутствует незначительное количество ПЦТ, входящих в состав цветковых растений. Состав КОС неспецифичен и отвечает многим растительным и бактериальным формам, а ароматические УВ имеют, скорее всего, антропогенный генезис.

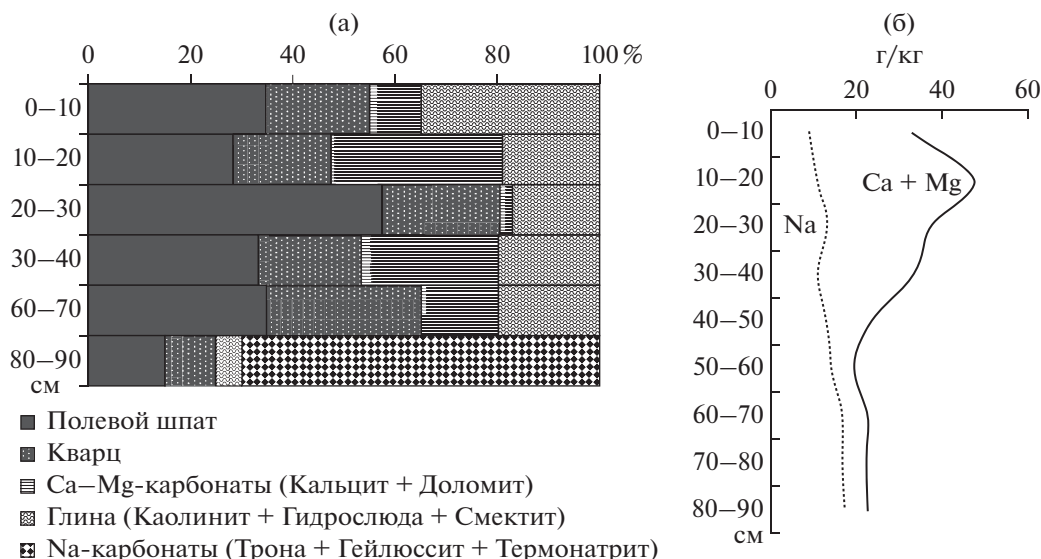


Рис. 3. Содержание основных минералов (а), Са + Mg и Na (б) по разрезу керна донных осадков оз. Доронинское.

Для оценки вклада того или иного источника в органический материал ДО водоемов традиционно используют коэффициенты, рассчитываемые по составу *n*-алканов (CPI , TAR , P_{aq}). Величина $P_{aq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$ (Ficken et al., 2000; Lopez-Dias et al., 2013) отражает участие в формировании органического вещества макрофитов в сравнении с наземными травами и кустарничками, $TAR = (C_{31} + C_{29} + C_{27}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ (Silliman et al., 1996; Ortiz et al., 2013) – отношение наземных растений к водорослям, а относительное содержание *n*-алканов C_{27} , C_{29} , C_{31} – вклад древесных, кустарничковых и травянистых разновидностей, $(C_{15} + C_{17})$ – микроводорослей, $(C_{23} + C_{25})$ – макрофитов, $(C_{27} + C_{29} + C_{31})$ – наземных растений. Коэффициент нечетности (CPI) характеризует преобладание в ОБ *n*-алканов с нечетным (>1), или четным (<1) числом атомов углерода в молекуле. Величина отношения пристана к фитану (P/F) характеризует окислительно-восстановительные условия диагенеза ОБ: меньше 1.5 – восстановительные, больше 2 – окислительные (Peters et al., 2005).

Чтобы учесть возможное участие сообщества организмов БМ в формировании состава органического вещества ДО оз. Доронинское были рассчитаны все эти коэффициенты. Значение TAR для БМ оз. Доронинское мало (0.11), что отражает очень низкий вклад наземных растений. Доля макрофитов по отношению к наземным кустарничкам и травам (P_{aq}) также невелика (0.36). Резко преобладают низкомолекулярные ($C_{14}–C_{20}$) гомологи *n*-алканов, характеризующиеся очень высоким значением CPI (14.0), для высокомолекулярных *n*-алканов ($C_{26}–C_{32}$) величина CPI ни-

же (2.5), среди них преобладает гомолог C_{27} . Доля микроводорослей ($C_{15} + C_{17}$) в формировании состава экстрагируемых компонентов БМ составляет 71 отн. %, макрофитов ($C_{23} + C_{25}$) – 2.8 отн. %, наземных растений ($C_{27} + C_{29} + C_{31}$) – 7.6 отн. %.

Характеристика разреза донных отложений оз. Доронинское

Исследованный разрез ДО оз. Доронинское представлен глинами преимущественно каолинит-гидролюдистого состава с примесью смектита, кварца, полевого шпата (в основном альбита) и Са–Mg–Na-карбонатов, доля которых в осадочном разрезе непостоянна (рис. 3а). В нижней части разреза доминируют Na-карбонаты (трона $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ + сода $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ + гейлюссит $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$), в то время как магниевые кальциты ($CaCO_3 + CaCO_3 \cdot MgCO_3$) присутствуют в следовых количествах. Относительно высокое содержание последних отмечается в слое 10–20 см. По всему разрезу ДО сохраняются щелочные условия и резко восстановительная среда (табл. 1).

В кислоторастворимой части ДО содержание Са и Mg с глубиной снижается, количество Na – растёт. Неравномерное распределение содержания основных макрокомпонентов в осадке обусловлено формированием различного состава карбонатов при изменении гидрогеохимических параметров среды (Шварцев, Ван, 2006; Гаськова, др., 2011). Выполненная нами оценка минеральных равновесий по данным анализов химического состава озерной воды за последние 10 лет (по программе HG32 (Букаты, 1997)) показала,

Таблица 1. Физико-химические параметры и распределение в ДО оз. Доронинское отдельных химических элементов и липидных компонентов

Параметры	Глубина отбора осадка от поверхности дна озера, см								
	0–10	10–20	20–30	30–40	40–50	50–60	60–70	70–80	80–90
$S_{\text{карб.}}, \%$	8.46	8.46	8.46	9.21	9.28	9.35	9.43	9.53	9.63
Eh, мВ	–515	–420	–420	–409	–417	–414	–410	–410	–410
pH	9.89	9.50	9.48	9.30	9.53	9.60	9.60	9.60	9.60
Na, г/кг	9.20	11.0	13.3	11.1	13.2	14.3	17.0	17.0	17.4
Mg, г/кг	10.0	15.3	12.3	10.4	10.0	6.5	6.4	6.0	6.0
Ca, г/кг	23.3	32.1	25.0	23.2	13.4	13.2	16.4	16.5	17.0
^{238}U , мкг/кг	2.26	2.58	4.40	2.80	2.80	1.35	1.12	1.80	1.80
$S_{\text{орг.}}, \%$	6.8	5.2	4.74	4.97	4.90	4.92	4.89	4.84	4.84
$N_{\text{общ.}}, \%$	0.53	0.50	0.49	0.75	0.75	0.75	0.75	0.73	0.78
$S_{\text{орг.}}/N_{\text{общ.}}$	12.83	10.4	9.67	6.63	6.5	6.6	6.5	6.6	6.21
Липиды, %	1.31	2.1	4.02	1.14	0.58	1.69	0.65	0.52	0.36

что максимальное насыщение Na-карбонатами отмечается на фоне роста минерализации воды. Напротив, в опресненной воде формируются преимущественно магнезиальные кальциты (Борзенко, 2014). Очевидно, что разбавление озерной воды сказалось на гидрохимическом состоянии озера и, как следствие, на минералообразовании в нем. При этом низкие концентрации Ca и Mg и высокие Na (табл. 1) тяготеют к фазам минимального уровня воды в озере и относительно высокой солености его вод, в противоположном случае — к максимальному уровню и низкой солености.

По геохимическим показателям ДО можно отнести к биогенным карбонатным осадкам ($S_{\text{карб.}} = 8.46–9.63\%$). Но относительно неравномерное, снижающееся вверх по разрезу отложений, распределение содержаний $S_{\text{карб.}}$ свидетельствует о неустойчивости гидрогеохимического режима озера за последние два столетия, довольно явном изменении его после отложения слоя 30–40 см, когда в осадке заметно снизилась роль Ca–Mg-карбонатов и содержание $N_{\text{общ.}}$ значение отношения $S_{\text{орг.}}/N_{\text{общ.}}$ увеличилось. Незначительная варибельность в распределении по колонке содержаний гумуса свидетельствует о равномерной степени преобразования ОВ. Содержание липидов в верхних 60 см ДО меняется неравномерно, в нижней части снижается с увеличением глубины захоронения.

Суммарное содержание идентифицированных органических соединений в ДО озера изменяется от 5.0 до 61.3 мкг/г с максимальной концентрацией на поверхности ДО и резким снижением, начиная с глубины 10 см, всплеском на глубине 40–50 см и минимальной концентрацией в нижней (80–90 см) части керна (табл. 2).

Самой представительной группой соединений в ДО являются *n*-алканы, концентрация которых вниз по разрезу снижается неравномерно от 23.9 до 1.1 мкг/г, соответствуя направленности изменения общего содержания липидов ($R^2 = 0.86$). По всему разрезу присутствуют изопреноидные алканы пристан *i*-C₁₉ (П) и фитан *i*-C₂₀ (Ф) с преобладанием последнего (табл. 3). В образцах большей части интервалов разреза их доля в составе алканов меняется от 1.3 до 8.0%, резко возрастающая до 21% в интервале 20–30 см. Значение отношения П/Ф варьирует от 0.9 до 0.1, что отвечает восстановительным и резко восстановительным условиям при деградации фитольной цепи хлорофилла. Максимальная доля пристана приходится на обогащенные алканами поверхностные осадки, в которых величина П/Ф составляет 0.9, ниже она резко падает. Это согласуется, с одной стороны, с восстановительными условиями в осадочной толще, но с другой — находится в некотором противоречии с минимальной величиной окислительно-восстановительного потенциала в поверхностном слое осадка. Такое расхождение может быть связано с двойкой природой пристана на границе вода-осадок: 1) вкладом продуктов жизнедеятельности зоопланктона, характеризующихся доминирующей ролью пристана в составе УВ (Hunt J.M., 1996), и 2) восстановлением фитила у захороняющихся в осадке бактериальных и растительных хлорофиллов.

