

## Длинноцепочечные алкеноны в отложениях озера Утичье-3 (юг Сибири, Хакасия) как палеоиндикатор климатических изменений

А. О. БУЛЬХИН<sup>1</sup>, В. В. ЗЫКОВ<sup>1</sup>, Д. Н. МАРЧЕНКО<sup>2</sup>, И. А. КАЛУГИН<sup>3</sup>, Д. Ю. РОГОЗИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, 50/50  
E-mail: rogozin@ibp.ru

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>3</sup>Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН  
630090, Новосибирск, пр. Коптюга, 3

Статья поступила 25.08.2023

После доработки 26.09.2023

Принята к печати 03.10.2023

### АННОТАЦИЯ

Длинноцепочечные алкеноны продаются исключительно некоторыми видами микроводорослей *Isochrysidales* отряда гаптофитовых (Haptophyta). Это полиненасыщенные метил- и этилкетоны C35–C42 с 2–4 транс-двойными связями в алифатической цепи. Длина углеводородной цепи и степень ненасыщенности двойных связей данного класса липидов могут варьировать в зависимости от условий среды обитания их продуцентов. Данный класс веществ хорошо сохраняется в донных отложениях морей и озер и поэтому может служить палеоиндикатором климатических изменений. В настоящее время активно ведутся исследования по выявлению функциональных зависимостей состава длинноцепочечных алкенонов от температуры и солености воды в континентальных водоемах. В аридных регионах соленые бессточные озера чутко реагируют изменением объема воды и ее солености на вариации баланса “осадки – испарение”, а следовательно, отложения таких озер являются источниками информации о вариациях влажности климата в прошлом. В настоящей работе мы проанализировали вертикальный профиль длинноцепочечных алкенонов в верхней части донных отложений соленого оз. Утичье-3, расположенного в степном регионе юга Сибири, и сопоставили его с изменениями уровня поверхности и солености воды озера, зарегистрированными за период около 100 лет. Показано, что содержание длинноцепочечных алкенонов в отложениях может увеличиваться в периоды повышенной солености. Следовательно, состав алкенонов может быть использован для реконструкции изменений солености по донным отложениям бессточных озер, а значит, можно выявить засушливые периоды в истории климата степной зоны юга Сибири.

**Ключевые слова:** длинноцепочечные алкеноны, гаптофитовые водоросли, соленость, донные отложения озер, влажность климата, Южная Сибирь.

## ВВЕДЕНИЕ

Глобальные климатические изменения требуют адекватного прогнозирования, которое невозможно без информации о климатических вариациях в прошлом. Проверка и уточнение прогностических моделей возможны только на основе результатов палеоклиматических реконструкций [Pearson et al., 2007; McKay, Kaufman, 2014]. Показано, что изменения влажности и температуры в Центральной Азии обусловлены в основном сочетанием западного переноса (westerlies) и азиатского муссона (Asian Monsoon) [He et al., 2013; Chen et al., 2019]. Однако значительно меньше данных имеется для более высоких широт, в частности для степных территорий юга Сибири. В регионах с аридным и полуаридным климатом реконструкция колебаний влажности с декадным разрешением может быть использована для прогноза урожайности сельскохозяйственных культур, поэтому чрезвычайно актуальна. К таким регионам относится степная полоса юга Сибири, которая подвержена значительным колебаниям влажности и испытывает периоды длительных засух и увлажнений [Hildebrandt et al., 2015; Rudaya et al., 2020], поэтому прогноз влажности климата с декадным разрешением для этих территорий исключительно актуален.

Одним из наиболее информативных “архивов” климата являются донные отложения озер. В регионах с аридным и полуаридным климатом бессточные озера чутко реагируют на изменения баланса “осадки – испарение” изменением объема воды, при этом соленость воды изменяется в обратной зависимости от объема [Last, Ginn, 2005]. Однако надежных универсальных палеоиндикаторов солености до сих пор не существует [He et al., 2020].

Одним из перспективных биомаркеров солености являются длинноцепочечные алкеноны (ДЦА) – метил- и этилкетоны C35–C42 с 2–4 транс-двойными связями в алифатической цепи. Биосинтез ДЦА, насколько известно, осуществляется лишь несколькими видами одноклеточных водорослей порядка Isochrysidales отряда гаптофитовых (Eukaryota, Haptista, Haptophyta, Prymnesiophyceae, Isochrysidales) [Longo et al., 2016; Araie et al., 2018]. Известно, что степень ненасыщенности ДЦА зависит от температуры среды обитания их продуцентов, и благодаря этому

ДЦА были успешно использованы для палеореконструкции температуры поверхности мирового океана [Brassel et al., 1986; Müller et al., 1998; Lawrence et al., 2005]. Однако в континентальных водоемах реконструкция температуры по ДЦА до настоящего времени является, скорее, нерешенной проблемой из-за одновременного присутствия нескольких видов, которые, как показали эксперименты, обладают различным откликом на температуру (так называемый видовой эффект, species effect) и/или развиваются в различные периоды вегетационного сезона [Longo et al., 2016; Araie et al., 2018; Theroux et al., 2020; Yao et al., 2022].

Однако реконструкция солености является не менее важной задачей, поэтому в настоящее время активно ведутся исследования, направленные на использование ДЦА в качестве индикаторов солености. Показано, что соотношение длины цепи алкенонон (C37/C38) увеличивается с уменьшением солености как в окраинных морях, таких как Балтийское море [Schulz et al., 2000], так и в озерах [Chu et al., 2005; Bulkhin et al., 2023]. Кроме того, выявлено, что средняя длина углеродной цепи алкенонон в озерах положительно коррелирует с соленостью [Zhao et al., 2014; Bulkhin et al., 2023]. Эти характеристики были предложены в качестве палеоиндикаторов солености. Также в качестве индикатора солености предложено относительное процентное содержание C37:4 (%C37:4) в общем количестве алкенонон [Liu et al., 2006, 2008, 2011; He et al., 2013; Zhao et al., 2013; M’boule et al., 2014; Song et al., 2015, 2016]. Однако в ряде других работ показано, что эта величина не коррелирует с соленостью, в частности, для большой выборки озер Центральной Азии [He et al., 2020] и Канадских прерий [Toney et al., 2011; Plancq et al., 2018]. Аналогичный вывод получен нами для озер Северо-Минусинской котловины [Bulkhin et al., 2023]. Кроме того, в качестве индикатора солености был предложен индекс RIK37, отражающий соотношение три-ненасыщенных изомеров C37-алкенонон [Yao et al., 2022].

Приведенные выше функциональные зависимости получены путем сравнения состава ДЦА в самых верхних молодых слоях донных отложений для озер, отличающихся по солености (так называемые core-top калибровки). Данный подход является косвенным и приме-

нимость калибровок, выявленных в core-top исследованиях, к палеореконструкциям по длинным кернам требует проверки.

Наилучшей проверкой является анализ профилей в керне донных отложений (д. о.) отдельно взятого озера, охватывающем период инструментальных наблюдений за соленостью и уровнем воды. Одним из таких озер в нашем регионе является небольшое соленое оз. Утичье-3. За период последних около 100 лет для данного озера имеются документированные сведения о сильных изменениях уровня воды и солености. Похожая динамика с минимумом в 1920-е годы и подъемами в 1930-е, 1950-е и 1990–2000-е годы наблюдается для других бессточных озер региона: Шира [Rogozin et al., 2010], Шунет, Учум [Rogozin et al., 2018], Тагарское [Krivosheev, Khasanov, 1990]. Синхронность колебаний свидетельствует об определяющем влиянии климата на этот процесс. Целью настоящей работы является анализ состава ДЦА в керне донных отложений оз. Утичье-3, охватывающем период около 100 лет. Наши результаты позволяют проверить применимость выводов, ранее полученных в core-top исследованиях, к down-core реконструкциям солености, следовательно, повысить обоснованность реконструкций влажности климата в степной зоне юга Сибири.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

### Описание объекта

Озеро Утичье-3 ( $54^{\circ}30.738' \text{ с. ш.}, 90^{\circ}27.745' \text{ в. д.}$ , высота над уровнем моря 296 м) расположено в Ширинском районе Республики Хакасия, в 23 км к востоку от оз. Шира. Оно является одним из озер (наряду с озерами Шунет, Утичье-1, Утичье-2 и Горькое), расположенных в виде цепочки вдоль Шунетского тектонического разлома Северо-Минусинской котловины [Природные воды..., 2003]. Северо-Минусинская котловина, расположенная на территории Красноярского края и Республики Хакасия (Сибирь, Россия), – это равнинная территория, окруженная горными хребтами, которые препятствуют проникновению влажных воздушных масс, в результате чего здесь формируется полуаридный микроклимат, более мягкий по сравнению с окружающей территорией. На этой территории рас-

положено множество озер, большинство из которых бессточные, с различной соленостью [Bulkhin et al., 2023].

