

**МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВЫЯВЛЕНИЮ ИСТОЧНИКОВ  
И ГЕНЕЗИСА ЗАХОРОНЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА  
В ГОЛОЦЕНОВЫХ РАЗРЕЗАХ ОЗЕРНЫХ САПРОПЕЛЕЙ  
(юг Западной Сибири и Восточное Прибайкалье)**

**Г.А. Леонова<sup>1</sup>, Т.А. Копотева<sup>2</sup>, В.Н. Меленевский<sup>3</sup>, А.Е. Мальцев<sup>1</sup>, М.А. Климин<sup>2</sup>, В.А. Бобров<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

<sup>2</sup>Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, 680000, Хабаровск, ул. Дикопольцева, 56, Россия

<sup>3</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

Представлены результаты химического состава органического вещества (С, Н, N, S) голоценовых разрезов озерных сапропелей с ненарушенной стратификацией, полученных в результате вибрационного бурения дна до подстилающих пород озер: Большие Тороки (1.8 м), Минзелинское (5 м), Очки (4.5 м), Духовое (7 м), Котокель (6 м). Рассмотрены методические подходы к выявлению источников поступления и генезиса захороненного органического вещества (ОВ) в осадочных толщах морских и озерных отложений по комплексу органогеохимических показателей: данным биологического анализа (биостратификация на основе послойного определения в разрезах донных отложений сохранившихся остатков организмов); углеводородным биомаркерам (молекулярному составу нормальных алифатических углеводородов (*n*-алканов), азотистых соединений белково-протеинового комплекса и др.); по C/N отношению, отражающему различия в биохимическом составе биопродуцентов. На основе данных биологического анализа (биостратификации) установлено, что в оз. Очки на протяжении 10760 лет формировался планктоногенный сапропель (фито- и зоопланктон — автохтонный источник ОВ), а с заболоченных берегов поступали остатки сфагновых и гипновых мхов (аллохтонный источник ОВ). В озере Минзелинское в период времени, датируемого в 5905 лет, на стадии обводненного низинного болота формировался торфянистый сапропель, в последующие временные периоды (3980—3185 лет) и до настоящего времени формируется макрофитогенный сапропель. Исследование биопродуцентов и сапропеля оз. Очки пиролитическими методами в вариантах RE-пиролиз и Пир-ХМС показало, что основным автохтонным источником ОВ в оз. Очки являлся фитопланктон и зоопланктон, что подтверждают идентифицированные макромолекулы азотистых соединений различного состава. Наличие гопаноидных углеводородов свидетельствует о вкладе биомассы микроорганизмов в формирование ОВ осадков. В органическом веществе сапропеля присутствует и терригенная составляющая, что подтверждается наличием высокомолекулярных нечетных *n*-алканов, кетонов, метиловых эфиров жирных кислот. Величины C/N по глубине стратифицированных разрезов макрофитогенных сапропелей озер Большие Тороки и Минзелинское попадают в интервал значений для высшей водной и наземной растительности (C/N = 15—18), в планктоногенном сапропеле оз. Духовое — попадают в интервал значений для морского и озерного планктона (C/N = 5.7—8.6).

*Озерные сапропели, генезис органического вещества, биопродуценты, углеводородные биомаркеры, биостратификация, автохтонный источник органического вещества, диагенетическая трансформация органического вещества.*

**METHODOLOGICAL APPROACH TO THE IDENTIFICATION OF THE SOURCES  
AND GENESIS OF BURIED ORGANIC MATTER IN HOLOCENE SECTIONS OF LAKE SAPROPELS  
(southern West Siberia and eastern Baikal area)**

**G.A. Leonova, T.A. Kopoteva, V.N. Melenevskii, A.E. Maltsev, M.A. Klimin, and V.A. Bobrov**

We present results of study of the chemical composition of organic matter (C, H, N, and S) from Holocene sections of lake sapropels with undisturbed stratification penetrated by vibratory drilling of the bottom sediments, down to the underlying rocks, of lakes Bol'shie Toroki (1.8 m), Minzelinskoe (5 m), Ochki (4.5 m), Dukhovoe (7 m), and Kotokel' (6 m). We consider methodological approaches to the identification of the sources and genesis of buried organic matter in marine and lacustrine sediments by a number of organo-geochemical indicators: data of a biological analysis (biostratification based on layer-by-layer determination of organic relics in bottom sediment sections); hydrocarbon biomarkers (molecular composition of normal aliphatic hydrocarbons (*n*-alkanes), nitrogen compounds of a protein complex, etc.); and C/N ratio reflecting a difference in the biochemical compositions of bioproducers. The results of biological analysis (biostratification) show that plank-

tonogenic sapropel (phyto- and zooplankton, the autochthonous source of organic matter) in Lake Ochki formed for 10,760 years, and sphagnum and hypnum moss were supplied from the bogged shores (allochthonous source of organic matter). In Lake Minzelinskoe, peaty sapropel formed at the stage of a flooded lowland bog (5905 years ago); since 3980 years ago and till the present, macrophytogenic sapropel has formed. Pyrolytic study (RE pyrolysis and Pyr–GC–MS analysis) of bioproductors and sapropel from Lake Ochki has shown that phytoplankton and zooplankton were the main autochthonous source of OM in the lake, which is confirmed by the identified macromolecules of nitrogen compounds of different compositions. The presence of hopanes indicates the contribution of microorganisms to the formation of OM in the sediments. The organic matter of sapropel has a terrigenous component, which is confirmed by the presence of high-molecular odd-numbered *n*-alkanes, ketones, and methyl esters of fatty acid. The C/N ratios in the stratified sections of macrophytogenic sapropels of Lakes Bol'shie Toroki and Minzelinskoe fall in the range of values specific to higher aquatic and terrestrial vegetation (C/N = 15–18), whereas the C/N ratios in planktonogenic sapropel of Lake Dukhovoe are typical of marine and lake plankton (C/N = 5.7–8.6).