В молекулярно-массовом распределении *n*-алканов (рис. 4) в верхнем слое ДО преобладает гомолог C₁₆, основной компонент смеси гетеротрофных аммонифицирующих микроорганизмов (Svarovskaya et al., 2017). Ниже по разрезу в составе *n*-алканов резко возрастает относительная доля гомологов C₂₅–C₃₁, отвечающих высшим водным

Таблица 2. Содержание отдельных групп органических соединений в ДО (мкг/г сухого осадка) оз. Доронинское

Соединение	Глубина отбора ДО от поверхности дна, см								
	0–10	10–20	20–30	30–40	40–50	50–60	60–70	70–80	80–90
<i>n</i> -Алканы	23.94	5.58	4.68	5.93	8.08	4.19	2.90	2.23	1.14
Пристан	0.15	0.04	0.19	0.02	0.13	0.04	0.02	0.02	0.11
Фитан	0.16	0.30	0.80	0.07	0.52	0.08	0.05	0.08	0.50
Сквален	0.015	0	0	0	0	0	0	0	0.003
МЭ1	4.91	0.38	0.09	0.30	0.69	0.10	0.04	0.99	0.12
МЭ2	0.76	0.02	0	0.01	0.03	0	0	0.60	0.04
МЭ3	0.97	0.06	0	0.02	0.03	0	0	0.56	0.03
<i>n</i> -Алкан-2-оны	0.72	0.24	0.58	0.97	1.13	0.42	0.88	0.08	0.06
<i>n</i> -Альдегиды	0.54	0.07	0.54	0.06	0.37	0.11	0.04	0.05	0.21
<i>n</i> -Алканола	5.62	1.98	1.28	1.49	3.95	1.04	0.65	0.62	0.16
Изопреноидные кетоны	1.66	0.52	0.14	0.49	1.09	0.24	0.09	0.09	0.10
Фитол	0.16	0.08	0.21	0.03	0.19	0.08	0.02	0.15	0.26
ЛАБ	1.08	0.08	0.01	0.26	0.27	0.07	0.03	0.03	0.003
Нафталины	0.17	0.14	0.03	0.08	0.20	0.03	0.01	0.03	0.04
Ди- и тетрагидронафталины	0.28	0.37	0.01	0.11	0.37	0.12	0.07	0.10	0.17
Фенантрены	0.70	0.17	0.29	0.13	0.24	0.02	0.01	0.05	0.07
Ретен	0.04	0.04	0.01	0.01	0.04	0.01	0.002	0.01	0.006
Тетрагидроретен	0.01	0.02	0	0.01	0.01	0.01	0.004	0.01	0.004
Флуорантены и пирены	0.12	0.02	0.003	0.02	0.06	0.01	0.004	0.003	0.005
Перилен	0.08	0.03	0	0.02	0.05	0.01	0.01	0.001	0.005
Тритерпеноиды	2.29	0.57	0.82	0.69	2.03	0.66	0.34	0.45	0.12
Стероиды	19.89	10.48	1.93	4.08	29.73	4.07	0.87	2.55	16.97
Дигидроактинидиолид	1.8	0.83	0.25	0.69	2.14	0.66	0.41	0.31	0.13
Токоферолы	0.28	0.34	0.07	0.14	0.63	0.11	0.04	0.09	0.07
Дибензофураны	0.09	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	0	0	0
Алкилтиофены	1.51	1.0	0.12	0.71	1.27	0.32	0.16	0.34	0.17
Сумма	61.3	22.9	12.0	20.7	52.5	12.8	6.6	7.3	5.0

и наземным растениям (Pancost et al., 2002), а в низкомолекулярной части преобладает гомолог C_{17} , характерный для микроводорослей и цианобактерий (Lea-Smith et al., 2015; Sorigué et al., 2016) и доминирующий в БМ этого озера.

Следует отметить, что ни в одном из исследованных образцов ДО не обнаружен 8-гептадецен – алкен, присутствующий в высокой концентрации в БМ. Это может быть следствием гидрирования связи алкена с образованием алкана n - C_{17} в резко восстановительной среде осадка.

В более глубоко захороненных осадках чередуются слои с преобладанием той или иной доли n -алканов, соответствующих отдельным группам биопродуктов (табл. 3). Значение СРІ в области C_{14} – C_{20} больше единицы отвечает вкладу в ОВ осадков микроводорослей и цианобактерий, ве-

личины меньше единицы (доминирование C_{16}) – гетеротрофных микроорганизмов. Судя по высокому значению величины TAR, на большинстве участков разреза среди источников ОВ большую роль играли высшие наземные растения по сравнению с водорослевым материалом и биомассой бактерий. Сопоставимые количества n -алканов из этих источников фиксируются в поверхностном слое ДО и на глубине от 30 до 50 см. Вклад в формирование состава ОВ доли макрофитов по сравнению с кустарничками и травами (P_{aq}) по разрезу практически не меняется.

Соотношение относительного содержания гомологов C_{27} , C_{29} и C_{31} демонстрирует преобладающее участие древесных растений (C_{27}) в составе участвовавших в формировании ОВ наземных разновидностей.

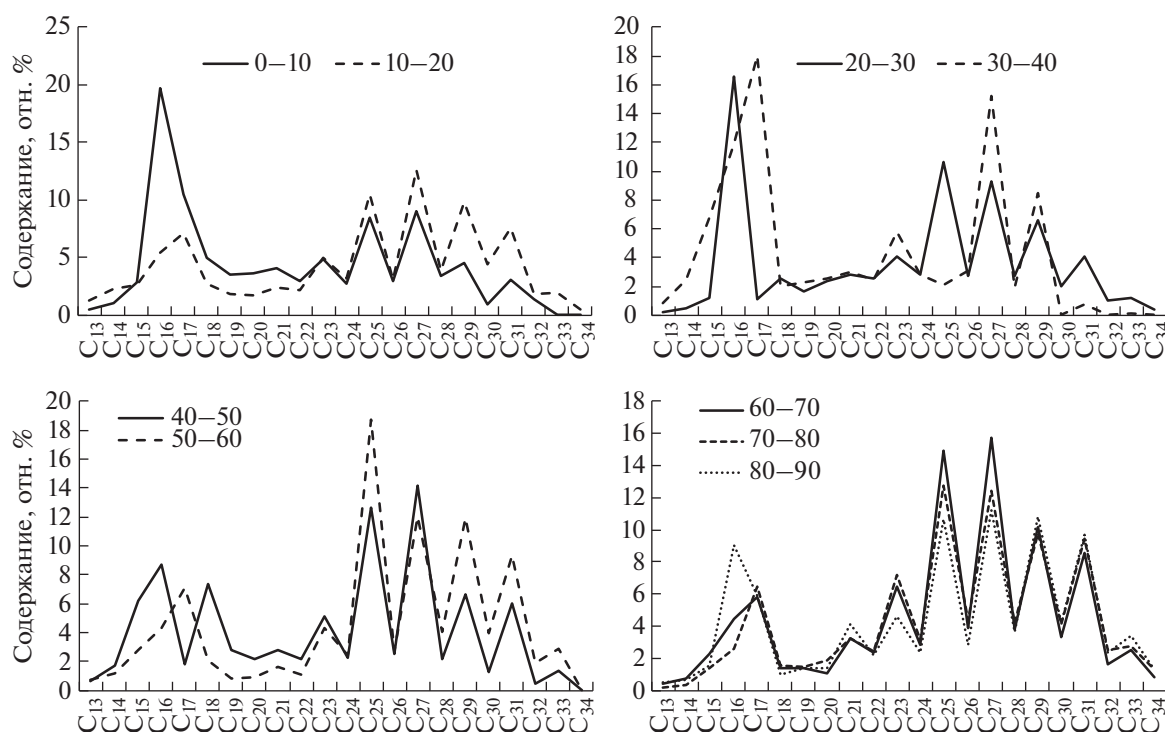


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в слоях донных отложений оз. Доронинское.

В составе ациклических КОС в ДО озера Доронинское идентифицированы МЭ насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, *n*-алкан-2-оны, *n*-альдегиды и *n*-алканолы (табл. 2).

n-Алканолы включают преимущественно четные гомологи ряда C_{16} – C_{28} , преобладают структу-

ры C_{22} – C_{26} , указывающие на смешанный источник ОВ осадков (Ficken et al., 1998; Meyers, 2003).