Озеро Утичье-3 – небольшой водоем, на данный момент имеет неправильную форму, вытянуто в длину на 2,1 км и в ширину около 1,2 км (рис. 1), площадь водного зеркала  $1,41 \text{ км}^2$ , максимальная глубина 6,3 м (2022 г.). Озеро бессточное, его питание осуществляется за счет грунтовых, подземных и атмосферных вод [Природные воды..., 2003]. Озеро является димиктическим и подвергается полному перемешиванию осенью и весной, однако в некоторые годы весеннее перемешивание не достигало дна, и озеро было мономиктическим (Рогозин Д. Ю., неопубл.). В летний период в гиполимнионе озера развиваются анаэробные условия и накапливается сероводород, однако в июле 2022 г. сероводород отсутствовал. Соленость воды в настоящее время летом составляет около 5,2 г/л (2019 г.). Озеро служит источником лечебной грязи для популярного курорта “Озеро Шира”.

Документальные данные о размерах озера и его солености старше 1904 г. отсутствуют. Из литературных источников следует, что оз. Утичье-3 в первой половине XX в. было существенно мельче, а его соленость – существенно выше, чем в последние два десятилетия. Минимальный уровень озера зафиксирован в 1920-е годы, когда все озера данной местности испытывали период низкого уровня [Природные воды..., 2003]. В это время глубина оз. Утичье-3 составляла 25 см, а его соленость – 80 г/л [Там же]. Затем на протяжении XX в. уровень озера увеличивался, а соленость, соответственно, уменьшалась обратно пропорционально его объему. В настоящее время уровень воды в озере является максимальным за весь известный период, глубина – 6,3 м, а соленость – минимальна, около  $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ .

### Физико-химические характеристики

Измерения вертикальных распределений температуры и кондуктивности (электропроводности) осуществлялись в период с 2008 по 2022 г. с помощью погружных многоканальных регистрирующих зондов YSI 6600 и EXO2 (Yellow Springs, Ohio, USA). Также проводился отбор проб воды с различных глубин и ана-

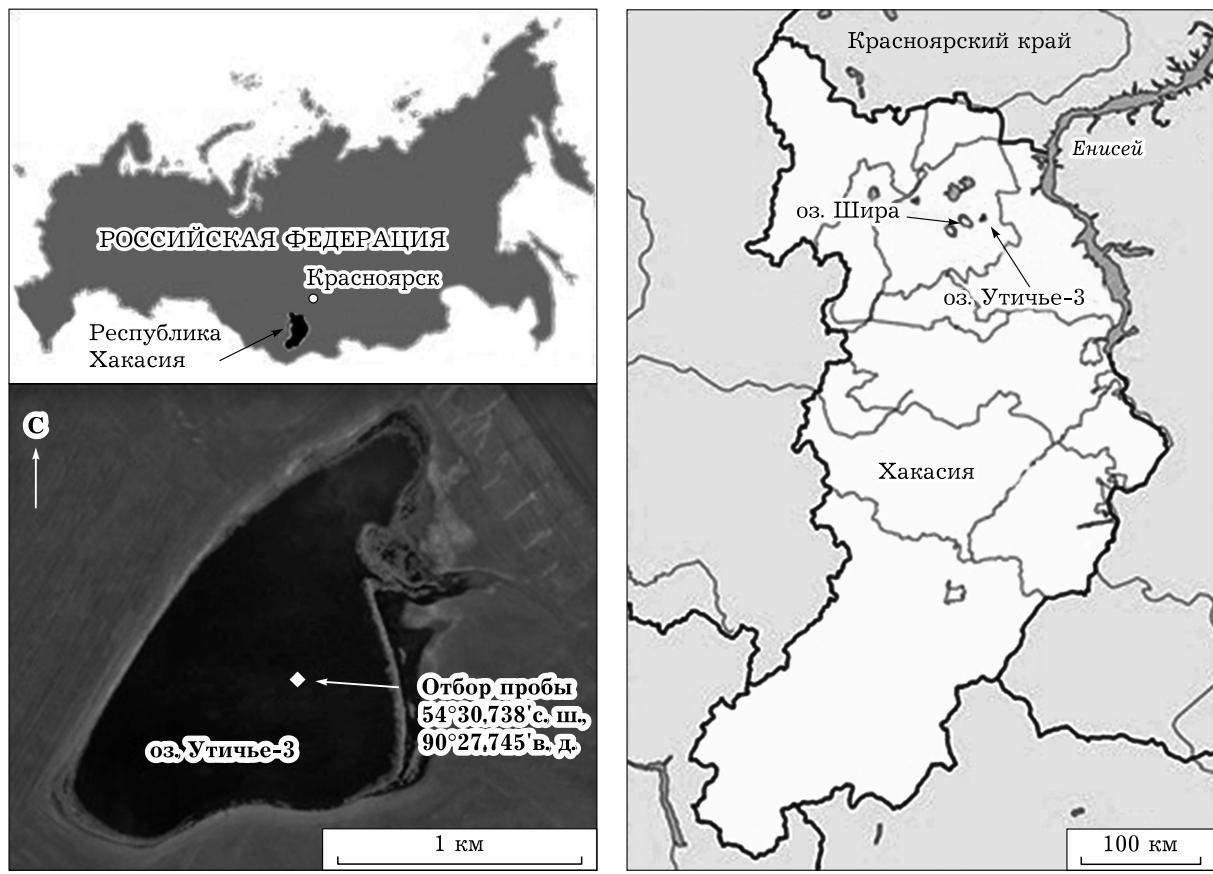


Рис. 1. Географическое положение оз. Утичье-3 и точка отбора керна донных отложений

лизировался ее химический состав в аналитической лаборатории Института биофизики СО РАН. Соленость воды рассчитывали по эмпирической формуле

$$S = 0,6125 \cdot K_{25} + 0,7466,$$

где  $S$  – соленость (концентрация растворенных солей, г/л);  $K_{25}$  – удельная кондуктивность (кондуктивность при 25 °C, измеряемая зондом, миллиСименс/см).

Формула была получена на основе лабораторных измерений солености и удельной кондуктивности в образцах воды оз. Утичье-3, отобранных с различных глубин в разные годы и сезоны ( $r^2 = 0,988$ ,  $n = 10$ ). При этом за количество растворенных солей в образце принимали сухой остаток после высушивания при 110 °C и последующего прокаливания при 550 °C для удаления органики.

#### Отбор проб донных отложений

5 марта 2015 г. в центральной части оз. Утичье-3 (54°30.738' с. ш., 90°27.745' в. д.) через

отверстие во льду был отобран керн донных отложений длиной 67 см с помощью гравитационного пробоотборника UWITEC (Австрия). После вскрытия керна вдоль оси отбора одна половина материала (“D-секция”) разделялась на слои с шагом 10 мм в верхней слоистой части и 50 мм – в нижней части, имеющей однородную структуру (рис. 2, а). Образцы помещались в герметичные полиэтиленовые пакеты с выдавленным воздухом и хранились при температуре -20 °C [Longo et al., 2016].

#### Оценка возраста донных отложений

Активность  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{226}\text{Ra}$  измерялась в Институте геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН с помощью полупроводниковой низкофоновой гамма-спектрометрии [Gavshin et al., 2004]. Максимумы активности техногенного изотопа  $^{137}\text{Cs}$  в донных отложениях отождествлялись с авариями на Чернобыльской АЭС в 1986 г. и испытаниями ядерного оружия на полигоне Новая Земля