*Lake sapropel, genesis of organic matter, bioproductors, hydrocarbon biomarkers, biostratification, autochthonous source of organic matter, diagenetic transformation of organic matter*

## ВВЕДЕНИЕ

Выявление источников поступления и генезиса захороненного (фоссилизированного) органического вещества (ОВ) по глубине стратифицированных разрезов озерных сапропелевых отложений — задача исключительно сложная, которая требует комплексного подхода с привлечением специальных методов анализа и критериев (индикаторов генезиса), косвенно подтверждающих генетическую связь захороненного ОВ с исходным органическим материалом (автохтонным — водными организмами или аллохтонным — наземной растительностью) [Leonova et al., 2018].

Необходимо разграничивать методы определения современных источников поставки ОВ в донные отложения озер от методов определения источников органического вещества, захороненного в сапропелевой толще, сформировавшейся за период голоцена (11 тыс. л.н.) и позднеледниковья (11.7—15.0 тыс. л.н.). Методы определения современных источников ОВ относительно просты: исследуются современные озерные биоценозы, в которых по величине первичной продукции выявляются доминирующие виды-продуценты — фитопланктон или высшая водная растительность (макрофиты) [Зарубина, 2013; Ермолаева и др., 2016; и др.]. Содержание углерода органического вещества ( $C_{\text{орг}}$ ) в вертикальных профилях донных отложений характеризует долю углерода, захоранивающегося на разных глубинах в течение всего исторического периода формирования осадочной толщи [Лисицын, 1955; Ветров, Романкевич, 2008; Романкевич и др., 2009]. Однако изменение содержания  $C_{\text{орг}}$  в вертикальных профилях донных отложений осложняется неопределенностью степени диагенетической трансформации органического вещества, теряющего часть лабильных соединений вследствие их различной устойчивости к разложению [Ветров и др., 2008; Леин и др., 2011; Меленевский и др., 2011, 2015, 2017; Леонова и др., 2018; Leonova et al., 2019].

В водоемах конечного стока (внутренние моря и океаны) ОВ планктонного детрита из-за больших глубин частично (в морях) или практически полностью (в океанах) реминерализуется на пути к донному осадку [Лисицын, 2004]. В противоположность этому в мелководных краевых арктических морях поступившее с суши, а также вновь образованное ОВ быстро достигает дна моря, и основная диагенетическая трансформация (микробная деструкция) ОВ происходит в верхнем слое осадков и на их поверхности [Ветров и др., 2008; Леин и др., 2011; Беляев, 2015; и др.]. В малых неглубоких озерах ОВ детрита по мере погружения на дно разрушается не полностью, что способствует при определенных условиях образованию значительных толщ озерных органогенных отложений — сапропелей [Кордэ, 1960, 1968; Леонова, Бобров, 2012; Леонова и др., 2015; и др.]. В обогащенных органическим веществом сапропелях малых озер диагенетическая трансформация ОВ растягивается практически на всю глубину многометровой осадочной толщи, в процессе которой исходное ОВ как автохтонное, так и аллохтонное преобразуется, теряя часть лабильных соединений.

Цель данного исследования — выявление источников и генезиса органического вещества, захороненного в стратифицированных голоценовых разрезах сапропелевых отложений некоторых малых озер Сибирского региона по комплексу органогеохимических индикаторов: 1) по данным биологического анализа (биостратификация на основе послойного определения в разрезах озерных сапропелей сохранившихся остатков организмов), 2) по углеводородным биомаркерам (молекулярному составу нормальных алифатических углеводородов — *n*-алканов) и компонентам белково-углеводного комплекса, 3) по  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  отношению, отражающему различия в биохимическом составе организмов-продуцентов.

## ОБЗОР МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К ВЫЯВЛЕНИЮ ИСТОЧНИКОВ И ГЕНЕЗИСА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА МОРСКИХ И ОЗЕРНЫХ ОСАДКОВ

**Методический подход к выявлению источников и генезиса органического вещества в морских осадках.** Органический материал, захороненный в донных осадках, является отражением летописи прошлого — условий осадконакопления и источников ОВ. В морской обстановке органический материал формируется из автохтонных источников, преимущественно за счет первичной продукции фитопланктона [Ветров, Романкевич, 2008; Романкевич и др., 2009]. Существенен и вклад аллохтонного материала, представленного терригенным эрозионным и речным стоком [Gordeev, Rachold, 2004; Vonk et al., 2012]. Для наиболее эффективного выявления источников ОВ используется биогеохимическая реконструкция исходного органического вещества с применением биомаркеров, которые в одной из ключевых зарубежных работ, обобщающих многолетние исследования биомаркеров [Peters et al., 2008], определяются как сложные молекулярные «отпечатки» живших ранее организмов, образованные из биохимических компонентов.

Выявление источников и генезиса ОВ морских осадков проводится по комплексу органогеохимических индикаторов: нормальным алифатическим углеводородам (*n*-алканам), изотопному составу углерода  $\delta^{13}\text{C}$  и отношению органического углерода к органическому азоту (C/N). Количественная оценка доли террагенного и морского ОВ в донных осадках по органогеохимическим индикаторам осложняется разнообразием состава исходного ОВ и неопределенностью степени его диагенетической трансформации [Semiletov et al., 2005; Ветров и др., 2008; Леин и др., 2011; Беляев, 2015; Меленевский и др., 2017; Гершелис, 2018].