Состав *n*-алкан-2-онов включает гомологи ряда C_{21} – C_{31} . В интервале глубин 20–70 см доминирует C_{31} , на границе вода-осадок – C_{25} , а в основании керна в сопоставимых количествах присут-

Таблица 3. Некоторые параметры состава стеролов, *изо*- и *n*-алканов в ДО оз. Доронинское

Параметры	БМ	Глубина отбора ДО от поверхности дна, см								
		0–10	10–20	20–30	30–40	40–50	50–60	60–70	70–80	80–90
П/Ф	Отс.	0.9	0.1	0.2	0.3	0.2	0.5	0.33	0.3	0.2
CPI (C_{14} – C_{20}) ¹	14.0	0.7	2.2	0.4	3.3	3.7	2.9	2.9	4.11	1.7
CPI (C_{26} – C_{32}) ²	2.5	2.5	2.8	3.3	8.6	5.4	3.2	3.5	2.7	3.0
($C_{15} + C_{17}$), отн. %	71.0	13.1	10.5	2.9	21.3	23.8	10.2	8.37	8.30	7.4
($C_{23} + C_{25}$), отн. %	2.8	13.0	16.5	18.6	21.5	17.0	23.8	22.01	21.2	16.8
($C_{27} + C_{29} + C_{31}$), отн. %	7.6	16.3	32.2	25.4	26.7	25.6	34.3	35.59	33.6	34.5
C_{27} , отн. %	2.7	9.4	12.6	9.3	12.9	12.4	12.0	15.74	12.4	11.2
C_{29} , отн. %	2.6	4.7	9.9	6.6	7.2	5.8	12.0	10.16	9.8	10.8
C_{31} , отн. %	2.3	3.1	7.6	4.0	6.2	5.3	9.3	8.60	9.4	9.7
TAR	0.1	1.0	2.6	5.0	1.2	1.0	3.1	3.6	3.4	3.6
P_{aq}	0.4	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.4
Стигмастерол/ситостерол	0.6	2.5	3.1	3.0	2.2	1.3	3.0	3.6	4.2	4.2

Примечание. ¹CPI (C_{14} – C_{20}) = $2 \times ((C_{15} + C_{17} + C_{19}) / (C_{14} + C_{16} + C_{18}) + (C_{16} + C_{18} + C_{20}))$; ²CPI (C_{26} – C_{32}) = $2 \times ((C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (C_{28} + C_{30} + C_{32}))$.

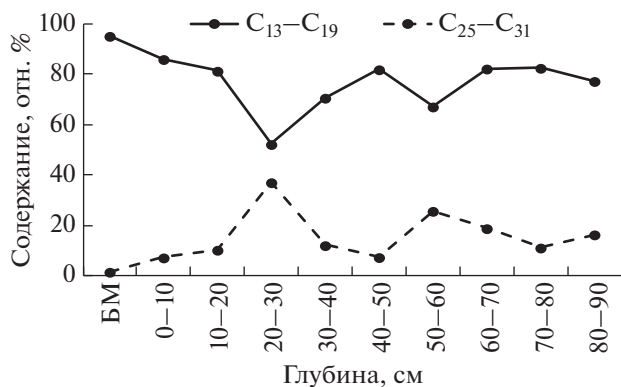


Рис. 5. Доля низко- и высокомолекулярных метиловых эфиров *n*-жирных кислот в осадках и БМ оз. Дорнинское.

ствуют нечетные гомологи C_{25} – C_{31} . По одной из гипотез источником *n*-алкан-2-онов в отложениях может являться микробиологическое окисление *n*-алканов и *n*-алкановых кислот с последующим декарбоксилированием последних (Volkman et al., 1983). Однако сопоставление характера распределения *n*-алкан-2-онов с составом *n*-алканов и эфиров кислот в ДО свидетельствует об отсутствии связи между этими группами соединений. В биомассе многих растений были обнаружены *n*-алкан-2-оны ряда C_{23} – C_{31} с преобладанием нечетных гомологов, но максимум их распределения в растениях одного и того же вида по данным разных авторов не совпадает (Ortiz, 2016). Это затрудняет соотнесение состава *n*-алкан-2-онов с определенным биологическим источником. Можно лишь заключить, что они не были продуцированы цианобактериями и микроводорослями, поскольку резко отличаются от набора *n*-алкан-2-онов в БМ. Состав *n*-альдегидов, наоборот, по всему исследованному осадочному разрезу близок к зафиксированному в БМ.

Среди МЭ насыщенных жирных кислот n - C_{12} – C_{30} в ДО, как и в БМ, существенно преобладает эфир пальмитиновой кислоты, наличие которого характерно для очень широкого круга растений и микроорганизмов. Имеется также субмаксимум, приходящийся на нечетные гомологи кислот n - C_{22} – C_{26} , часть из которых (C_{24} – C_{30}) являются основными компонентами воска листьев, цветов и пыльцы наземных растений. Их доля в составе *n*-кислот осадков невысока (рис. 5) и меняется по разрезу обратно содержанию МЭ C_{12} – C_{18} кислот, характерных для водорослей и бактерий (Cranwell et al., 1987).

В большей части исследованных образцов ДО зафиксированы МЭ *n*-жирных кислот C_{16} и C_{18} с одной двойной связью, присущие микроводорослям и бактериям, а также МЭ разветвленных насыщенных кислот, продуцируемые бактериями и

симбиотическими организмами (Gutiérrez et al., 2012; Sahu et al., 2012; Karan, Erenler, 2018; Dobbs, Guckert, 1988). Они отсутствуют только в интервале 20–30 см и на глубине от 50 до 70 см, а в максимальном количестве содержатся в БМ, верхнем (0–10 см) слое ДО и на глубине 70–80 см, для которой наблюдается повышенное содержание эфиров всех групп кислот.

Ациклические кислородсодержащие изопrenoиды представлены в ДО, как и в БМ, 6,10-диметилундекан-2-оном и 6,10,14-триметилпентадекан-2-оном — продуктами воздействия на фитол денитрифицирующих бактерий (Rontani, 1999) с максимальным содержанием на глубинах 0–10 и 40–50 см.

Таким образом, в качественно однотипном составе ациклических соединений, присутствующих в исследованном нами разрезе ДО оз. Дорнинское, наблюдаются существенные вариации содержания их основных представителей. Это свидетельствует о меняющемся вкладе отдельных групп живых организмов, поставлявших в осадок ОБ, среди которых на большей части участков разреза доминирующую роль играли наземные растения. Их вклад в формирование ОБ ДО падает только в интервалах 30–40 и 40–50 см, когда возрастает доля липидов микроводорослей.

Содержание в ДО исследованного озера ароматических УВ, представленных моно-, би-, три- и тетра- и пентациклическими структурами, имеет тенденцию к снижению вниз по разрезу (табл. 2). В большинстве образцов ДО среди ароматических соединений преобладают нафтеноароматические ди- и тетрагидротриметилнафталины — 1,2-дигидро-1,1,6-триметилнафталин и 1,2,3,4-тетрагидро-1,1,6-триметилнафталин, генетически связанные с каротиноидами (Martano et al., 2011). В отличие от БМ, в ДО присутствует перилен, являющийся показателем вклада в осадки наземного органического материала, в частности, почвенных грибов (Zhanga et al., 2014). Получены подтверждения гипотезы о связи перилена с активным развитием дереворазрушающих грибов (Grice et al., 2009; Marynowski et al., 2013).

Моноарены по всему разрезу состоят из ЛАБ, происхождение которых связывают обычно с продуктами деградации моющих поверхностно-активных веществ (Oberteganhouser, Pontolillo, 2008). Однако, наличие этих соединений в осадках, отлагавшихся во времена, когда такие моющие средства еще отсутствовали, ставит под сомнение предположение об этом единственном источнике ЛАБ. Возможно в качестве их родоначальников в осадках, отлагавшихся в доиндустриальный период, следует рассматривать моноароматические структурные звенья лигнина, трансформировавшегося под воздействием грибов-базидиомицетов. О допустимости такого предположения свидетельствует

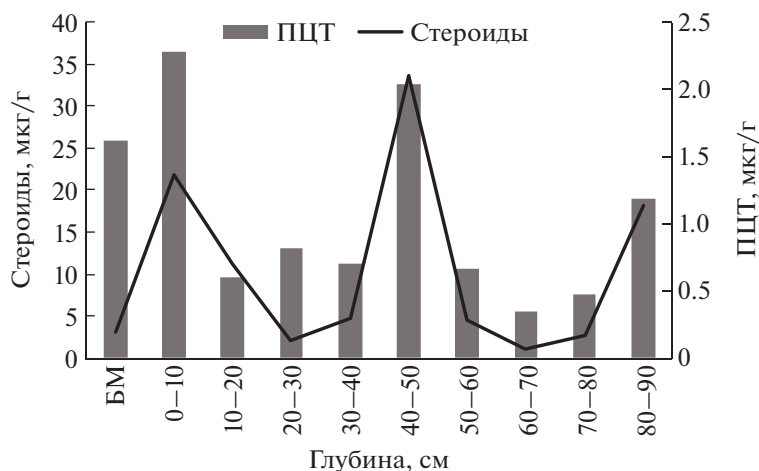


Рис. 6. Распределение стероидов и ПЦТ в разрезе донных отложений оз. Доронинское.

наблюдаемая прямая связь содержания ЛАБ в ДО с периленом ($R^2 = 0.86$).

Гетероциклические соединения в ДО и БМ представлены метилированным фенолом α -токоферолом (витамин Е), лактоном дигидроактинидиолидом, а также дибензофуранами и тиофенами (табл. 2). Содержание алкилтиофенов и токоферола меняется по разрезу ДО неравномерно, дибензофуранов — снижается с глубиной. Дигидроактинидиолид, присутствующий в высших растениях, например, цветковых, а также в цианобактериях и микроводорослях (Hamid et al., 2017; Ramel et al., 2012), образуется в результате окисления β -каротина при воздействии на растения сильного светового стресса (Ramel et al., 2012; Shumbea et al., 2014). В повышенной концентрации он присутствует в верхнем слое ДО и на глубине 40–50 см.

Среди попадающих в осадок циклических органических соединений выделяются стероиды и ПЦТ, наличие отдельных представителей которых более детально показывает вклад определенных разновидностей биологических продуцентов в формирование состава ОВ и часто также отражает экологические условия их существования. По всему исследованному разрезу преобладают стероиды (табл. 2, рис. 6). Их концентрация на порядок превышает содержание ПЦТ. Но изменение содержания стероидов и ПЦТ по разрезу, за исключением интервала 20–30 см, имеет однонаправленный характер.