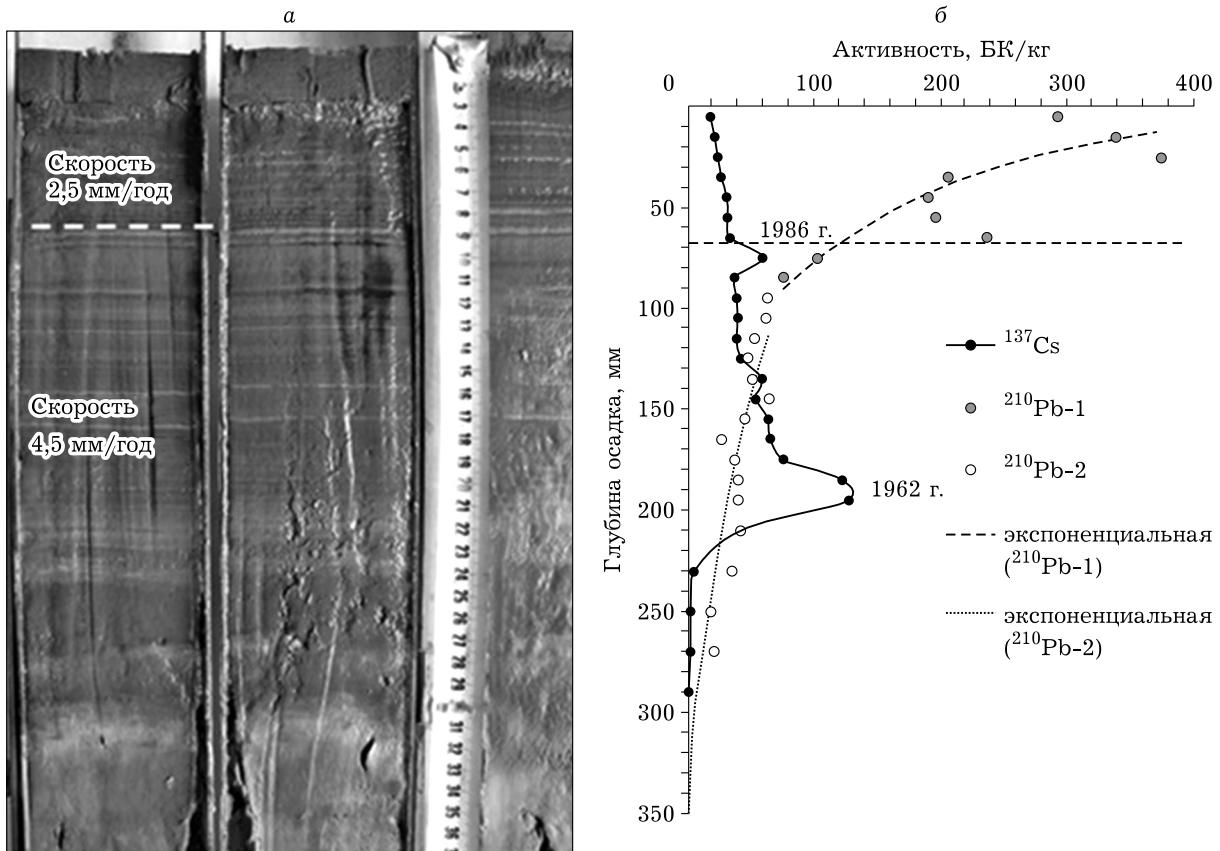


Рис. 2. Разрез керна (а) и распределение активности  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$  (б) в донных отложениях оз. Утичье-3

в 1961 г., на этой основе делалась оценка линейной скорости современного осадконакопления [Krishnaswami et al., 1978]. Независимую оценку получали на основе экспоненциальной аппроксимации профиля активности  $^{210}\text{Pb}$  [Мельгунов и др., 2003]. Одновременно с измерениями активности  $^{210}\text{Pb}$  в образцах измеряли активность радиоизотопа  $^{226}\text{Ra}$ , и значения активности  $^{226}\text{Ra}$  вычитались из значений активности  $^{210}\text{Pb}$  для получения его атмосферной составляющей  $^{210}\text{Pb}$  ( $^{210}\text{Pbex}$ ) [Мельгунов и др., 2003].

### Экстракция алкенонов

Экстракция алкенонов проводилась по методике, предложенной в работе [Randlett et al., 2014]. Влажные образцы донных отложений (5–10 г) высушивали в термостате с активной вентиляцией при 50 °C до полного высыхания. Затем экстрагировали в течение 24 ч смесью хлороформа и метанола (7:3  $v \cdot v^{-1}$ ) с добавлением внутреннего стандарта 50 мкл гексатриконтана (C36). Полученную смесь

грунта с органическими растворителями пропускали через фильтр Шотта (пористость 16) с помощью вакуумного насоса. Полученную жидкость выпаривали на роторном испарителе. Для отделения алкеноатов (метиловые эфиры жирных кислот алкенонов), которые часто совместно элюируются с алкенонами, проводили омыление при 90 °C раствором 5 мл 6 % KOH в течение одного часа. Затем для лучшего двухфазного разделения в колбы наливали 10 мл дистиллированной воды и 5 мл гексана, тщательно перемешивали. Объединенные гексановые фракции повторно промывали водой, пропускали через безводный сернокислый натрий и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Неомыляемую фракцию, содержащую алкеноны, растворяли в 200 мкл гексана и подвергали хроматографии.

### Условия хроматографирования

Для разделения неомыляемых компонентов использовали хроматограф 7890/5975C GC-MS

(Agilent Technologies, США) и капиллярную колонку VF-200MS (60 м × 250 μм × 0,10 μм). Условия хроматографирования: скорость газа-носителя гелия 2,6 мл/мин, режим – без разделения (Splitless), температура инжектора 320 °С, начальная температура 60 °С, затем повышение температуры до 255 °С со скоростью 20 °С/мин и последующее повышение температуры до 320 °С со скоростью 3 °С/мин и 10 мин в изотермическом режиме, температура интерфейса 280 °С, температура источника ионов 150 °С, температура интерфейса 230 °С, электронный удар 70 эВ, сканирование фрагментов с атомной массой от 30 до 700 ам при 0,5 с/скан. Идентификация ДЦА была основана на определении молекуллярной массы, соотношении массы и заряда базового пика (например,  $m/z = 43$  для метил- и  $m/z = 57$  для этилалканонов) и сравнении масс-спектров с имеющимися в литературе [de Leeuw et al., 1980; Marlowe et al., 1984; Rontani et al., 2006].

### Расчеты

Индексы ненасыщенности определяли по следующим формулам:

$$\text{Uk37} = (\text{C37:2} - \text{C37:4}) / (\text{C37:2} + \text{C37:3} + \text{C37:4}); \quad \text{Uk37}' = (\text{C37:2}) / (\text{C37:2} + \text{C37:3}), \quad \text{Uk37}'' = (\text{C37:3}) / (\text{C37:3} + \text{C37:4})$$

[Brassell et al., 1986; Longo et al., 2016];

$$\text{Uk3738} = (\text{C38:2} + \text{C37:2} - \text{C38:4} - \text{C37:4}) / (\text{C37:4} + \text{C37:3} + \text{C37:2} + \text{C38:4} + \text{C38:3} + \text{C38:2})$$

[Randlett et al., 2014];

$$\text{Uk'3738} = (\text{C38:2} + \text{C37:2}) / (\text{C38:2} + \text{C38:3} + \text{C37:2} + \text{C37:3})$$

[Pearson et al., 2008],

где C37: $n$  – содержание соответствующих алканонов в отложениях (μг/г),  $n = 2, 3, 4$  – число двойных связей в молекулах. Аналогичные формулы использовали для определения индексов C38, C39 и C40. Среднюю длину углеродной цепи (СДЦ/ACL) алканонов рассчитывали следующим образом: ACL =  $= (37 \times \text{C37} + 38 \times \text{C38} + 39 \times \text{C39} + 40 \times \text{C40}) / (\text{C37} + \text{C38} + \text{C39} + \text{C40})$ , где C $n$  – концентрация алканонов с  $n$  атомами углерода [Zhao et al., 2014].

При оценке корреляций мы использовали те образцы донных отложений, которые наилучшим образом соответствовали годам, когда проводились измерения соленостей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Описание керна

Нижние слои керна д. о. глубже 30 см представляют собой гомогенную светло-серую плотную глину. Далее на интервале от 30 до 24 см цвет меняется на более темный с широкими светлыми прослойками, имеющими нечеткие границы. В интервале 24–8 см донные отложения представляют собой темно-серые илы с четко выраженным светлыми прослойками различной толщины, расположеными через нерегулярные интервалы. В самом верхнем участке, начиная с 8 см и до поверхности, наблюдается четкая слоистая структура, характеризующаяся чередованием светлых и темных слоев толщиной порядка 3 мм (см. рис. 2, а).

### Датирование донных отложений

Несмотря на то что распределение  $^{210}\text{Pb}$  по длине керна удовлетворительно аппроксимируется экспоненциальной функцией ( $r^2 = 0,86$ ), мы не можем игнорировать четко визуально различимую смену характера слоистости в верхней части. Уменьшение толщины слоев и появление регулярности свидетельствуют о смене характера осадконакопления в самых молодых слоях после 85 мм (см. рис. 2, а). Поэтому мы предпочитаем аппроксимировать профиль активности  $^{210}\text{Pb}$  двумя отдельными экспоненциальными кривыми (см. рис. 2, б). Резкое увеличение наклона кривой  $^{210}\text{Pb}$  после 85 мм может отражать снижение скорости осадконакопления (см. Обсуждение). В верхнем ламинированном интервале 0–80 мм скорость осадконакопления, рассчитанная по экспоненциальной зависимости, составила 2,4 мм/год, что хорошо согласуется с толщиной слоев и подтверждает их годичную природу. Глубже 80 мм скорость осадконакопления, рассчитанная по экспоненциальной зависимости, составила 5,2 мм/год (см. Обсуждение).