*Молекулярный состав нормальных алифатических углеводородов (*n*-алканов) и их молекулярные отношения* являются наиболее широко используемым молекулярным биомаркером, отражающим источники, генезис и трансформацию ОВ в процессе диагенеза [Ветров и др., 2008; Романкевич и др., 2009; Беляев, 2015; Меленевский и др., 2017]. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов индивидуально для разных типов исходной биомассы и используется в качестве инструмента воссоздания условий осадконакопления. Так, например, длинноцепочечные нечетные *n*-алканы с максимумами  $\text{C}_{23}$ ,  $\text{C}_{25}$ ,  $\text{C}_{27}$ ,  $\text{C}_{29}$ ,  $\text{C}_{31}$ ,  $\text{C}_{33}$ ,  $\text{C}_{35}$ , содержащиеся в восковых покрытиях растений, указывают на доминирующий вклад высшей наземной растительности и могут служить биомаркерами террагенного ОВ, включающего как современное ОВ, так и древнее ОВ продуктов абразии древних пород. Морские водоросли продуцируют преимущественно низкомолекулярные *n*-алканы (до *n*- $\text{C}_{17}$ ) сглаженного распределения, т. е. без явного преобладания четных или нечетных структур. Низкомолекулярные гомологи углеводородов  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{19}$  характерны для гидробионтов и планктоногенного ОВ. Для бактерий также характерно сглаженное распределение *n*-алканов в диапазоне от *n*- $\text{C}_{15}$  до *n*- $\text{C}_{28}$  [Ветров и др., 2008; Меленевский и др., 2017; Гершелис, 2018].

Молекулярное отношение *n*-алканов (отношение суммы нечетных к сумме четных *n*-алканов) — *индекс нечетности* (CPI) — также является индикатором генезиса ОВ: высокие значения CPI свидетельствуют о террагенном генезисе ОВ донных осадков и указывают на начальную стадию диагенетических преобразований ОВ в окислительных условиях, что характерно для небольших глубин шельфовых морей [Ветров и др., 2008; Меленевский и др., 2017; Гершелис, 2018].

*Величины водородного (HI) и кислородного (OI) индексов* маркируют источники первичного ОВ (аквагенного или террагенного). Так, значения HI < 100 мг/г наряду с высоким кислородным индексом OI свидетельствуют о преимущественно террагенном глубоко окисленном ОВ (гумусовое вещество), в то время как высокие значения HI (от 300 до 800) типичны для морского генезиса ОВ и преобладания восстановительных условий (сапропелевое вещество). Высокие значения водородного индекса HI являются индикатором морской (автохтонной) природы ОВ [Тиссо, Вельте, 1984; Меленевский и др., 2017].

*Изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ )* также является индикатором генезиса ОВ. Для террагенного ОВ характерен более легкий состав углерода — осадки терригенного происхождения имеют  $\delta^{13}\text{C} \sim -26 \dots -28$  ‰. Органический углерод морского происхождения содержит большее количество изотопа  $^{13}\text{C}$  вследствие худших условий фракционирования водорослями изотопов углерода в процессе фотосинтеза [Галимов, 1968; Леин и др., 2011; Vonk et al., 2012]. Изотопный состав углерода  $\delta^{13}\text{C}$  верхнего слоя осадков Восточно-Сибирского моря, по данным [Semiletov et al., 2005], меняется от  $-22.9$  ‰ на восточном шельфе, куда проникают высокопродуктивные воды тихоокеанского происхождения до  $-27$  ‰ в районах термоабразийных берегов, что свидетельствует о его смешанном генезисе с преобладанием терригенного источника. Изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) использован в работе [Гершелис, 2018] для уточнения вклада различных источников в состав органического углерода донных осадков морей Восточной Арктики: значения  $\delta^{13}\text{C}$  варьировались в пределах  $-27.4$  и  $-20.85$  ‰, демонстрируя тренд обогащения осадков стабильным изотопом углерода по мере удаления от береговой линии и увеличения влияния автохтонной (морской) компоненты ОВ. Это позволило в целом выявить тенденцию относи-

тельно равномерного замещения террагенного органического углерода морским веществом с удалением от берега по увеличению доли тяжелого изотопа  $C_{org}$ . Величины, установленные для исследуемых осадков, указывают на морское ОВ ( $\delta^{13}C = -24 \pm 3.0 \text{ ‰}$ ).

Отношение органический углерод/органический азот (C/N) часто используется для приближенной (из-за неопределенности степени диагенетической трансформации ОВ) оценки соотношения долей ОВ террагенного (аллохтонного) и морского (автохтонного) генезиса в осадках. Отношения C/N во взвеси и в морских осадках отражает соотношение богатого азотом автохтонного и обедненного азотом терригенного вещества. Имеющиеся в литературе данные по морским осадкам указывают на увеличение C/N с углублением в толщу отложений, что свидетельствует о распаде ОВ с опережающим разложением азотсодержащих органических соединений [Старикова, 1956; Бордовский, 1964]. Среднее отношение C/N во взвешенном ОВ Белого моря (представленного в основном планктоном), по данным [Беляев, 2015], составляло 7.7. Морской планктон, по данным [Ветров и др., 2008], характеризуется C/N  $\sim 6\div 7$ , и его можно использовать в расчетах  $C/N_{мор}$ . Однако следует учитывать, что богатые азотом белки планктона относятся к легкогидролизуемым соединениям и C/N изменяется в процессе диагенеза. Для оценки доли террагенного ОВ в морских осадках по C/N отношению используется линейное уравнение [Bordowskiy, 1965]:  $ОВ_{тер.} (\%) = (C/N_{образца} - C/N_{мор}) / (C/N_{тер} - C/N_{мор})$ . Террагенное ОВ может включать как современное органическое вещество, в различной степени подвергшееся преобразованию по пути в морскую среду, так и ОВ продуктов абразии древних пород, в том числе легко разрушающихся многолетнемерзлых пород. Обычно  $C/N_{тер}$  приблизительно оценивается величинами  $> 15$ , согласно [Bordowskiy, 1965], по данным [Stein, Macdonald, 2004], в Арктическом бассейне C/N терригенных осадков варьирует в пределах 10—20. Отношение C/N в поверхностных осадках Восточно-Сибирского моря изменяется от 6.5 до 14.7, более 80 % проб имеет C/N  $> 9$ , что свидетельствует о смешанном генезисе ОВ с преобладанием террагенного [Ветров и др., 2008].