В исследованных ДО, как и в БМ, ПЦТ представлены двумя генетически различными сериями, продуцированными бактериями и цветковыми растениями.

В верхней части ДО (0–10 см) в составе ПЦТ, по сравнению с БМ, резко возросло содержание гопаноидов (рис. 7), дополнительным источником которых, судя по составу *n*-алканов, могли

служить аммонифицирующие микроорганизмы. Снизилась доля ПЦТ, присутствующих в цветковых растениях. В частности, не обнаружены зафиксированные в БМ ПЦТ фриедоолеанового строения. В остальном набор отдельных ПЦТ аналогичен присутствующим в БМ. Среди ПЦТ, продуцированных цветковыми растениями, как и в БМ, преобладает α -амирин, в составе бактериальных — тетрагиманол.

Ниже по разрезу (10–20 см) доля гопаноидов в составе ПЦТ продолжает расти. Среди них появляется 22,29,30-трисноргопан-21-он, продуцируемый метанотрофными бактериями (Smit et al., 2019), в максимальном количестве содержится кетозамещенный гопан-3-он. Этот набор гопаноидов фиксируется до глубины 40 см, затем в интервале 40–50 см на фоне некоторого снижения доли гопаноидов исчезает 22,29,30-трисноргопан-21-он, а доминирующую роль вновь приобретает тетрагиманол, сменяющийся на ацетат диплоптерола в слое 50–60 см, гопан-3-он — в интервалах 60–70 и 70–80 см и снова тетрагиманол в основании керна. 22,29,30-Трисноргопан-21-он в нижней части разреза ДО присутствует только на глубине 70–80 см. Полученные данные о составе гопаноидов свидетельствуют об изменчивости условий, существовавших в бассейне оз. Доронинское в процессе накопления ДО, обусловивших преимущественное развитие отдельных разновидностей микроорганизмов.

Вариации в составе ПЦТ, продуцированных цветковыми растениями, затрагивают интервал 40–50 см, где в осадках, наряду с производными олеанана, урсана и лупана, присутствующими в верхней части ДО, зафиксирован один из представителей фриделановой серии (фридеоолеанан-3-он), встречающийся не только в высших растениях, но также в бурых водорослях и лишайниках (Chandler, Hooper, 1979). В некоторых ин-

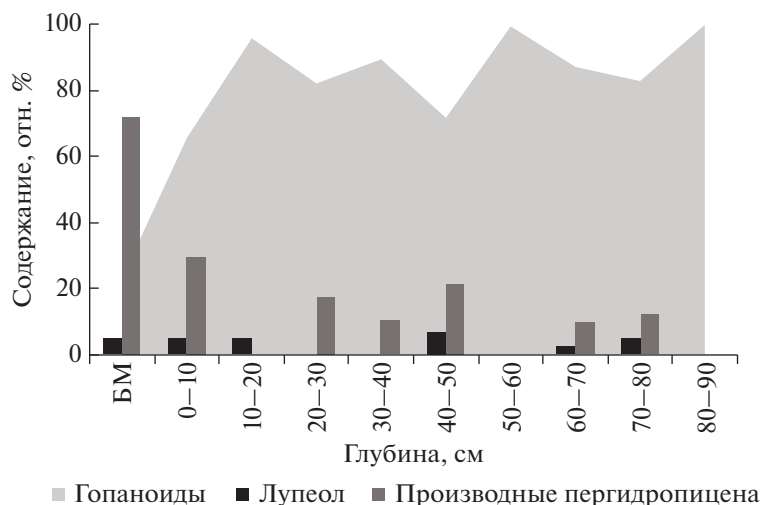


Рис. 7. Изменение относительного содержания отдельных групп ПЦТ по разрезу донных отложений оз. Доронинское.

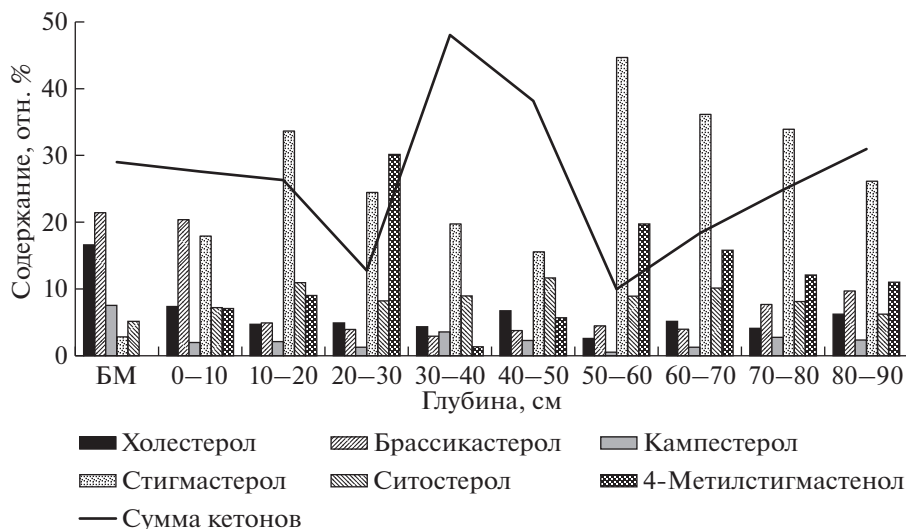


Рис. 8. Относительное содержание основных стеролов и суммы кетонов в составе стероидов донных осадков и бактериального мата озера Доронинское.

тервалах отсутствует лупеол, в других — соединения со скелетом пергидропицена (рис. 7), а в интервалах 50–60 и 80–90 см ПЦТ, присущие цветковым растениям, не обнаружены. Такие аномалии в составе ПЦТ указывают на непостоянство в наборе биопродуцентов, поставлявших в осадок органический материал в различные отрезки времени.

Более детальные сведения об условиях существования основных биопродуцентов ОВ, захоронившегося в осадках, несет в себе состав *стероидов*.

Вверх по разрезу от подошвы исследованной серии ДО оз. Доронинское до глубины 50 см на фоне увеличения содержания в ДО липидных компонентов (табл. 2) и снижения общей кон-

центрации стероидов (табл. 3) уменьшается доля стероидных кетонов (рис. 8). Параллельно снижается относительное содержание брассикастерола, присущего цианобактериям, диатомовым и криптофитовым водорослям, а также продуктам жизнедеятельности беспозвоночных гидробионтов (Gladu et al., 1990), и холестерина, продуцируемого преимущественно зоопланктоном. До глубины 60 см снижается, а затем в интервале 50–60 см несколько увеличивается относительное содержание стилмаст-22-ен-3-ола — основного стерола некоторых амёб (Long, Сое, 1974). Вверх по нижней части колонки ДО в составе стероидов нарастает относительное содержание стилмастерола и ситостерола, характерных для многих наземных

Таблица 4. Содержание групп стероидов в донных осадках оз. Доронинское, мкг/г

Соединения		Глубина отбора осадка от поверхности дна озера, см								
		0–10	10–20	20–30	30–40	40–50	50–60	60–70	70–80	80–90
Производные холестана, мкг/г	Спирты	0.65	2.44	0.59	0.11	0.29	3.08	0.14	0.06	0.13
	Кетоны	0.20	1.33	0.16	0	0.31	3.23	0.04	0.02	0.05
	4-Метил-замещенные	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0
Производные 24-метилхолестана	Спирты	0.99	4.74	0.79	0.11	0.40	2.77	0.20	0.04	0.27
	Кетоны	0.29	0.75	0.13	0	0.20	0.98	0	0.01	0.04
	4-Метил-замещенные	0	0	0.21	0.07	0	0.07	0.11	0.03	0.19
Производные 24-этилхолестана	Спирты	0.35	5.81	5.12	0.76	1.38	10.37	2.35	0.43	1.10
	Кетоны	0.34	3.31	2.40	0.20	1.45	7.30	0.52	0.14	0.39
	4-Метил-замещенные	0	1.48	1.08	0.66	0.05	2.11	0.85	0.15	0.35
Содержание группы, %	C ₂₇ *	30	19	7	6	15	21	4	8	7
	C ₂₈ *	46	28	11	9	14	14	7	10	20
	C ₂₉ *	24	53	82	85	71	66	89	82	73

* Включает 4-метилзамещенные.

растений, и 4-метил-стигмат-22-ен-3-ола — промежуточного соединения в биосинтезе основных стеролов растений и животных (Darnet, Schaller, 2019) и распространенного также в микроводорослях (Volkman et al., 1983; Luo et al., 2015). Растет относительное содержание спинастерона (стигмат-7,22-диен-3-она), обнаруженного в сушенице топяной (Sharopova et al., 2019) и в одном из представителей наземных травянистых растений семейства сложноцветных (Nazaruk, 2006). То есть в нижних сорока сантиметрах ДО с течением времени снижался вклад в ОВ водных и увеличивался — наземных организмов. В составе стероидных кетонов на глубине 80–90 и 70–80 см преобладает стигмат-22-ен-3-он, в интервале 60–70 см — β-стигмастан-3-он, а на глубине 50–60 см вновь доминирует стигмат-22-ен-3-он.