В распределении  $^{137}\text{Cs}$  наблюдается два пика. Мы предполагаем, что нижний, более крупный пик в интервале 18–20 см (см. рис. 2, б) соответствует 1962 г. – году максимального количества наземных ядерных испытаний. Данный пик обнаруживается во многих озерах Северной Евразии

[Krishnaswami et al., 1978]. Верхний максимум в интервале глубин 7–8 см может отражать след Чернобыльской аварии 1986 г., хотя данный след, как правило, не проявляется в озерах Сибири. Исходя из этих предположений скорость в верхней части составила от  $70 \text{ мм}/(2014-1986) = 2,5 \text{ мм}/\text{год}$  до  $80 \text{ мм}/(2014-1986) = 2,85 \text{ мм}/\text{год}$ , тогда как в нижней –  $(180 \text{ мм} - 70 \text{ мм})/(1986-1962) = 4,16 \text{ мм}/\text{год}$  до  $(200 \text{ мм} - 70 \text{ мм})/(1986-1962) = 5,41 \text{ мм}/\text{год}$ . Эти значения достаточно хорошо соответствуют полученным по  $^{210}\text{Pb}$ , поэтому мы приняли за скорость осадконакопления медианы значений, полученных по  $^{210}\text{Pb}$  и по  $^{137}\text{Cs}$ . Для интервала 0–8 см эта величина составила 2,5 мм/год, а в интервале от 8 до 24 см – 4,8 мм/год. Глубже 24 см осадок представляет собой гомогенную глину, поэтому скорость осадконакопления здесь могла существенно отличаться от таковой вышележащих слоев. Однако в отсутствие данных мы используем значение скорости осадконакопления 4,8 мм/год, осознавая некоторую условность такой оценки.

### **Алкеноны**

В керне донных отложений были выявлены алкеноны C37:2, C37:3, C37:4, C38:2, C38:3, C38:4, C39:2, C39:3, C39:4, C40:2, C40:3, C40:4 (рис. 3). Суммарное содержание длинноцепочечных алкенонов в донных отложениях оз. Утичье-3 было неравномерным (рис. 4). В верхней части керна на интервале, соответствующем периоду 2010–1970-х годов, оно составляло порядка 20 мкг/г, затем на интервале до 1950-х годов увеличивалось до порядка 100 мкг/л и далее вглубь повышалось, достигая максимума около 500 мкг/г в слоях, предположительно соответствующих концу XIX – началу XX в. (см. рис. 4).

В составе алкенонов преобладали молекулы C37, составляя около половины от общего количества, доля молекул C38 – около 20–40 %, тогда как C39 были представлены значительно меньше (около 6 %), а в ряде образцов вообще отсутствовали (см. рис. 3, б). Алкеноны C40 встречались в тех же образцах, что и C39, и их доля была наименьшей – не более 3 % (см. рис. 3, б). Фракции C39 и C40 появлялись лишь в тех слоях, где суммарное содержание алкенонов становилось выше 40 мкг/г.

Из общей закономерности выбились самые верхние образцы, соответствующие периоду 2011–2014 гг. (см. рис. 3, а). В этих образцах (1–2 см) также обнаружены алкеноны C40:3. Следует заметить, что в верхних слоях донных отложений, отобранных нами в 2019 г., алкеноны C40 не были детектированы [Bulkhin et al., 2023]. Таким образом, факт наличия алкенонов C40 в верхней части керна требует проверки. Положительные корреляции с соленостью выявлены для индексов Uk37, Uk39'', Uk3738'', Uk40, Uk40', а также для процентного содержания C37:4 и ACL. Однако из-за недостаточного количества измерений солености ( $n = 7$ , см. рис. 4) эти корреляции нельзя считать достоверными. Главным образом они обусловлены лишь двумя точками 1920-х годов, когда значения были 60 и 80 г/л.

## **ОБСУЖДЕНИЕ**

### **Изменение уровня воды и лимнологических характеристик озера**

Изменения объема воды в оз. Утичье-3 обусловлены климатическими причинами, а именно изменением баланса “осадки – испарение” (эффективной влажности), как следует из синхронной динамики уровня всех бессточных озер данного региона в период инструментальных измерений. Похожая динамика с минимумом в 1920-е годы и подъемами в 1930-е, 1950-е и 1990–2000-е годы наблюдается для бессточных озер Шира [Rogozin et al., 2010], Шунет, Учум [Rogozin et al., 2018], Тагарское [Krivosheev, Khasanov, 1990]. Для оз. Шира показано, что годовое изменение уровня хорошо коррелирует с количеством осадков за предыдущий год [Babushkina et al., 2017].

В керне оз. Утичье-3 гомогенный нижний участок (см. рис. 2, а), согласно нашей датировке, соответствует периоду, когда уровень озера был значительно ниже современного, с документально зарегистрированной глубиной 25 см в 1926 г. (см. рис. 4). Отсутствие слоистости указывает на голомиктические и, возможно, полимиктические условия в водной толще озера в тот период, т. е. донные отложения хорошо перемешивались в результате гидрофизических процессов

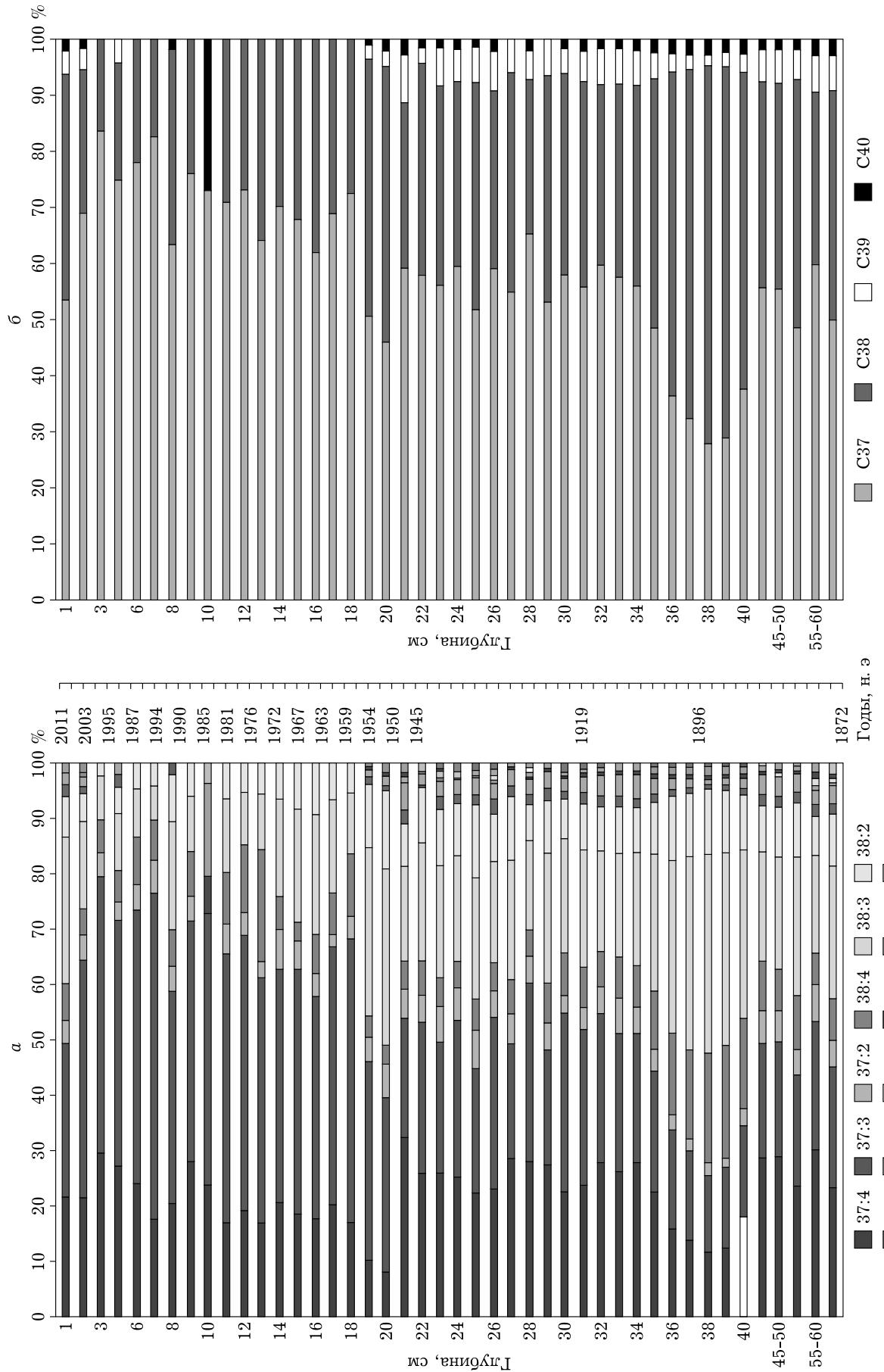


Рис. 3. Распределение алкенонов в донных отложениях оз. Утчье-3 (датировка керна глубже 24 см условная, пояснения в тексте)