**Методический подход к выявлению источников и генезиса захороненного органического вещества в стратифицированных разрезах озерных сапропелей.** Выявление источников и генезиса захороненного по глубине стратифицированных голоценовых разрезов озерных сапропелей ОВ предпочтительнее проводить *прямым методом послойного количественного подсчета остатков организмов* (комплексный биологический анализ — биостратификация) согласно методическому подходу, предложенному Н.В. Кордэ — известного специалиста по биостратификации и типологии сапропелей малых озер европейской части России и Восточного Прибайкалья [Кордэ, 1960, 1968]. Данные комплексного биологического анализа позволяют судить не только об источниках захороненного ОВ, но и помогают глубже подойти к вопросу расшифровки условий осадконакопления в озерах в геологическом прошлом (голоцен и позднеледниковье). В связи с этим прямой метод биостратификации следует признать приоритетным и наиболее надежным для целей выявления источников и генезиса ОВ, захороненного в голоценовых разрезах озерных сапропелей. В комплексе с ним могут быть использованы общепринятые органогеохимические индикаторы: углеводородные биомаркеры (нормальные алифатические углеводороды — *n*-алканы); компоненты белково-углеводного комплекса; водородный (Н) и кислородный (О) индексы; изотопный состав углерода  $\delta^{13}C$ ; отношение  $C_{org}/N_{org}$  [Leonova et al., 2018].

*Углеводородные биомаркеры.* Традиционный метод изучения молекулярного состава ОВ нефтематеринских пород — пиролиз в варианте Рок-Эвал (RE-пиролиз) и метод пиролиз-хромато-масс-спектрометрии (Пир-ХМС), благодаря своей простоте и надежности, в последнее время стал широко использоваться для исследования незрелого ОВ в образцах почв и современных озерных осадков [Disnar et al., 2003]. Это основано на том, что пиролиз ОВ образца современного осадка может быть представлен в виде сложного процесса, состоящего из ряда последовательных стадий разложения отдельных составляющих ОВ, различающихся природой и термостабильностью, а следовательно, и температурными интервалами их разложения. В результате, пирограмма анализируемого образца может быть аппроксимирована суммой из «простых» пирограмм отдельных компонентов ОВ. Метод деконволюции (разложения) экспериментальных пирограмм на пирограммы отдельных составляющих ОВ, предложенный в [Sebag et al., 2006], позволяет количественно оценивать вклад каждой компоненты ОВ в современные осадки.

Одним из главных факторов преобразования ОВ на ранних этапах диагенеза является его ферментативная переработка микроорганизмами. Из биохимических составляющих ОВ наименее устойчивыми являются белки. Далее по устойчивости следуют углеводы, лигнин и липиды. Сохранность отдельных химических компонентов определяется их структурой. Так, обычно длинноцепочечные и изопреноидные *n*-алканы изменяются в меньшей степени, чем кислород- и азотсодержащие функциональные группировки или ненасыщенные углерод-углеродные связи [Meuys, 2003; McKirdy et al., 2010].

Достоверное выявление источника ОВ (первичного биопродукта) можно провести только при комплексной интерпретации нескольких органогеохимических критериев: 1) по составу нормальных алифатических углеводородов (*n*-алканов), в том числе по соотношению гомологов с четным и нечет-

ным количеством атомов углерода в молекуле; 2) по индексу нечетности (CPI), высокие значения которого ( $\gg 2$ ) указывают на слабую диагенетическую преобразованность ОВ, тем самым маркируя постоянное поступление в осадки свежего ОВ не аквагенного, а наземного (террагенного) происхождения; 3) Pr/Ph (соотношение изопреноидов с *n*-алканами), повышенные значения этого параметра подтверждают преимущественно окислительную обстановку осадконакопления, т.е. значительный вклад наземного (террагенного) ОВ [Меленевский и др., 2011, 2015].

Одними из важнейших реликтовых углеводородов, сохраняющих свою биохимическую структуру, являются углеводороды ряда гопана. В незрелом ОВ современных осадков доминируют биогопаны — продукты диагенетической цепочки превращений бактериогопанполиола. Биосинтез гопаноидов происходит как у аэробных, так и у анаэробных бактерий, а также у некоторых видов сульфатредукторов и метанофоров [Blumenberg et al., 2006]. Стераны, насыщенные тетрациклические углеводороды C<sub>27</sub>–C<sub>35</sub>, наравне с гопанами также являются важнейшими реликтовыми биологически маркирующими углеводородами [Петров, 1984].