В интервале 40–50 см общее содержание липидов снижается, концентрация всех идентифицированных биомолекул и, в частности, стероидов резко возрастает, а доля в них стигмастерола и 4-метил-стигмат-22-ен-3-ола падает (рис. 8). В составе стероидов увеличивается относительное содержание кетозамещенных соединений и ситостерола. Выше, чем в подстилающих отложениях, доля производных холестана (табл. 4), что может быть связано с более благоприятными условиями для развития в бассейне зоопланктона при отложении этого слоя. Отличительной особенностью набора стероидов на этой глубине является наличие незначительного количества шоттенола (стигмат-7-ен-3-ола), идентифицированного в зеленых микроводорослях (Atwood et al., 2014), мелколепестнике едкой (Nazaruk, 2006), в семенах и масле африканских и других южных растений (Kharrassi et al., 2014; Shinbo et al., 2006). В

осадках появляются стигмат-5,7,22-триен-3-ол (корбистерол), зафиксированный в составе стеролов грибов (Weete, 1980), фунгистерол (эргост-7-ен-3-ол) и эргостерол (эргоста-5,7,22-триен-3-ол), наличие которых обычно связывают с амебами и плесневыми грибами (Smith, Korn, 1968; Weete, 1980; Gutarowska et al., 2015), а также 24-метиленциклоартанол, присутствующий в растениях семейства молочайных (Букреева и др., 2011; Tereza et al., 1987), в железнице (Fraga et al., 2009) и в ряде тропических растений и спонгистерол — стерол, присутствующий в морских губках (Blunt et al., 2007). В составе кетонов преобладают β-стигмастан-3-он и стигмат-22-ен-3-он (10.1 и 9.9% от суммы стероидов). В целом, состав стероидов свидетельствует об изменении набора основных источников ОВ.

На глубине 30–40 см состав биомолекул меняется незначительно. Немного возрастает доля стигмастерола. Количество стероидов с кетогруппой продолжает расти, а 4-метил-стигмат-22-ен-3-ола — снижаться. Незначительно снижается также относительное содержание шоттенола, фунгистерола, эргостерола и производных холестана. Исчезает корбистерол. В составе кетонов резко преобладают β-стигмастан-3-он и стигмат-22-ен-3-он (15.9 и 15.8% от суммы стероидов).

Последующий слой ДО на глубине 20–30 см по набору и содержанию отдельных представителей стероидов заметно отличается от нижележащих. Исчезли спонгистерол, шоттенол, фунгистерол и эргостерол. Упала концентрация кетонов, содержание которых на этом участке разреза ДО в 7 раз меньше спиртов. Резко возросло относительное содержание 4-метил-стигмат-22-ен-3-ола и не

так существенно — стигмастерола, а среди кетон — спинастерона.

По мере дальнейшего накопления ДО в интервале 10–20 см вновь появился спонгестерол, значительно возросла доля стигмастерола (33% от суммы стероидов), снизилась — 4-метилзамещенных структур, увеличилось содержание кетон — преобладанием β -стигмастан-3-она.

В верхней части (0–10 см) ДО озера продолжило снижаться относительное содержание 4-метилзамещенных стероидов, понизилась доля стигмастерола, резко возросла — брассикастерола. Увеличилось содержание холестерола и других производных холестерана. Состав стероидов приблизился к БМ, за исключением более высокого содержания производных 24-этилхолестана и наличия 4-метилзамещенных стероидов, спинастерона и стигмаст-22-ен-3-ола, отсутствующих в БМ.

Можно заключить, что верхняя часть разреза (0–50 см) ДО оз. Доронинское характеризуется значительным разнообразием в наборе биопродуктов ОВ и его вариабельностью во времени по мере осадконакопления.

Вклад отдельных биопродуктов в формирование состава ОВ, попадающего в осадок, определяется условиями, связанными с влиянием абиотических факторов — благоприятными, или вредными для развития того или иного вида организмов и биосинтеза в нем определенного набора молекул. Эти условия, меняясь во времени, обуславливают изменения в составе ОВ в ДО озера. Поэтому по составу биомолекул в ДО можно судить не только об источнике ОВ, но и об экологической обстановке в регионе в момент отложения осадка.

Увеличение относительного содержания стигмастерола, называемого “стресс-стеролом”, часто обусловлено его образованием в растениях из ситостерола при пониженных температурах (Renkova et al., 2019), а также под воздействием патогенных бактерий (Griebel, Zeier, 2010). В работе (Aboobucker, Suza, 2019) проанализировано влияние нескольких абиотических факторов на образование в растениях стигмастерола из ситостерола. Показано, что наличие NaCl в среде обитания стимулирует трансформацию, приводящую к увеличению отношения стигмастерол/ситостерол (Magdy et al., 1994; Hassanein et al., 2012), а поставка в среду Ca^{2+} уменьшает эффект такого воздействия (Shabala et al., 2003). Слабая освещенность территории, наоборот, способствует снижению уровня стигмастерола и накоплению в растениях ситостерола (Izzo, Navari-Izzo, 1981).

Вариации солёности при изменении уровня воды в озере могут влиять на развитие прибрежно-водных растений и, как следствие, на соотношение синтезируемых ими стеролов. Так, в камыше, растущем в пресноводном озере, в составе стеролов из пары стигмастерол и ситостерол за-

фиксирован только последний (Серебренникова и др., 2014), а в солоноватой обстановке в камыше присутствуют оба представителя этих C_{29} стеролов (Czop et al., 2013).

Вверх по разрезу ДО озера Доронинское на фоне незначительного снижения содержания ионов натрия и кальция в интервале от 90 до 40 см (табл. 1) наблюдается отчетливое уменьшение величины отношения стигмастерола к ситостеролу (табл. 3). Но, маловероятно, что слабое уменьшение солёности могло привести к резкому торможению процесса десатурации положения 22 молекулы ситостерола и явилось основной причиной уменьшения величины отношения стигмастерол/ситостерол. Возможное снижение освещенности территории, способствующее накоплению в растениях ситостерола и снижению уровня стигмастерола, не согласуется с повышенной концентрацией в слое 40–50 см дигидроактинидиолида (табл. 2), образующегося из β -каротина при воздействии на растения сильной световой нагрузки (Ramel et al., 2012; Shumbea et al., 2014). Более правдоподобным представляется постепенное потепление климата во время отложения осадка на глубине от 90 до 50 см, способствующее сохранению структуры ситостерола. Последующее похолодание, наряду с возрастанием количества атмосферных осадков, вызвавшее опреснение озера, способствовало интенсификации процесса десатурации положения 22 молекулы ситостерола, связанного с адаптацией растений к более холодным условиям и возможного бактериального инфицирования растений — продуцентов ОВ в холодных влажных условиях. В этих условиях в растениях вновь возросла доля стигмастерола, нашедшая отголосок в его повышенной доле в осадках верхней части разреза.

Отмеченные в слое 40–50 см, отлагавшемся в соответствии со скоростью осадконакопления во второй половине 19-го века, пониженные доли стероидов C_{29} , *n*-алканов C_{27} – C_{31} и МЭ высокомолекулярных *n*-жирных кислот, поставляемых высшими растениями, указывают на истощение наземного поставщика органического материала в осадок к моменту его отложения. О возросшей роли зоопланктона, водорослей и других специфических групп гидробиоса (амеб и водных разновидностей грибов) в формировании состава осадочного ОВ свидетельствует появление в осадке отвечающих им дополнительных видов стеролов, повышенное относительное содержание в составе ОВ на этой глубине стероидов C_{27} и C_{28} , а также *n*-алканов C_{15} и C_{17} . Зафиксированный в этом интервале специфический состав ПЦТ может быть следствием изменения видового состава наземной и водной растительности, а повышенное содержание дигидроактинидиолида и являющегося антиоксидантом α -токоферола — ответом

растений, помогающих им противостоять негативному воздействию окружающей среды. Это, а также аномально низкая величина отношения стигмастерола к ситостеролу указывают на вероятность того, что отложению слоя 40–50 см предшествовали жаркие засушливые условия на территории, прилегающей к озеру, ограничившие развитие наземного источника ОБ. Это согласуется со свидетельством современников о продолжительном периоде сильных засух на территории Забайкалья во второй половине 19-го века (Записки ..., 2016), с данными ВНИИГМИ-МЦД об аномально высоких температурах в районе г. Читы в конце 19-го века (Архив погоды ...), а также с результатами региональной древесно-кольцевой хронологии, показавшей резкое увеличение температуры на территории Забайкалья с середины 19 столетия (Vakhnina et al., 2019).

Входящие в состав растений стеролы в период засухи могли претерпевать трансформацию в 3-кетозамещенные стероиды, изменяющие мембранные свойства клеток, активность транспортера ауксина и, следовательно, рост и развитие растения (Kim et al., 2012), что могло обусловить повышенное содержание стероидных кетонов в этой и вышележащей точках разреза.

С другой стороны, дополнительным фактором, влияющим на состав ОБ, являются процессы, протекающие уже после попадания растительных остатков в осадок. Как было показано для торфяных залежей (Серебренникова и др., 2014), щелочные условия накопления и трансформации ОБ в диагенезе ограничивают образование стероидных кетонов (стенонов и станонов), способствуя сохранению в торфе стеролов. Основываясь на этом наблюдении, повышенная доля кетонов в составе стероидов ДО в сформированных после засухи интервалах 40–50 и 30–40 см, наряду с поступлением генетически измененного наземного растительного материала, может быть следствием снижения щелочности бассейна, возможно, за счет повышенной интенсивности выпадения атмосферных осадков на этом отрезке времени, сменившем засушливый период. Так, в ДО с глубины 30–40 см наблюдается минимальное значение величины рН. В то же время, прямая связь между содержанием кетонов в ДО озера Доронинское и концентрацией насыщенных структур ($R^2 = 0.97$) может указывать на дополнительное образование из стеролов их насыщенных производных с кетонной группой в результате микробного воздействия на органическое вещество в анаэробных условиях ДО (Nishimura, 1982).