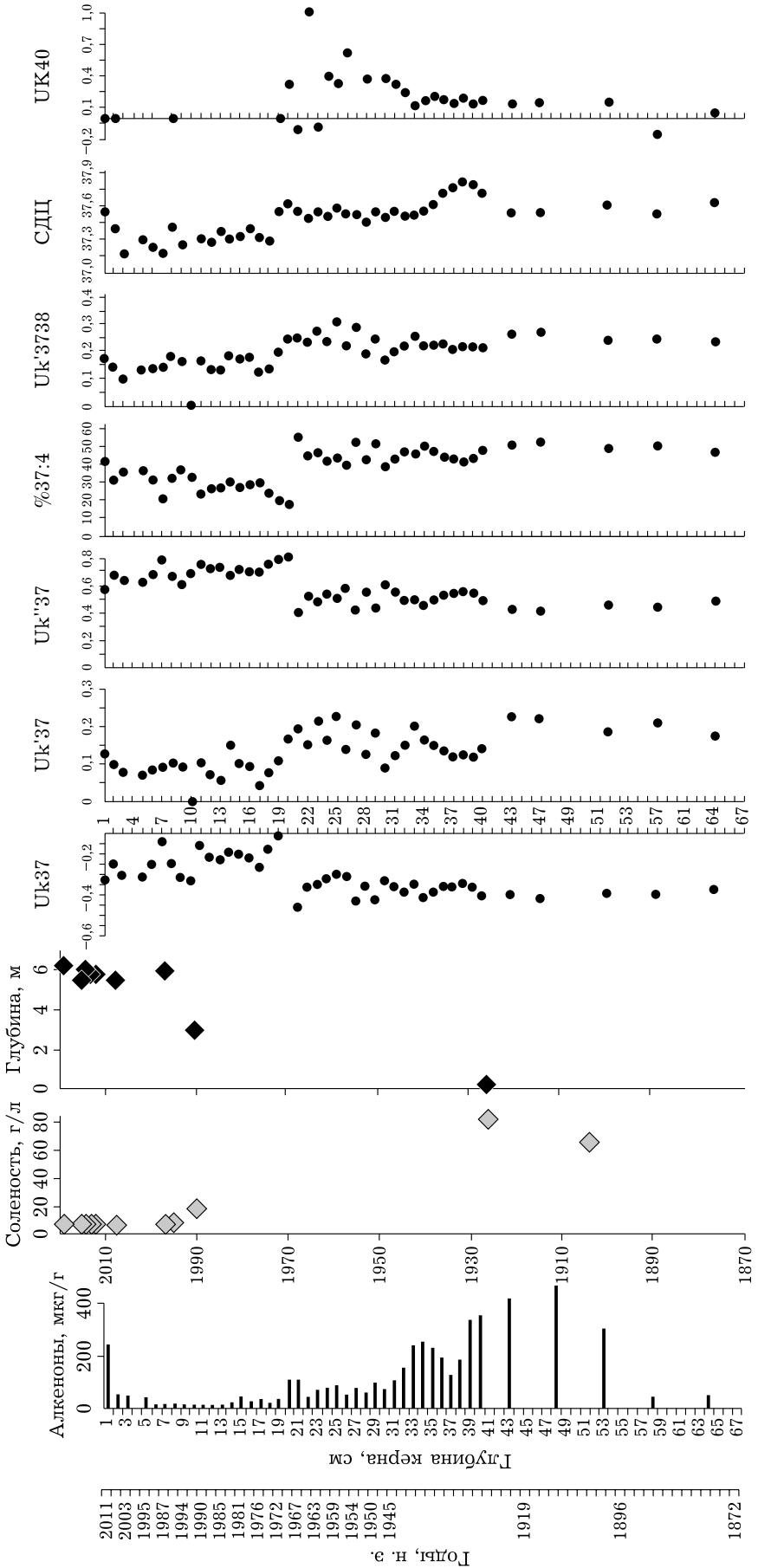


Рис. 4. Вертикальное распределение общего количества алканонов, динамики солености и глубины воды в озере, а также индексов ненасыщенности, средней длины ультрородной цепи и доли C37:4 в данных отложениях оз. Учтые-3 (лагировка керна глубже 24 см условная, пояснения в тексте)

и биотурбации. Мы полагаем, что высокая скорость осадконакопления, свыше 4 мм/год, может быть обусловлена смывом терригенного материала в озеро с берегов во время роста его уровня.

Переход к слоистым отложениям приходится на 1950–1960-е годы, вероятно, в это время водная толща озера в летние периоды стала стратифицированной, что привело к формированию термо- и галоклина, а соответственно – к гипоксии в придонной части. В таких условиях, как правило, формируются слоистые отложения. В новейший период слоистая структура стала еще более выраженной, а скорость осадконакопления снизилась. Это признаки увеличения объема озера, вероятно, оно перешло в другое, многоводное, состояние. В период детальных наблюдений с 2008 г. озеро является стратифицированным в летнее время, в водной толще накапливается сероводород (Рогозин Д. Ю., неопубл.), что способствует формированию годичных слоев. Однако в июле 2022 г. нами впервые было зарегистрировано отсутствие сероводорода, что, вероятно, обусловлено перемешиванием водной толщи.

Известно, что стратификация является фактором, способствующим повышенному содержанию алканонов. В аналогичных по климату и ландшафту регионах Северной Америки, а именно в канадских провинциях Саскачеван и Манитоба (так называемые Канадские прерии), в стратифицированных озерах наблюдались наибольшие концентрации алканонов [Toney et al., 2010]. В ряде работ показано, что на распределение алканонов влияют pH, ионный состав воды, глубина и режим перемешивания [Liu et al., 2008, 2011]. В работе J. Plancq et al. [2018] выявлено, что в озерах Канадских прерий наличие алканонов определяется в убывающей последовательности: соленость – глубина – pH. В частности, показано, что алканоны тяготеют к водоемам с высокими значениями pH (щелочные условия), а также к глубоким стратифицированным водоемам. Характер стратификации оз. Утичье-3 в прошлом неизвестен, однако вариации уровня могли вызывать изменения стабильности стратификации и, соответственно, режимов циркуляции водной толщи. В 1950–60-е годы глубина озера была предположительно меньше, чем в настоящем вре-

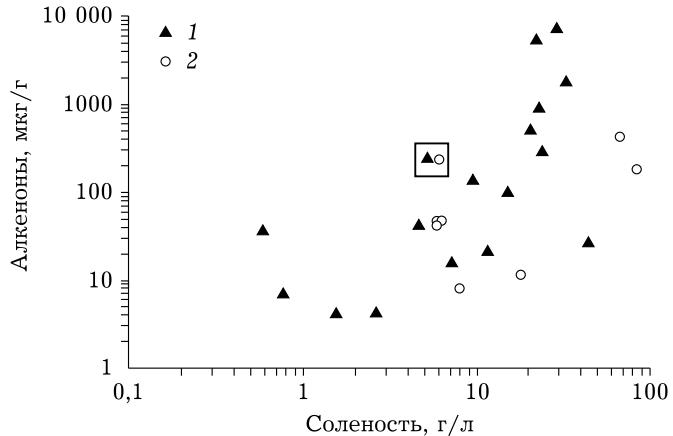
мя, однако стратификация могла быть более устойчивой, так как градиент солености мог быть более сильным за счет растворения корки соли на дне, а также за счет перераспределения солености из-за образования и таяния ледового покрова, толщина которого на озере достигает 1 м. В период 1970–1990 гг. стратификация предположительно могла ослабевать из-за снижения солености, что отражалось на продукции алканонов. Реакция воды в озере слабощелочная, а наличие двухвалентных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) способствует удалению избытка бикарбонат-иона через выпадение в осадок карбонатных минералов, поэтому сильные колебания pH в данном озере вряд ли возможны.

Ионный состав воды оз. Утичье-3 также мог изменяться, поскольку при концентрации свыше 30 г/л при отрицательных температурах в осадок выпадает  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (мариабилит), образуя сплошную солевую корку на дне, которая может сохраняться в течение многих лет. В таких условиях относительная доля сульфатов предположительно была меньше, что могло отрицательно сказываться на продукции алканонов, так как показано, что насыщение воды сульфатами способствует развитию гаптофитовых водорослей [Pearson et al., 2008; Toney et al., 2010].