Отношение органического углерода к органическому азоту C/N отражает различия в биохимическом составе организмов и дает возможность приближенно (из-за неопределенности степени диагенетической трансформации ОВ) судить о генезисе органического вещества донных отложений [Виноградов, 1938]. Известно, что высшая наземная растительность бедна азотом и имеет высокое значение C/N (20–40) [Скопинцев, 1950], для диатомового планктона это отношение составляет 5.5—7.0 [Харвей, 1948], для байкальского фитопланктона (*Melosira baicalensis*) близко к 10 [Вотинцев, 1961]. Наименьшее значение C/N (4.0—4.5), по данным [Виноградов, 1938], свойственно зоопланктону, еще меньшее значение C/N (2.8—3.4) [Накопление..., 1956].

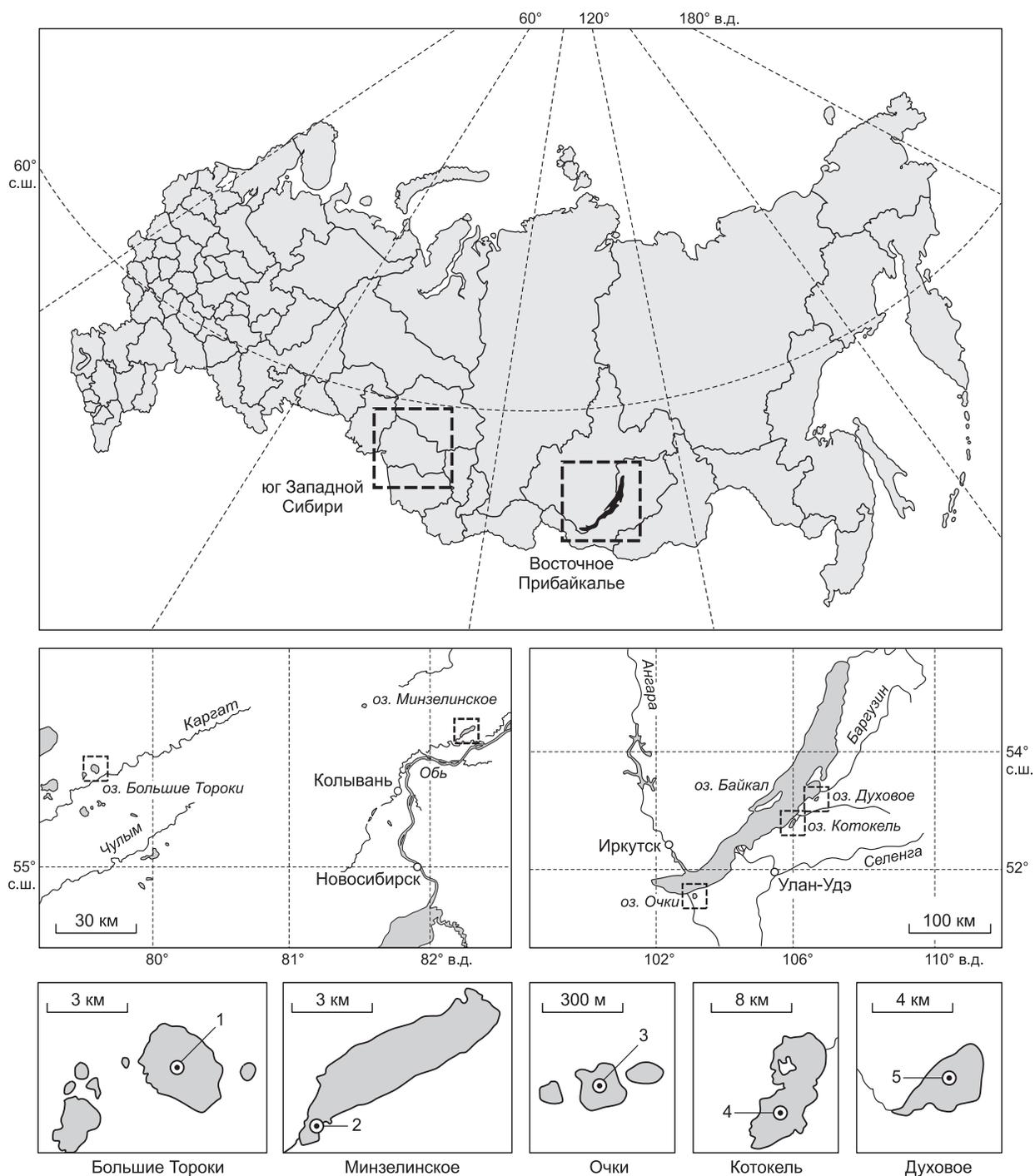
Отношение C/N не только указывает на генетическую связь ОВ осадков с исходным органическим материалом, но и отражает степень минерализации его в процессе преобразования осадков на стадии раннего диагенеза. В озере Байкал наблюдается как увеличение отношения C/N по мере углубления в толщу отложений (в колонках осадков мелководных прибрежных заливов Северного Байкала), так и его уменьшение сверху вниз в колонках осадков Среднего и Южного Байкала (последнее, вероятно, связано с накоплением в донных отложениях наиболее стойких азотсодержащих органических соединений) [Выхристюк, Лазо, 1972; Выхристюк, 1980].

Поверхностные осадки большей части северной и средней котловин Байкала имеют значения C/N, близкие к таковым в фитопланктоне, что свидетельствует о формировании органического вещества открытых районов Северного и Среднего Байкала главным образом за счет планктонных организмов и в первую очередь фитопланктона [Выхристюк, 1980]. Планктонный генезис ОВ глубоководных байкальских осадков подтверждают также исследования [Вотинцев, 1967; Тарасова, 1971]. Повышенные значения C/N (от 12 до 16) отмечены в донных отложениях прибрежных районов Байкала: по всей видимости, в составе ОВ этих районов большая роль принадлежит аллохтонным органическим остаткам в виде растительного детрита, поступающего с водами притоков и со склоновым стоком [Выхристюк, 1980]. В малых озерах влияние фактора привноса аллохтонных органических остатков на состав органического вещества сказывается на всей площади дна озера. Значения отношения C/N в поверхностном слое осадков малых озер выше 10 [Кояма, 1954; Wieckowski, 1969].