В ДО на глубине 20–30 см, соответствующей ориентировочно середине 20-го века, резко повышено содержание урана (табл. 1), что может свидетельствовать об общем повышении в это время радиационного фона в регионе, способно-

го повлиять на химический состав организмов, продуцировавших поступавшие в осадок биомолекулы. Особенностью состава ОБ в этом интервале является низкое общее содержание стероидов, аномально высокая доля в их составе 4-метилзамещенных структур и пониженная – стигмастерола и ситостерола. Эти 4-метилзамещенные стероиды являются промежуточными продуктами в биосинтезе стеролов живых организмов. Их накопление в интервале 20–30 см может быть связано с радиационным воздействием на биопродуценты, обусловившим биохимическое торможение при биосинтезе стеролов (Darnet, Schaller, 2019). Следует также отметить отсутствие в ДО на этой глубине ненасыщенных кислот. Это согласуется с данными (Afify et al., 2013), показавшими, что эффектом воздействия радиации на некоторые наземные растения является снижение содержания основных представителей стеролов и ненасыщенных кислот в составе их липидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

БМ, накапливавшийся в щелочных карбонатных водах озера Доронинское, сложен в основном из нескольких родов цианобактерий, многочисленных нематод, зеленых и диатомовых водорослей. В составе органических соединений БМ доминируют типичные для цианобактерий и других микроводорослей алканы n -C₁₇, n -C₁₅ и 8-гептадецен, в меньшем количестве присутствуют МЭ насыщенных, ненасыщенных и разветвленных жирных кислот, изопреноидные кетоны с преобладанием C₁₈, изопреноидный спирт C₁₈, дигидроактинидиолид и изомеры алкилтиофенов C₂₀. В малой концентрации содержатся ароматические УВ и токоферол. В составе стероидов основным соединением является эргоста-5,22-диен-3-ол, незначительно ниже содержание холест-5-ен-3-ола, еще ниже – эргост-5-ен-3-ола, эргост-22-ен-3-она и β -холестан-3-она. В составе стероидов C₂₉ преобладает стигмаст-5-ен-3-ол. Остальные стероиды присутствуют в малом количестве. В составе ПЦТ идентифицированы характерные для бактерий диплоптен, незначительное количество его изомерных форм, ацетат диплоптерола, гопан-3-он и тетрагиманол с преобладанием последнего, и продуцируемые цветковыми растениями производные олеанана, фриделана, урсана и лупана.

Благодаря восстановительным условиям и преимущественно карбонатному составу ДО озера Доронинское присутствующее в них ОБ состоит в основном из хорошо сохранных соединений, продуцированных главным образом наземными растениями и фитопланктоном с участием аэробных и анаэробных бактерий. Набор бактериальных ПЦТ в ДО идентичен присутствующим в БМ, но отличается по разрезу соотношением

содержания отдельных соединений. Отмечены вариации по разрезу отложений состава ПЦТ цветковых растений, отражающие изменение во времени растительности, продуцировавшей ОВ. Выявлена прямая связь содержания присутствующего в ДО перилена и концентрации обнаруженных в них линейных алкилбензолов.

В вертикальном разрезе ДО проявляются две крупные последовательности изменения содержания отдельных представителей ОВ, обусловленные переменами в экологической обстановке в районе озера. Эти две серии разделены участком, отлагавшимся в период, приходящийся ориентировочно на вторую половину девятнадцатого века, и характеризующимся специфическим, отличающимся от выше- и нижележащих отложений составом и относительным содержанием отдельных биомолекул. До этого периода, в нижней части осадочной колонки на фоне повышенного содержания в составе *n*-алканов нечетных гомологов C_{27} – C_{31} , а в составе МЭ жирных кислот — гомологов C_{25} – C_{31} , характерных для наземных растений, накопление осадков сопровождалось постепенным нарастанием в составе стероидов доли стигмат-5,22-диен-3-ола и стигмат-5-ен-3-ола — основных стеролов наземных растений и снижением доли эргост-5,22-диен-3-ола, преобладающего в микроводорослях, и холест-5-ен-3-ола, характерного для зоопланктона. Одновременно снижалась доля кетозамещенных стероидов и величина отношения стигмастерол/ситостерол. Промежуточный период отличался резким падением содержания в ДО липидных компонентов в целом и, в частности, доли основных представителей стеролов, характерных для наземных растений, возрастанием доли холестерина и 3-кетозамещенных стероидных структур, повышенным содержанием α -токоферола и дигидроактинидиолида, наличием стигмат-5,7,22-триен-3-ола, эргоста-5,7,22-триен-3-ола, стигмат-7-ен-3-ола и эргост-7-ен-3-ола, возрастанием доли характерных для фитопланктона и цианобактерий *n*-алканов C_{15} , C_{17} и МЭ жирных кислот C_{12} – C_{18} , изменением состава ПЦТ цветковых растений, среди которых присутствует фриедоолеанан-3-он. Выше по разрезу в ДО вновь увеличилось отношение стигмастерола к ситостеролу, возросла доля продуцируемых наземными растениями высокомолекулярных гомологов в составе *n*-алканов и МЭ жирных кислот, понизилось содержание стероидов с 3-кетогруппой. В слое ДО, соответствующему середине 20-го века, отмечено повышенное содержание урана, сопровождающееся аномально высокой долей в составе стероидов 4-метил-стигмат-22-ен-3-ола.

Анализ вероятных факторов, приводящих к формированию в ДО того или иного набора органических соединений позволил предложить объ-

яснение последовательности изменения состава ОВ в вертикальном разрезе ДО оз. Доронинское. Постепенное потепление климата в Забайкалье при накоплении нижней части исследованной осадочной серии, способствовавшее сохранению структуры ситостерола в растениях, продуцировавших ОВ, привело к снижению величины отношения стигмастерол/ситостерол. Наступление во второй половине 19-го века на территории, прилегающей к озеру, жаркого засушливого периода ограничило развитие и поступление в водоем наземного источника ОВ. В дальнейшем теплый засушливый период сменился периодом дождей и похолоданием, продолжавшимся с возможными эпизодическими отклонениями, в течение всего 20-го века и обусловившим возрастание в ДО величины отношения стигмастерол/ситостерол на фоне повышенной доли наземных растений в составе продуцентов ОВ. Повышение в середине 20-го века радиационного фона привело к накоплению в ДО 4-метилзамещенных стероидов — промежуточных продуктов биосинтеза стеролов.

Полученные результаты могут быть полезны для мониторинга окружающей среды и экологических реконструкций с использованием кернов озерных карбонатных отложений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7) и ИПРЭК СО РАН (№ FUFР-2021-0006), финансируемых Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Архив погоды по городам СНГ (19 и 20 века). http://thermo.karelia.ru/weather/w_history.php?town=chi&month=6&year=1898.
- Борзенко С.В. (2014) Механизм и гидрогеохимические условия образования гейлюссита в озерах Доронинской группы (Восточное Забайкалье). *Геохимия* (7), 667–672.
- Borzenko S.V. (2014) Mechanism and hydrogeochemical conditions of the gaylussite formation in the Doroninskaya Group lakes, Eastern Transbaikial region. *Geochem. Int.* 52(7), 608–612.
- Борзенко С.В., Замана Л.В., Носкова Е.В. (2015) Метромиксия озера Доронинское (Восточное Забайкалье). *Успехи современного естествознания* 1–3, 420–425.
- Букаты М.Б. (1997) Разработка программного обеспечения в области нефтегазовой гидрогеологии. *Разведка и охрана недр* 2, 37–39.
- Букреева Т.В., Шаварда А.Л., Антимонина О.И., Морозкина С.Н., Гельтман Д.В. (2011) Лупенон, 24-метилениклоартанол и эллаговая кислота в надземной части *Euphorbia aristata* (Euphorbiaceae). *Растительные ресурсы* 47(1), 106–112.
- Гаскова О.Л., Солотчина Э.П., Складорова О.А. (2011) Реконструкция эволюции состава растворов по данным осадочной летописи соленых озер Приольхонья. *Геология и геофизика* 52 (5), 704–711.