### **Общее содержание алканонов как паолеондикатор солености**

Наши результаты позволяют утверждать, что общее содержание алканонов качественно отражало изменения солености озера, а именно их содержание повышалось при увеличении солености. Однако полученная нами зависимость отличается от ранее полученной в core-top исследованиях [Bulkin et al., 2023] для озер данного региона. Так, в 1-сантиметровых образцах верхних отложений 13 озер содержание ДЦА возрастало на порядок при возрастании солености озер от 5 до 20 г/л [Bulkin et al., 2023], тогда как в настоящей работе в керне д. о. Утичего-3 содержание ДЦА в этом диапазоне соленостей не продемонстрировало заметного возрастания (рис. 5). К сожалению, в настоящее время в исследуемом регионе нет озер с соленостью выше 44 г/л, следовательно, увеличение ДЦА при солености свыше 50 г/л проверить в core-top

Рис. 5. Зависимость общего содержания длинноцепочечных алкенонов от солености в верхнем слое отложений оз. Северо-Минусинской котловины [Bulkhin et al., 2023] (1) и в керне оз. Утичье-3 (2). Квадратом выделены поверхностные 1-сантиметровые образцы отложений оз. Утичье-3, отобранные в 2015 и 2019 гг. (пояснения в тексте)



исследовании на современных озерах Северо-Минусинской котловины невозможно.

Для озер Центральной Азии и Канады показано, что содержание ДЦА снижается при увеличении солености выше 20 г/л [Planqc et al., 2018; He et al., 2020; Bulkhin et al., 2023], тогда как в нашем керне д. о. оз. Утичье именно в диапазоне от 20 до 60 г/л содержание ДЦА возрастало (см. рис. 4, 5). В целом для большой выборки озер Центральной Азии и Канады в диапазоне солености 10–100 г/л содержание алкенонов варьирует на два порядка, поэтому построение универсальной функции “алкеноны – соленость” невозможно [Bulkhin et al., 2023]. В нашем случае снижение содержания алкенонов в слоях глубже 50 см, возможно, свидетельствует о повышении солености до значений 100 г/л (см. рис. 4), что согласуется с вышеупомянутыми core-top исследованиями в других регионах.

Обращает на себя внимание тот факт, что в самом верхнем образце керна содержание алкенонов было значительно выше, чем в глубже залегающих отложениях (см. рис. 4). При этом абсолютное значение для керна д. о. 2015 г. почти совпадает с таковым, полученным в независимом core-top исследовании в 2019 г. [Bulkhin et al., 2023] (см. рис. 5). Следовательно, можно предположить, что скорость деградации алкенонов в верхнем слое отложений заметно выше, чем в более глубоких слоях. Значит, содержания алкенонов, полученные в core-top калибровках, являются завышенными по сравнению с содержанием в кернах. Очевидно, это следует учитывать при прямом применении количественных core-top калибровок к down-core реконструкциям.

#### Индексы ненасыщенности как палеоиндикатор солености

При исследовании состава алкенонов в верхнем 1-сантиметровом слое донных отложений (core-top study) для ряда из 22 озер изучаемого региона, включая оз. Утичье-3, нами не было выявлено значимой корреляции  $\text{Uk37}$ ,  $\text{Uk39'}$   $\text{Uk3738'}$  и  $\%C37:4$  с соленостью [Bulkhin et al., 2023], так же как и в ряде других работ [Planqc et al., 2018; He et al., 2020]. Ранее в down-core исследовании верхней части отложений оз. Шира, охватывающих период последних ста лет, была выявлена слабая положительная зависимость  $\%C37:4$  и, соответственно, отрицательная для  $\text{Uk37}$  и от солености для интервала колебаний солености 13–27 г/л [Rogozin et al., 2020]. Для оз. Учум в этой же работе мы также выявили слабую положительную корреляцию  $\text{Uk37}$  и  $\%C37:4$  в диапазоне соленостей 30–50 г/л. В настоящей работе в down-core исследовании оз. Утичье-3 мы показали наличие положительной корреляции  $\text{Uk37}$  и  $\%C37:4$  с соленостью, что выглядит неожиданным результатом. Индексы  $\text{Uk40}$ ,  $\text{Uk40'}$  и  $ACL$  также продемонстрировали положительную корреляцию с соленостью, что согласуется с core-top исследованием [Bulkhin et al., 2023]. Однако, как было отмечено выше, корреляции с соленостью в нашей работе нельзя считать достоверными из-за малого количества точек. Тот факт, что алкеноны C40 появляются в нижних слоях, соответствующих большей солености, хорошо согласуется с литературными данными, а именно – доля более длинных алкенонов, а следовательно, и средняя длина алкенонов увеличивается с повышением

солености, как показано для соленых озер Китая [Zhao et al., 2014; Bulkhin et al., 2023]. Вполне вероятно, что в нашем случае алкеноны C39 и C40 в ряде образцов были ниже предела обнаружения.

### Таксономический состав гаптофитовых

В мае 2019 г. и июне 2020 г. был исследован таксономический состав гаптофитовых водорослей в пелагиали оз. Утичье-3 [Bulkhin et al., 2023]. Анализ нуклеотидных последовательностей фрагментов гена *18SpPHK*, амплифицированных с помощью праймеров, специфичных для микроэукариот, показал, что как в эпилимнионе на глубине 2–3 м, так и в гиполимнионе до 6 м обитают гаптофитовые группы II, подгруппы (subclade) 2w1, близкородственные таковым из озер Канадских прерий, где физико-химические и климатические условия схожи с Северо-Минусинской котловиной и другими степными регионами юга Сибири [Bulkhin et al., 2023]. Данный факт является иллюстрацией одного из основных законов природоведческой микробиологии – постулата Бейеринка (Beijerinck) (“все есть всюду, но среда отбирает”), т. е. доминирование схожих микроорганизмов в далеко отстоящих друг от друга частях планеты (Сибирь и Канада), но в схожих внешних условиях.

Состав алкенонов в оз. Утичье-3 (рис. 6) также соответствует составу алкенонов других озер, где преобладают гаптофитовые группы II [Zheng et al., 2019; Bulkhin et al., 2023]. В частности, об этом свидетельствует отсутствие изомеров C38Me и C39Et [Lopez et al., 2005; Theroux et al., 2013; Zheng et al., 2019]. Известно, что алкеноны длиннее C37 в этой группе представлены изомерами C38Et, C39Me и C40Et, что имеет место и в оз. Утичье-3, и в других озерах Северо-Минусинской котловины [Bulkhin et al., 2023]. Преобладание C37 характерно для продуцентов группы II, причем доминирует, как правило, C37:4, хотя в чистых культурах этой группы иногда наблюдалось доминирование C37:3a [Zheng et al., 2019]. Наличие C39:4Me свидетельствует о присутствии подгруппы (subclade) 2i [Yao et al., 2022]. Данная подгруппа считается относительно холодноводной и предпочитает весенний период [Yao et al., 2022], однако ДНК анализ не выявил ее представителей в данном озере. Единственный представитель этой группы был обнаружен только в оз. Учум в пробах июля 2019 г. [Bulkhin et al., 2023].

Таким образом, мы на примере одного озера продемонстрировали, что алкеноны могут служить палеоиндикаторами солености, но напрямую использовать региональные сегменты калибровки для количественных палеореконструкций следует с осторожностью. Мы

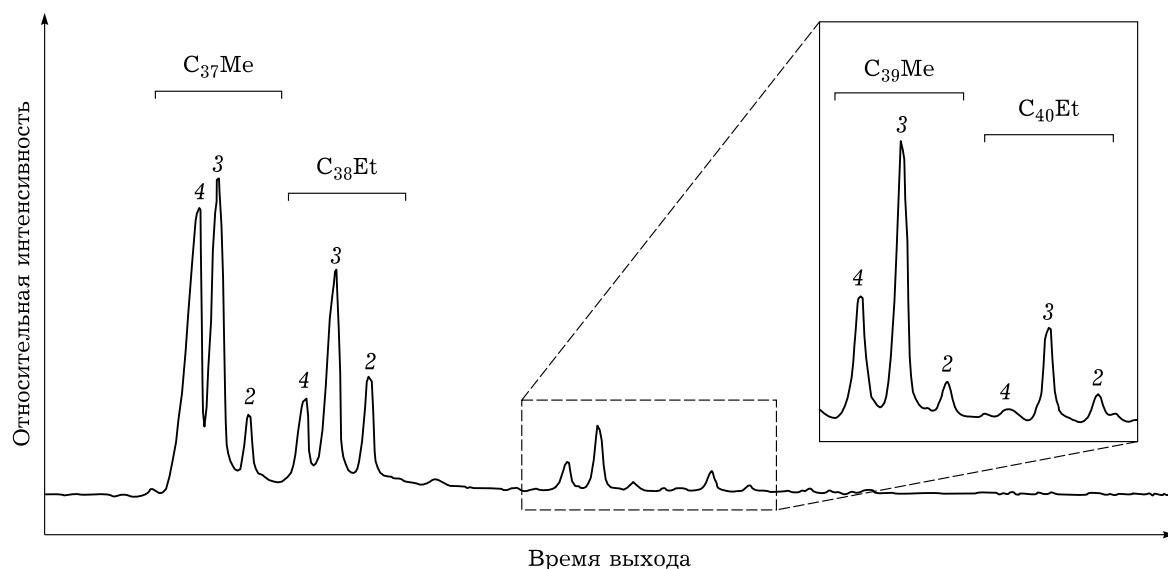


Рис. 6. Профиль длинноцепочечных алкенонов в поверхностном слое донных отложений оз. Утичье-3. Цифрами обозначено количество двойных связей в молекуле