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны типовые малые озера на юге Западной Сибири с органо-минеральным типом сапропелей (Большие Тороки и Минзелинское) и типовые малые озера в Восточном Прибайкалье с органическим типом сапропелей (Котокель, Духовое, Очки) (рис. 1). Для сапропелевых озер характерны высокие скорости накопления осадков, органические отложения хорошо отражают биогеохимические процессы, содержат много палеонтологического материала для целей биостратификации и хорошо датируются радиоуглеродным методом.

**Озеро Большие Тороки** (55°25' с.ш., 80°36' в.д.) находится в лесостепной ландшафтной зоне Новосибирской области (Каргатский район) в пределах Восточно-Барабинской низменной равнины (см. рис. 1). Это типичная озерно-аллювиальная равнина, здесь нет выхода коренных пород, так как они погребены под слоем разновозрастных осадочных пород — от докембрийских до четвертичных. Четвертичная часть геологического разреза включает разнофациальные толщи. Нижние горизонты представлены кочковской свитой, сложенной очень плотными известковистыми глинами и суглинками и разнозернистыми песками озерного и субаэрального генезиса. В глинах встречаются прослои погребенных почв. Верхняя часть четвертичных толщ представлена федосовской свитой Барабы, сложенной озерно-аллювиальными суглинками и глинами [Краснов, 1984]. Наличие погребенных почв и глинистый состав отложений позволяет относить значительную часть четвертичного разреза к лёссово-почвенной серии отложений [Зыкина и др., 1981]. Лёссы накапливались в холодные этапы ледниковий, а



**Рис. 1. Карта-схема расположения озер юга Западной Сибири (Большие Тороки, Минзелинское) и озер Восточного Прибайкалья (Котокель, Духовое, Очки).**

Внизу показаны точки бурения скважин.

почвы — в теплые межледниковые этапы. Субаральные покровные лёссовидные отложения времени последнего оледенения распространены на Обь-Иртышском междуречье повсеместно, кроме первой речной террасы и поймы, и образуют слой мощностью в 5—6 м [Волков и др., 1969; Волков, 2003].

Озеро реликтового происхождения и представляет собой послеледниковый водоем, чаша его плоская, а склоны пологие. Длина озера 4.2 км, ширина — 2.9 км, глубина — 0.5 м, площадь акватории — 9.5 км<sup>2</sup>, площадь водосбора — 49.2 км<sup>2</sup>, удельный водосбор — 5.7, мощность осадков — 1.8 м [Органо-минеральное..., 1990]. Озеро бессточное, питание осуществляется за счет весенних паводков и

атмосферных осадков, расположено на площади торфяных месторождений [Органоминеральное..., 1990].

**Озеро Минзелинское** (55°33' с.ш., 83°16' в.д.) находится в подзоне южной подтайги северной лесостепной ландшафтной зоны Новосибирской области в северо-восточной части Колыванского района (см. рис. 1). Озеро занимает интрузиональное положение — находится в Обском пойменно-террасовом геоморфологическом районе на первой древней террасе левого берега Оби (терраса приподнята над поймой на 5—7 м). Эта терраса образована слоистыми песчаными и супесчаными отложениями [Органоминеральное..., 1990]. Террасовый комплекс Оби, и, в частности, левый борт речной долины, где расположено оз. Минзелинское, включает две ступени (толмачевскую и кудряшовскую террасы). Толмачевская терраса высотой около 20 м образовывалась во вторую половину позднего плейстоцена 50—30 тыс. л. н. Аллювий террасы перекрыт 10—15-метровым слоем лёссовидных суглинков времени сартанского оледенения, что является ее отличительной особенностью. Кудряшовская терраса имеет высоту около 10 м и не перекрыта лёссами, что ограничивает время ее образования позднеледниковым временем около 13—11 тыс. л. н. [Орлова, 1990]. Кудряшовская терраса имеет не типичный для речных толщ разрез. Она лишена глинистых пойменных фаций, а нацело сложена песками, часто грубокослоистыми. Такие особенности строения позволяют предполагать образование террасы в результате катастрофических стоков при спуске гигантских озерных водоемов Алтая [Волков, 2007].

Длина озера 12 км, наибольшая ширина 2.2 км, средняя глубина 0.35—0.65 м, максимальные глубины в северо-восточной части озера 2.0—3.5 м, площадь акватории изменяется от 13.8 до 19.8 км<sup>2</sup> при различных уровнях воды (средняя — 15 км<sup>2</sup>), площадь водосбора — 31.9 км<sup>2</sup>, по низкому показателю удельного водосбора (1.6—2.3) относится к аккумулятивным водоемам, мощность осадков в среднем 4.5 м. Питание озера осуществляется за счет весенних паводков и атмосферных осадков. Притоков озеро не имеет, из него вытекает р. Крутишка, которая впадает в Обь. На водосборе распространены кедровые, сосновые, березовые леса и обширные болота [Органоминеральное..., 1990].