- Горленко В.М., Бурюхаев С.П., Матюгина Е.Б., Борзенко С.В., Намсараев З.Б., Брянцева И.А., Болдарева Е.Н., Сорокин Д.Ю., Намсараев Б.Б. (2010) Микробные сообщества стратифицированного содового озера Доронинское (Забайкалье). *Микробиология* **79** (3), 410-421.
- Замана Л.В., Птицын А.Б., Чу Гуосянь, Решетова С.А., Дарьин А.В., Калугин И.А. (2011) Оценка скорости современного осадкообразования в озере Зун-Торей (Восточное Забайкалье) по ^{137}CS . *ДАН* **437**(3), 370-374.
- Записки забайкальских казаков XIX века (2016). *История Сибири: первоисточники*. Выпуск **15**, 214 с.
- Итигилова М.Ц. (2010) Зоопланктон меромиктического озера Доронинское. *Эрдэм шинжилгээний бичиг. МУИС-ийн Уланбатор сургууль технологийн факультет. Улан-Батор* **6**, 57-67.
- Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Меленевский В.Н., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А. (2018) Геохимия диагенеза органогенных осадков на примере малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья. *Геохимия* (4), 363-382.
- Leonova G.A., Mal'tsev A.E., Miroshnichenko L.V., Bobrov V.A., Melenevskii V.N., Kondrat'eva L.M. (2018) Geochemistry of Diagenesis of Organogenic Sediments: An Example of Small Lakes in Southern West Siberia and Western Baikal Area. *Geochem. Int.* **56**(4), 344-361.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Меленевский В.Н., Бобров В.А. (2017) Основные закономерности превращения органического вещества в раннем диагенезе современных осадков континентальных водоемов Сибири. *Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы*. ГЕОХИ РАН, 217-221.
- Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Гулая Е.В., Кадычагов П.Б., Прейс Ю.И., Дучко М.А. (2014) Особенности химического состава растений пресноводного карбонатного озера подтайги Западной Сибири. *Химия растительного сырья* **3**, 139-144.
- Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. (2017) Особенности состава органических соединений донных отложений озер таежных и степных районов Сибири. *Геохимия* (12), 1100-1114. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. (2017) Composition of organic compounds in bottom sediments of lakes in the taiga and steppe zones in Siberia. *Geochem. Int.* **55**(12), 1090-1104.
- Шварцев С.Л., Ван Я. (2006) Геохимия содовых вод межгорного бассейна Датун провинция Шаньси, Северо-Западный Китай. *Геохимия* (10), 1097-1109
- Shvartsev S.L., Wang Y. (2006) Geochemistry of sodic waters in the Datong Intermountain Basin, Shanxi Province, Northwestern China. *Geochem. Int.* **44**(10), 1015-1026.
- Aboobucker S.I., Suza W.P. (2019) Why do plants convert sitosterol to stigmasterol? *Front. Plant Sci.* <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00354>
- Afify A.M.R., Rashed M.M., Ebtesam A.M., El-Beltagi H.S. (2013) Effect of gamma radiation on the lipid profiles of soybean, peanut and sesame seed oils. *Int. J. Fats Oils* **64**(4), 356-368.
- Atwood A.R., Volkman J.K., Sachs J.P. (2014) Characterization of unusual sterols and long chain diols, triols, ketols and n-alkenols in El Junco Lake, Galápagos. *Org. Geochem.* **66**, 80-89.
- Banta A.B., Wei J.H., Welander P.V. (2015) A distinct pathway for tetrahymanol synthesis in bacteria. *Proc Natl Acad Sci U S A*, **112** (44), 13478-13483.
- Bingham E., Mc Clymont E., Vlliranta M., Mauquoy D., Roberts Z., Chambers F., Pancost R., Evershed R. (2010) Conservative composition of n-alkane biomarkers in Sphagnum species: implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs. *Org. Geochem.* **41**, 214-220.
- Blunt J.W., Copp B.R., Hu W.P., Munro M.H.G., Northcote P.T., Prinsep M.R. (2007) Marine natural products. *Nat. Prod. Rep.* **24**(1), 31-86.
- Borzenko S.V., Zamana L.V., Usmanova L.I. (2018) Basic formation mechanisms of the Lake Doroninskoye soda water (East Siberia, Russia). *Acta Geochim.* **37**(4), 546-558.
- Brassell S.C. (1993). Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimate fluctuations during the Pleistocene. *Org. Geochem.* **34**, 699-738.
- Brocks J.J., Summons R.E. (2003) Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. *Treatise Geochem.* **8**, 63-115.
- Cranwell P.A., Eglinton G., Robinson N. (1987) Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Org. Geochem.* **11**, 513-527.
- Cuevas-Tena M., Alegría A., Lagarda M.J. (2018) Relationship between dietary sterols and gut microbiota. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **120**, 12.
- Chandler R.F., Hooper S.N. (1979) Friedelin and associated triterpenoids. *Phytochem.* **18**, 711-724.
- Czop M., Janyszek M., Och A., Och M., Bogucka-Kocka A. (2013) Sterols and triterpenoids in selected plant species of the family Cyperaceae. *Cur. Iss. Phar. Med. Sci.* **26**(2), 215-220.
- Darnet S., Schaller H. (2019) Metabolism and Biological Activities of 4-Methyl-Sterols. *Mol.* **24**(3), 451.
- Ding Y., Bi R., Chen X., Zhang H., Li L., Zhao M., Sachs J. (2019). Lipid biomarker production by marine phytoplankton under different nutrient and temperature regimes. *Org. Geochem.* **131**, 3449.
- Dobbs F., Guckert J. (1988) Microbial food resources of the macrofaunal-deposit feeder *Ptychodera bahamensis* (Hemichordata: Enteropneusta). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **45**, 127-136.
- Ivanić M., Jurina I., Mikac N., Lojen S., Grozić D., Juračić M., Škapin S.D., Troskot-Čorbić T., Sondi I. (2018) Geochemistry of sedimentary organic matter and trace elements in modern lake sediments from transitional karstic land-sea environment of the Neretva river delta (Kuti lake, Croatia). *Quaternary Int.* **494**, 286-299.
- Izzo R., Navari-Izzo F. (1981) Sterol composition and accumulation in Glycine max (L.) Merr leaves under different filtered sunlight conditions. *Plant Physiol.* **67**, 1073-1077.
- Ficken K.J., Barber K.E., Eglinton G. (1998) Lipid biomarker, $\delta^{13}\text{C}$ and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Org. Geochem.* **28**, 217-237.
- Ficken K.J., Li, B., Swain D.L. and Eglinton G. (2000) An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.* **31**, 745-749.
- Fraga B.M., Hernández M.G., Fernández C., Santana J.M. (2009) A chemotaxonomic study of nine Canarian *Sideritis* species. *Phytochem.* **70**(8), 1038-1048.

- Gladu P.K., Patterson G.W., Wikfors G.H., Chitwood D.J., Lusby W.R. (1990) The occurrence of brassicasterol and epibrassicasterol in the chromophycota. *Com. Biochem. Physiol.: Biochem. Mol. Biol.* **97**(3), 491-494.
- Grice K., Lu H., Atahan P., Asif M., Hallmann C., Greenwood P., Maslen E., Tulipani S., Williford K., Dodson J. (2009) New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6531-6543.
- Griebel T., Zeier J. (2010) A role for beta-sitosterol to stigmasterol conversion in plant-pathogen interactions. *Plant J.* **63**(2), 254-68.
- Gutarowska B., Skóra J., Pielech-Przybylska K. (2015) Evaluation of ergosterol content in the air of various environments. *Aerobiologia (Bologna)*, **31**(1), 33-44.
- Gutiérrez M.H., Pantoja S., Lange C.B. (2012) Biogeochemical significance of fatty acid distribution in the coastal upwelling ecosystem off Concepción (36 S), Chile. *Org. Geochem.* **49**, 56-67.
- Hanisch S., Ariztegui D., Puttmann W. (2003) The biomarker record of Lake Albano, central Italy-implications for Holocene aquatic system response to environmental change. *Org. Geochem.* **34**, 1223-1235.
- Hunt J.M. (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd Edition, W.H. Freeman, San Francisco, 743 p.
- Hassanein R.A., Hashem H.A., Khalil R.R. (2012) Stigmasterol treatment increases salt stress tolerance of faba bean plants by enhancing antioxidant systems. *Plant Omics* **5**, 476-485.
- Harvey H.R. and McManus G.B. (1991) Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3-ol in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3387-3390.
- Hamid H.A., Kupan S., and Yusoff M.M. (2017). Dihydroactinidiolide from thermal degradation of β -carotene, *Int. J. food properties* **20**(3), 674-680.
- Kaiser J., Arz H.W., Meer M.T.J. (2017) Long-chain alkenones in Baltic sea surface sediments: new insights. *Org. Geochem.* **112**, 93104.
- Karan T., Erenler R. (2018) Fatty acid constituents and anticancer activity of *Cladophora fracta* (OF Müller ex Vahl) Kützinger. *Tropic. J. Pharm. Res.* **17**(10), 1977-1982.
- Kim B., Kim G., Fujioka S., Takatsuto S., Choe S. (2012) Overexpression of 3 β -hydroxysteroid dehydrogenases/C-4 decarboxylases causes growth defects possibly due to abnormal auxin transport in *Arabidopsis*. *Mol. Cells* **34**, 77-84.
- Kharrafi Y., Samadi M., Lopez T., Nury T., El Kebbab R., Andreoletti P., El Hajj H.I., Vamecq J., Moustaid K., Latruffe N., El Kebbab M.S., Masson D., Lizard G., Nasser B., Cherkaoui-Malki M. (2014) Biological activities of Schottenol and Spinasterol, two natural phytosterols present in argan oil and in cactus pear seed oil, on murine microglial BV2 cells. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **446**(3), 798-804.
- Lattaud J., Meer M.T.J., Sinninghe Damsté J.S., Schouten S., Lo L., Zeeden C., Liu Y.J., Song S.R. (2019) A multiproxy study of past environmental changes in the sea of Okhotsk during the last 1.5 MA. *Org. Geochem.* **132**, 50-61.
- Lea-Smith D.J., Biller S.J., Davey M.P., Cotton C.A.R., Perez B.M., Turchyn S.A.V., Scanlan D.J., Smith A.G., Chisholm S.W., Howe C.J. (2015) Contribution of cyanobacterial alkane production to the ocean hydrocarbon cycle. *PNAS* **112** (44), 13591-13596.
- Long B.H., Coe E.L. (1974) Changes in Neutral Lipid Constituents during Differentiation of the Cellular Slime Mold, *Dictyostelium discoideum*. *J. Biol. Chem.* **249**(2), 521-529.
- Lopez-Dias V., Urbanczyk J., Blanco C.G., Borrego A.G. (2013) Biomarkers as paleoclimate proxies in peatlands in coastal high plains in Asturias, N Spain. *Int. J. Coal Geol.* **116-117**, 270-280.
- Luo X., Su P., Zhang W. (2015) Advances in Microalgae-Derived Phytosterols for functional food and pharmaceutical applications. *Mar. Drugs* **13**(7), 4231-4254.
- Magdy M., Mansour F., Hasselt P.R., Kuiper P.J.C. (1994) Plasma membrane lipid alterations induced by NaCl in winter wheat roots. *Physiol. Plant.* **92**, 473-478.
- Martano G., Vogl C., Bojaxhi E., Bresgen N., Eckl P., Stutz H. (2011) Solid-phase extraction and GC-MS analysis of potentially genotoxic cleavage products of β -carotene in primary cell cultures. *Anal. Bioanal. Chem.* **400**, 2415-2426.
- Marynowski L., Smolarek J., Bechtel A., Philippe M., Kurkiewicz S., Simoneit B.R.T. (2013) Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi. *Org. Geochem.* **59**, 143-151.
- Martin-Creuzburg D., Merkel P. (2016) Sterols of freshwater microalgae: potential implications for zooplankton nutrition. *J. Plankton Res.* **38**(4), 865-877.
- Meyers P.A. (2003) Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* **34**, 261-289.
- Mühlebach A., Albers C., Kattner G. (1999) Differences in the sterol composition of dominant Antarctic zooplankton. *Lipids.* **34**(1), 45-51.
- Muri G., Wakeham S.G. (2006) Organic matter and lipids in sediments of Lake Bled (NW Slovenia): source and effect of anoxic and oxic depositional regimes. *Org. Geochem.* **37**, 1664-1679.
- Nazaruk J. (2006) Flavonoid aglycones and phytosterols from the *Erigeron acris* L. herb. *Acta poloniae pharmaceutica* **63**(4), 317-319.
- Nelson A., Ferro E.A. (2005) Bioactive Triterpenes and Related Compounds from Celastraceae. *Studies in Natural Products Chemistry* **30**, 635-702.
- Nishimura M. (1982) 5 β -Isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 423-432.
- Oberteganhouser R.P., Pontolillo J. (2008) Susceptibility of synthetic long-chain alkylbenzenes to degradation in reducing marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6361-6368.
- Ortiz J.E., Torres T., Delgado A., Llamas J.F., Soler V., Valle M., Moreno L., Díaz-Bautista A. (2010) Palaeoenvironmental changes in the Padul Basin (Granada, Spain) over the last 1 Ma based on the biomarker content. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **298**, 286-299.
- Ortiz J.E., Moreno L., Torres T., Vegas J., García-Cortés Á., Galán L., Ruiz-Zapata B., Pérez-González. (2013) A 220 ka palaeoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis. *Org. Geochem.* **55**, 85-97.
- Ortiz J.E., Sánchez-Palencia Y., Torres T., Domingo L., PilarMata M., Vegas J., España J.S., Morellón M., Blanco L. (2016) Lipid biomarkers in Lake Enol (Asturias, Northern Spain): coupled natural and human induced environmental history. *Org. Geochem.* **92**, 70-83.