имеем слишком мало инструментальных данных о солености этого озера, что в сочетании с неточностью датирования не позволяет делать более строгие количественные выводы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы проанализировали вертикальный профиль длинноцепочечных алканонов в верхней части донных отложений соленого оз. Утичье-3, расположенного в степном регионе юга Сибири, и сопоставили его с изменениями уровня поверхности и солености воды озера, зарегистрированными за период около 100 лет. Показано, что содержание длинноцепочечных алканонов в отложениях может увеличиваться в периоды повышенной солености. Полученные результаты позволяют также предположить, что индексы  $Uk40$ ,  $Uk40'$  и  $ACL$  могут использоваться как индикаторы солености. Следовательно, содержание и состав алканонов могут быть использованы для реконструкции изменений солености по донным отложениям бессточных озер, что позволит выявить засушливые периоды в истории климата степной зоны юга Сибири.

## Благодарности

Авторы признательны анонимному рецензенту за ценные замечания.

## Вклад авторов

Бульхин А. О. – анализ алканонов, обработка данных, написание статьи; Зыков В. В. – отбор проб, анализ органики в донных отложениях; Марченко Д. Н. – анализ алканонов, обработка данных; Калугин И. А. – анализ радиоактивных изотопов, датировка донных отложений; Рогозин Д. Ю. – общий дизайн исследования, постановка задачи, отбор проб, обработка всех данных, написание статьи.

## Финансирование

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда, грант № 22-17-00185, <https://rscf.ru/project/22-17-00185/>.

## Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов

## ЛИТЕРАТУРА

- Мельгунов М. С., Гавшин В. М., Сухоруков Ф. В., Калугин И. А., Бобров В. А., Klerkx J. Аномалии радиоактивности на южном побережье озера Иссык-Куль (Кыргызстан) // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11, № 6. С. 869–880.
- Природные воды Ширинского района Республики Хакасия / под ред. В. П. Парначева. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. С. 183.
- Arae H., Nakamura H., Toney J. L., Haig H. A., Plancq J., Shiratori T., Leavitt P. R., Seki O., Ishida K. ichiro, Sawada K., Suzuki I., Shiraiwa Y. Novel alkenone-producing strains of genus Isochrysis (Haptophyta) isolated from Canadian saline lakes show temperature sensitivity of alkenones and alkenoates // Organic Geochem. 2018. Vol. 121. P. 89–103. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.04.008>
- Babushkina E. A., Belokopytova L. V., Grachev A. M., Meko D. M., Vaganov E. A. Variation of the hydrological regime of Bele-Shira closed basin in Southern Siberia and its reflection in the radial growth of *Larix sibirica* // Reg Environ. Change. Berlin; Heidelberg; Springer-Verlag, 2017. doi: 10.1007/s10113-017-1137-1
- Bulkhin A. O., Zykov V. V., Marchenko D. N., Kabilov M. R., Baturina O. A., Boyandin A. N., Anishchenko O. V., Rogozin D. Y. Long-chain alkenones in the lake sediments of North-Minusinsk Valley (southern Siberia): implications for paleoclimate reconstructions // Organic Geochem. 2023. Vol. 176. 104541. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104541>
- Brassell S. C., Eglington G., Marlowe I. T., Sarnthein M. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment // Nature. 1986. Vol. 320. P. 129–133.
- Chen F. H., Chen J. H., Huang W., Chen S. Q., Huang X. Z., Jin L. Y., Jia J., Zhang X. J., An C. B., Zhang J. W., Zhao Y., Yu Z. C., Zhang R. H., Liu J. B., Zhou A. F., Feng S. Westerlies Asia and monsoonal Asia: Spatio-temporal differences in climate change and possible mechanisms on decadal to sub-orbital timescales // Earth-Sci. Rev. 2019. Vol. 192. P. 337–354.
- Chu G., Sun Q., Li S. Long-chain alkenone distributions and temperature dependence in lacustrine surface sediments from China // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69, N 21. P. 4985–5003. doi: 10.1016/j.gca.2005.04.008
- de Leeuw J. W., van der Meer F. W., Rijpstra W. I. C., Schenck P. A. On the occurrence and structural identification of long-chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments // Advances in Organic Geochemistry / Eds.: A. G. Douglas, J. R. Maxwell. Oxford: Pergamon Press, 1980. P. 211–217.
- Gavshin V. M., Sukhorukov F. V., Bobrov V. A., Melgunov M. S., Miroshnichenko L. V., Kovalev S. I., Romashkin P. A., Klerkx J. Chemical Composition of the Uranium Tail Storages at Kadji-Sai (Southern Shore of Issyk-Kul Lake, Kyrgyzstan) // Water, Air, & Soil Pollution. 2004. Vol. 154, N 1-4. P. 71–83.
- He Y., Zhao C., Wang Z., Wang H., Song M., Liu W., Liu Z. Late Holocene coupled moisture and temperature changes on the northern Tibetan Plateau // Quater. Sci. Rev. 2013. Vol. 80. P. 47–57.
- He Y., Wang H., Meng B., Liu H., Zhou A., Song M., Kolpakova M., Krivonogov S., Liu W., Liu Z. Appraisal of alkenone- and archaeal ether-based salinity indicators