**Озеро Котокель** (52° 49' с.ш., 108° 09' в.д.) занимает большую часть Котокельской впадины, расположенной на юго-восточном побережье Среднего Байкала в двух километрах от него (см. рис. 1). В морфоструктурном отношении Котокельская депрессия представляет собой южный отрезок кикинско-котокельско-каточик-туркинской группы впадин в пределах переходной зоны от Байкальского рифта к передовой ступени хр. Улан-Бургасы [Солоненко и др., 1968]. В геологическом строении горного обрамления и днища Котокельской впадины принимают участие различные стратифицированные образования — архейская, протерозойская и кайнозойская группы, позднепротерозойские интрузии баргузинского комплекса и др. [Краткая..., 1981].

Длина озера составляет 15 км, средняя ширина — 4.6 км, средняя глубина 4.0—4.5 м (максимальная 14 м), площадь акватории — 70 км<sup>2</sup>, площадь водосбора — 183 км<sup>2</sup>, по низкому показателю удельного водосбора (2.6) относится к аккумулятивным водоемам, мощность донных отложений составляет ~20 м, из которых на органический сапропель приходится ~6 м [Озеро..., 2013].

**Озеро Духовое** (53° 17' с.ш., 108° 52' в.д.) расположено на побережье Баргузинского залива в 18 км от устья р. Баргузин и в 2 км от Байкала у с. Максимиха (см. рис. 1). В геологическом строении побережья Баргузинского залива принимают участие различные интрузивные образования — верхнепротерозойские-нижнепалеозойские гранитоиды, палеозойские гранитоиды, сиениты, диориты и др. [Атлас..., 1993]. Озеро Духовое мелководное, лежит в обширной, почти круглой котловине, замкнутой в горах. Озеро сформировалось в позднеледниковую эпоху, после образования четвертой террасы Байкала. Длина озера составляет 2.5 км, ширина — 1.6 км, глубина — не более 2.8 м, площадь акватории озера — 7.15 км<sup>2</sup>. В озеро впадает несколько ручьев на восточном и южном берегах, из озера вытекает небольшая речка Духовая, которая впадает в Байкал [Думитрашко, 1949].

**Озеро Очки** (51° 30' с.ш., 104° 53' в.д.) расположено на юго-восточном побережье Байкала в правобережной части р. Выдринная на возвышенности ледникового происхождения у подножия хр. Хамар-Дабан (см. рис. 1). Это типичный конечно-моренный вал, каких много в устьях троговых долин, спускающихся к Байкалу с окружающих хребтов. Вал образовался в одну из стадий позднеплейстоценового оледенения и имеет форму подковы шириной около 7 км и высотой около 50 м. Река Выдринная разрезает его посередине и имеет довольно разработанную долину шириной около 200 м в наиболее узком месте. Поверхность морены выглажена, а верхний слой отложений переработан денудацией. Характерные для моренных валов инверсионные котловины неглубокие, заполненные валунно-песчаным материалом, приурочены в основном к гребню вала и образуют цепь озер и болот [Кривоногов, 2010].

Глубина оз. Очки около 3 м, в соседнем понижении рельефа расположено верховое болото Выдринское с мощностью торфа 4.5 м. Озеро составляет с верховым болотом взаимодополняющую друг друга озерно-болотную систему. Питание как озера, так и болота преимущественно атмосферное [Леонова и др., 2015], не исключено также поступление глубинных подземных вод по зонам тектонических нарушений (для этого района характерны холодные азотные и метановые воды [Атлас..., 1993]).

В основу статьи положен материал, собранный авторами в полевые сезоны 2011—2013 гг. Длинные керны озерных отложений с ненарушенной стратификацией получены в результате вибрационного бурения дна до подстилающих пород озер: Большие Тороки (1.8 м), Минзелинское (5 м), Очки (4.5 м), Духовое (7 м), Котокель (14 м). Бурение озерных отложений проводили стандартными методами, но с помощью самостоятельно созданного в ИГМ СО РАН по инициативе д.г.-м.н. С.К. Кривоногова оборудования, неоднократно опробованного на многих озерах. Бурильная установка компактная, разборная, перевозится на автомобиле, состоит из надувного понтона водоизмещением около 5 т, вышки с грузоподъемными механизмами, бура с набором штанг общей длиной 30 м. Принцип бурения вибрационный: используется модифицированный поршневой бур Ливингстона, позволяющий брать колонки ненарушенного осадка длиной 2 м и диаметром 7.5 см. После бурения керны разгружали из пробоотборника, измеряли pH и Eh озерных отложений при помощи pH-анализатора «Анион 4151», предварительно описывали и фотографировали, упаковывали в полиэтилен и пластиковые пеналы целиком, и в ненарушенном состоянии транспортировали в лабораторию для дальнейшего изучения.

Применяемая вибрационная технология бурения позволяет вскрыть всю толщу озерных отложений и войти в подстилающие породы на 15—20 м [Krivonogov et al., 2012]. Получение длинных кернов бурения является несомненным достоинством нашего подхода к исследованию геохимии озерных осадков, что дает возможность изучать диагенетическое преобразование ОВ не только в верхнем слое на границе наддонная вода—осадок по примеру [Белкина, 2003], но и по всему разрезу вскрытой бурением сапропелевой толщи, как правило, стратифицированной и сложенной неоднородным по происхождению первичным органическим материалом. Изучение полных голоценовых разрезов отложений позволяет лучше понять условия озерного седиментогенеза за весь период голоцена и позднеледниковья и вероятную смену источников поступления ОВ, а следовательно, и различный генезис ОВ в стратифицированных слоях осадочной толщи.