- Pearson E.J., Farrimond P., Juggins S. (2007) Lipid geochemistry of lake sediments from semiarid Spain: relationships with source inputs and environmental factors. *Org. Geochem.* **38**, 1169-1195.
- Pancost R.D., Baas M., van Geel B., Sinninghe Damsté J.S. (2002) Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. *Org. Geochem.* **33**, 675-690.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) The Biomarker Guide: II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. *Cambridge University Press*. **2**, 704 c.
- Ramel F., Birtic S., Ginies C., Soubigou-Taconnat L., Triantaphylidès C., Havaux M. (2012) Carotenoid oxidation products are stress signals that mediate gene responses to singlet oxygen in plants. *PNAS* **109**, 5535-5540.
- Rampen S.W., Abbas B.A., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. (2010) A comprehensive study of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta): Implications for their use as tracers for diatom productivity. *Limnol. Oceanogr.* **55**(1), 91-105.
- Renkova A., Valitova J., Schaller H., Minibayeva F. (2019) The homoeologous genes encoding C24-sterol methyltransferase 1 in *Triticum aestivum*: structural characteristics and effects of cold stress. *Biol. Plantarum* **63**, 59-69.
- Rod'kina S.A., Latyshev N.A., Imbs A.B. (2003) Fatty acids from the sea of Japan Sponge *Halichondria panacea*. *Russ. J. Bioorg. Chem.* **29**(4), 382-386.
- Rontani J.F., Bonin P.C., Volkman J.K. (1999) Biodegradation of free phytol by bacterial communities isolated from marine sediments under aerobic and denitrifying conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **65**(12), 5484-5492.
- Routh J., Meyers P.A., Hjorth T., Baskaran M., Rolf Hallberg R. (2007) Sedimentary geochemical record of recent environmental changes around Lake Middle Marviken, Sweden. *J. Paleolimnol.* **37**, 529-545.
- Sáenz J.P., Grosser D., Bradley A.S., Lagny T.J., Lavrynenko O., Broda M., Simons K. (2015) Hopanoids as functional analogues of cholesterol in bacterial membranes. *PNAS* **112**(38), 11971-11976.
- Sahu A., Pancha I., Jain D., Paliwal C., Ghosh T., Patidar S., Bhattacharya S., Mishra S. (2012) Fatty acids as biomarkers of microalgae. *Phytochem.* **89**, 53-58.
- Sharonova N.L., Terenzhev D.A., Bushmeleva K.N., Gumerova S.K., Lyubina A.P., Fitsev I.M., Belov T.G. (2019) Phytochemical Contents, Antimicrobial and Antioxidant Properties of *Gnaphalium uliginosum* L. Ethanol Extract and Essential Oil for Agricultural Uses. *Asian J. Chem.* **31**(11), 2672-2678.
- Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Duchko M.A., Kadychagov P.B., Russkikh I.V. (2015) Organic matter chemistry in bottom sediments of freshwater and salt lakes in Southern Siberia. *Water Res.* **42**(6), 798-809.
- Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. and Duchko M.A. (2017) Composition of the lipids of the sphagnum and cotton grass peats in the forest steppe and southern and middle taigas of West Siberia. *Solid Fuel Chem.* **51**(4), 195-204.
- Serebrennikova O.V., Russkikh I.V., Strel'nikova E.B., El'chaninova E.A., Kadychagov P.B. (2017a) Vertical distribution of organic compounds in the bottom sediments of two steppe lakes in Southern Siberia. *Water Res.* **44**(5), 774-783.
- Silliman J.E., Meyers P.A., Bourbonniere R.A. (1996) Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of lake Ontario. *Org. Geochem.* **24**(4), 463-472.
- Singh R., Parihar P., Singh M., Bajguz A., Kumar J., Singh S., Singh V.P., Prasad S.M. (2017) Uncovering Potential Applications of Cyanobacteria and Algal Metabolites in Biology, Agriculture and Medicine: Current Status and Future Prospects. *Front. Microbiol.* <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00515>
- Shabala S., Shabala L., Volkenburgh E.V. (2003). Effect of calcium on root development and root ion fluxes in salinised barley seedlings. *Funct. Plant Biol.* **30**, 507-514.
- Shinbo Y., Nakamura Y., Altaf-Ul-Amin M., Asahi H., Kurokawa K., Arita M., Saito K., Ohta D., Shibata D., Kanaya S. (2006) KNApSACk: A Comprehensive Species-Metabolite Relationship Database. *Plant Metabolomics* **57**, 165-181.
- Shumbea L., Bottd R., Havaux M. (2014) Dihydroactinidinolide, a High Light-Induced β -Carotene Derivative that Can Regulate Gene Expression and Photoacclimation in *Arabidopsis*. *Mol. Plant* **7**, 1248-1251.
- Smit N.T., Rush D., Sahonero-Canavesi D.X., Verweij M., Rasigraf O., Guerrero-Cruz S., Jettten M.S.M., Sinninghe Damsté J.S., Schouten S. (2019) Demethylated hopanoids in 'Ca. Methylomirabilis oxyfera' as biomarkers for environmental nitrite-dependent methane oxidation. *Org. Geochem.* **137**, 103899.
- Smith F.R., Korn E.D. (1968) 7-Dehydrostigmasterol and ergosterol: the major sterols of an amoeba. *J. Lipid Res.* **9**(4), 405-408.
- Sorigué D., Légeret B., Cuiné S., Morales P., Mirabella B., Guédénay G., Li-Beisson Y., Jetter R., Peltier G., and Beisson F. (2016) Microalgae synthesize hydrocarbons from long-chain fatty acids via a light-dependent pathway. *Plant Physiol.* **171**, 2393-2405.
- Svarovskaya L.I., Serebrennikova O.V., Duchko M.A., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. (2017) Changes in the composition of the bituminous components of valley peat under stimulated microbial action. *Solid Fuel Chem.* **51**(2), 67-77.
- Su Y., Lammers M., Zhang Y., van Bree L., Liu Z.; Reichart G.-J., Middelburg J.J. (2017) Sources of organic matter for bacteria in sediments of Lake Rotsee, Switzerland. *J. Paleolimnol.* **58**(3), 391-402.
- Tereza J.P., Urones J.G., Marcos I.S., Basabe P., Cuadrado J.S., Moro R.F. (1987) Triterpenes from *Euphorbia broteri*. *Phytochem.* **26**(6), 1767-1776.
- Vakhnina I.L., Taynik A.V., Sidorova M.O., Noskova E.V. (2019) 19th International Multidisciplinary Scientific Geo-Conference SGEM, 739-744.
- Volkman J.K., Farrington J.W., Gagosian R., Wakeham S.G. (1983). Lipid composition of coastal sediments from the Peru upwelling region. In *Adv. Org. Geochem.* (Eds. Bjoroy M.), Wiley, Chichester, 228-240.
- Weete J.D. (1980) *Lipid biochemistry of fungi and other organisms*. New York, 387 p.
- Zhanga X., Xuab Y., Ruana J., Dinga Su, Huang X. (2014) Origin, distribution and environmental significance of perylene in Okinawa Trough since last glaciation maximum. *Org. Geochem.* **76**, 288-294.
- Zarzycki P.K., Fenert B., Kaleniecka A., Zarzycka M.B. (2017) Hopanoids in cyanobacteria biomass and related samples. *Stud. Nat. Prod. Chem.* **54**(3), 87-107.