- in mid-latitude Asian lakes // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2020. Vol. 538. P. 116236.
- Hildebrandt S., Müller S., Kalugin I. A., Dar'in A. V., Wagner M., Rogozin D. Y., Tarasov P. E. Tracing the North Atlantic decadal-scale climate variability in a late Holocene pollen record from southern Siberia // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2015. Vol. 426. P. 75–84.
- Krishnaswami S., Lal D. Radionuclide limnochronology // Lakes: chemistry, geology, physics / Ed. A. Lerman. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 1978. P. 153–177.
- Krivosheev A. S., Khasanov A. P. Therapeutic lakes of Krasnoyarsk Region. Krasnoyarsk: Krasnoyarsk Publishing House, 1990. (In Russian)
- Last W. M., Ginn F. M. Saline systems of the Great Plains of western Canada: an overview of the limnogeology and paleolimnology // *Saline Systems*. 2005. Vol. 1, N 10. P. 1–38.
- Lawrence K. T., Liu Z., Herbert T. D. Evolution of the eastern tropical Pacific through PlioPleistocene glaciation // *Science*. 2005. Vol. 312. P. 79–83.
- Liao S., Huang Y. Group 2i Isochrysidales flourishes at exceedingly low growth temperatures (0 to 6 °C) // *Organic Geochem.* 2022. Vol. 174 (August). 104512. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104512>
- Liu W., Liu Z., Fu M., An Z. Distribution of the C37 tetra-unsaturated alkenone in Lake Qinghai, China: a potential lake salinity indicator // *Geochimi. Cosmochim. Acta*. 2008. Vol. 72. P. 988–997.
- Liu W., Liu Z., Wang H., He Y., Wang Z., Xu L. Salinity control on long-chain alkenone distributions in lake surface waters and sediments of the northern Qinghai-Tibetan Plateau, China // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. Vol. 75. P. 1693–1703.
- Liu Z., Henderson A. C. G., Huang Y. Alkenone-based reconstruction of late-Holocene surface temperature and salinity changes in Lake Qinghai, China // *Geophys. Res. Lett.* 2006. Vol. 33. P. L09707.
- Longo W. M., Theroux S., Giblin A. E., Zheng Y., Dillon J. T., Huang Y. Temperature calibration and phylogenetically distinct distributions for freshwater alkenones: Evidence from Northern Alaskan lakes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016. Vol. 180. P. 177–196.
- Lopez J. F., Garcia de Oteyza T., Teixidor P., Grimalt J. O. Long chain alkenones in hypersaline and marine coastal microbial mats // *Organic Geochem.* 2005. Vol. 36. P. 861–872.
- Marlowe I. T., Brassell S. C., Eglinton G., Green J. C. Long-chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments // *Organic Geochem.* 1984. N 6. P. 135–141.
- M'boule D., Chivall D., Sinke-Schoen D., Sinninghe Damsté J. S., Schouten S., van der Meer M. T. J., Salinity dependent hydrogen isotope fractionation in alkenones produced by coastal and open ocean haptophyte algae // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. Vol. 130. P. 126–135.
- McKay N. P., Kaufman D. S. An extended Arctic Proxy Temperature Database for the Past 2.000 Years // *Scientific Data* I Issue. 2004. Article number: 140026.
- Müller P. J., Kirst G., Ruhland G., von Storch I., Rosell-Melé A. Calibration of the alkenone paleotemperature index U37K based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N–60°S) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. Vol. 62. P. 1757–1772.
- Pearson E., Farrimond P., Juggins S. Lipid Geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: relationships with source inputs and environmental factors // *Organic Geochem.* 2007. N 38. P. 1169–1195.
- Pearson E. J., Juggins S., Farrimond P. Distribution and significance of long-chain alkenones as salinity and temperature indicators in Spanish saline lake sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. Vol. 72. P. 4035–4046.
- Plancq J., Cavazzini B., Juggins S., Haig H. A., Leavitt P. R., Toney J. L. Assessing environmental controls on the distribution of long-chain alkenones in the Canadian Prairies // *Org. Geochem.* 2018. Vol. 117. P. 43–55. doi: 10.1016/j.orggeochem.2017.12.005
- Randlett M. È., Coolen M. J. L., Stockhecke M. et al. Alkenone distribution in Lake Van sediment over the last 270ka: Influence of temperature and haptophyte species composition // *Quat. Sci. Rev.* 2014. Vol. 104. P. 53–62. doi: 10.1016/j.quascirev.2014.07.009
- Rogozin D. Yu., Bulkhin A. O., Zykov V. V., Ivanova E. A., Darin A. V., Kalugin I. A., Baturina O. A., Kabilov M. R. Long-chain alkenones in saline meromictic lakes of the North Minusinsk depression (southern Siberia): first information and a possible connection with water level dynamics // *Contemporary Problems of Ecology*. 2020. Vol. 13, N 6. P. 643–655. [Погодин Д. Ю., Бульхин А. О., Зыков В. В., Иванова Е. А., Дарин А. В., Калугин И. А., Батурина О. А., Кабилов М. Р. Длинноцепочечные алкеноны в соленных меромиктических озерах Северо-Минусинской котловины (юг Сибири): первые сведения и возможная связь с динамикой уровня // Сиб. экол. журн. 2020. Т. 27, № 6. С. 768–782.]
- Rogozin D. Yu., Genova S. V., Gulati R. D., Degermedzhyan A. G. Some generalizations on stratification and vertical mixing in meromictic Lake Shira, Russia, in the period 2002–2009 // *Aquatic Ecol.* 2010. Vol. 44, N 3. P. 485–496.
- Rogozin D. Yu., Zykov V. V., Ivanova E. A., Anufrieva T. N., Barkhatov Yu. V., Khromechev E. B., Botvich I. Yu. Meromixis and seasonal dynamics of vertical structure of Lake Uchum (South Siberia) // *Contemporary Problems of Ecology*. 2018. Vol. 11, N 2. P. 195–206. [Погодин Д. Ю., Зыков В. В., Иванова Е. А., Ануфриева Т. Н., Бархатов Ю. В., Хромечек Е. Б., Ботвич И. Ю. Меромиктический режим и сезонная динамика вертикальной структуры озера Учум (Южная Сибирь) // Сиб. экол. журн. 2018. Т. 25, № 2. С. 225–238.]
- Rontani J.-F., Prahl F. G., Volkman J. K. Characterization of unusual alkenones and alkyl alkenoates by electron ionization gas chromatography/mass spectrometry // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2006. Vol. 20. P. 583–588.
- Rudaya N., Krivonogov S., Slowinski M., Cao X., Zhilich S. Postglacial history of the Steppe Altai: Climate, fire and plant diversity // *Quater. Sci. Rev.* 2020. Vol. 249. 106616.
- Schulz H. M., Schöner A., Emeis K. C. Long-chain alkenone patterns in the Baltic Sea-an ocean-freshwater transition // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. Vol. 64, N 3. P. 469–477. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00332-4
- Song M., Zhou A., He Y. et al. Environmental controls on long-chain alkenone occurrence and compositional patterns in lacustrine sediments, northwestern China // *Org. Geochem.* 2016. Vol. 91. P. 43–53. doi: 10.1016/j.orggeochem.2015.10.009

- Song M., Zhilich S., Krivonogov S., Liu Zh. Biomarker-based reconstructions of climatic changes from the Yarkov basin of Lake Chany, south Western Siberia, during the middle to late Holocene. Abstract // 13th International Paleolimnology Symposium, Lanzhou. 2015. P. 122–123.
- Theroux S., Huang Y., Toney J. L., Andersen R., Nyren P., Bohn R., Salacup J., Murphy L., Amaral-Zettler L. Successional blooms of alkenone-producing haptophytes in Lake George, North Dakota: Implications for continental paleoclimate reconstructions // Limnol. Oceanogr. 2020. Vol. 65. P. 413–425.
- Theroux S., Toney J., Amaral-Zettler L., Huang Y. Production and temperature sensitivity of long chain alkenones in the cultured haptophyte pseudoisochrysis paradox // Org. Geochem. 2013. Vol. 62, N July. P. 68–73. doi: 10.1016/j.orggeochem.2013.07.006
- Toney J. L., Huang Y., Fritz S. C., Baker P. A., Grimm E., Nyren P. Climatic and environmental controls on the occurrence and distributions of long chain alkenones in lakes of the interior United States // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. Vol. 74, N 5. P. 1563–1578. doi: 10.1016/j.gca.2009.11.021
- Toney J. L., Leavitt P. R., Huang Y. Alkenones are common in prairie lakes of interior Canada // Org. Geochem. 2011. Vol. 42. P. 707–712.
- Yao Y., Zhao J., Vachula R. S., Liao S., Li G., Pearson E. J., Huang Y. Phylogeny, alkenone profiles and ecology of Isochrysidales subclades in saline lakes: Implications for paleosalinity and paleotemperature reconstructions // Geochim. Cosmochim. Acta 2022. Vol. 317. P. 472–487.
- Zhao J., An C., Longo W. M., Dillon J. T., Zhao Y., Shi C., Chen Y., Huang Y. Occurrence of extended chain lengths C41 and C42 alkenones in hypersaline lakes // Org. Geochem. 2014. Vol. 75. P. 48–53.
- Zhao C., Liu Z. H., Rohling E. J., Yu Z. C., Liu W. G., He Y. X., Zhao Y., Chen F. H. Holocene temperature fluctuations in the northern Tibetan Plateau // Quater. Sci. Rev. 2013. Vol. 80. P. 55–65.
- Zheng Y., Heng P., Conte M. H., Vachula R. S., Huang Y. Systematic chemotaxonomic profiling and novel paleotemperature indices based on alkenones and alkenoates: Potential for disentangling mixed species input // Org. Geochem. 2019. Vol. 128. P. 26–41.

# **Long-chain alkenones in sediments of Lake Utichye-3 (southern Siberia, Khakassia) as a paleo-indicator of climate change**

A. O. BULKHIN<sup>1</sup>, V. V. ZYKOV<sup>1</sup>, D. N. MARCHENKO<sup>2</sup>, I. A. KALUGIN<sup>3</sup>, D. Yu. ROGOZIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Biophysics of SB RAS  
50-50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia  
E-mail: rogozin@ibp.ru*

<sup>2</sup>*Siberian Federal University  
79, Svobodnyi ave., Krasnoyarsk, 660041, Russia*

<sup>3</sup>*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS  
3, Koptyuga ave., Novosibirsk, 630090, Russia*

Long-chain alkenones are produced exclusively by certain species of microalgae Isochrysidales of the order of haptophytes (Haptophyta). These are polyunsaturated methyl and ethyl ketones C35–C42 with 2–4 trans double bonds in the aliphatic chain. The length of the hydrocarbon chain and the degree of unsaturation of double bonds of a given class of lipids can vary depending on the environmental conditions of their producers. This class of substances is well preserved in the bottom sediments of seas and lakes, and therefore can serve as a paleo-indicator of climate change. Currently, studies are being actively conducted to identify the functional dependences of the composition of long-chain alkenones on the temperature and salinity of water in continental water bodies. In arid regions, saline drainless lakes sensitively react by changing the volume of water and its salinity to variations in the “precipitation–evaporation” balance, and, consequently, the sediments of such lakes are sources of information about climate humidity variations in the past. In this work, we analyzed the vertical profile of long-chain alkenones in the upper part of the bottom sediments of the Utichye-3 salt lake located in the steppe region of southern Siberia and compared it with changes in the surface level and salinity of the lake water recorded over a period of about 100 years. It has been shown that the content of long-chain alkenones in sediments can increase during periods of high salinity. Consequently, the composition of alkenones can be used to reconstruct changes in salinity from bottom sediments of drainless lakes, and therefore to reconstruct dry periods in the history of the climate of the steppe zone of southern Siberia.

**Key words:** Long-chain alkenones, haptophyte algae, salinity, lake bottom sediment, climate humidity, Southern Siberia.