Пиролитический анализ в варианте Рок-Эвал (RE-пиролиз) проведен на анализаторе SR Analyzer фирмы Humble Instr.Ins.<sup>TM</sup> для термического разложения ОВ на макромолекулы. Суть метода заключается в ступенчатом нагреве исследуемых проб биопродуцентов и озерного осадка в токе гелия по температурной программе (на первой ступени при изотерме  $T = 250$  °С (3 мин), далее со скоростью 50 °С/мин до 650 °С). Поток газа из реактора поступает на пламенно-ионизационный датчик, который регистрирует в нем только углеводородную составляющую. Хромато-масс-спектрометрическим методом (Пир-ХМС), по [Каширцев и др., 2001], исследовали распределение углеводородов и лабильных компонентов белково-углеводно-лигнинных веществ в термодесорбатах биопродуцентов и озерных осадков (аналитик В.Н. Меленевский, ИНГГ СО РАН). Идентификация соединений проводилась с использованием библиотечных баз данных (NIST) масс-спектров и времен удерживания [Ralph, Hatfield, 1991].

Элементный анализ органического вещества сапропеля выполнен согласно методике [Фадеева и др., 2008] на автоматическом CHNS-анализаторе (аналитик В.Д. Тихова, НИОХ СО РАН). Кислород определяли расчетным путем.

Определение органического углерода ( $C_{орг}$ ) в пробах сапропеля проведено по методике Тюрина [Воробьева, 1998] (аналитик Л.Д. Черепихина, Институт почвоведения и агрохимии СО РАН).

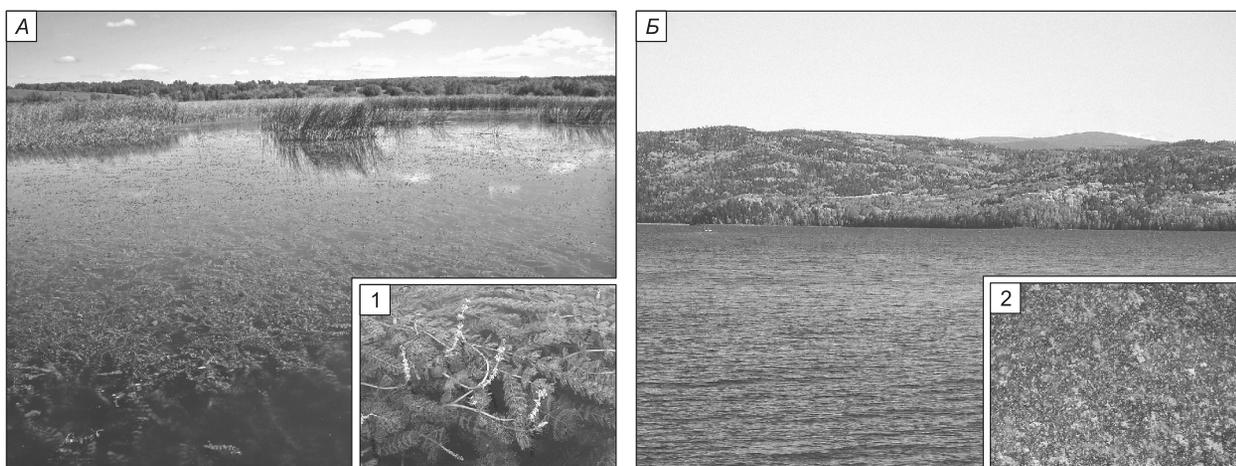
Биологический анализ сапропелевых отложений озер Очки и Минзелинское (послойный количественный подсчет остатков водных организмов, наземной и болотной растительности в стратифицированных разрезах) проведен по методу [Кордэ, 1960, 1968] (аналитик Т.А. Копотева, ИВЭП ДВО РАН).

Изучение микроморфологии и вещественного состава образцов сапропеля и биологических объектов (планктон, макрофиты) проведено с применением электронного сканирующего микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU в Центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (ЦКП МИИ СО РАН). Применяли различные режимы детектирования: режим вторичных электронов, позволяющий получить данные о морфологии рельефа; режим отраженных электронов или режим фазового контраста, который дает возможность получить картину распределения электронной плотности в исследуемой пробе; режим характеристического рентгеновского излучения, дающий возможность провести рентгеноспектральный микроанализ и получить данные по элементному составу образца, по [Goldstein et al., 1981].

Возраст сапропелевых толщ датирован радиоуглеродным методом с использованием ускорительной масс-спектрометрии (AMS  $^{14}C$ ) в лаборатории «Геохронология кайнозоя» ЦКП МИИ СО РАН (аналитики Л.А. Орлова, Е.В. Пархомчук, А.В. Петрожицкий). Определение остаточной активности углерода выполнено с помощью прибора QUANTULUS-1220 (Liquid Scintillation Counters).

## ПРОДУКЦИОННЫЕ ТИПЫ ИССЛЕДУЕМЫХ ОЗЕРНЫХ ЭКОСИСТЕМ И СОВРЕМЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Большое значение для образования органогенных донных отложений озер (сапропелей) имеет синтез первичного ОВ, который осуществляется автотрофами — фитопланктоном, перифитоном и выс-



**Рис. 2.** *А* — продукционно-макрофитный тип озерных экосистем юга Западной Сибири (оз. Минзелинское), где основным продуцентом ОВ являются макрофиты (1). *Б* — продукционно-фитопланктонный тип озерных экосистем в Восточном Прибайкалье (оз. Котокель), где основным продуцентом ОВ является фитопланктон (2).

шими водными растениями (макрофитами). Вклад каждой группы автотрофных организмов в величину создаваемой первичной продукции зависит от степени их развития в биоценозе водоема. Формирование озер с преобладающей ролью либо макрофитов, либо фитопланктона в синтезе ОВ — результат исторического развития озер при определенных сочетаниях физико-географических (внешневодоемных) и лимнических (внутриводоемных) условий [Покровская и др., 1983].

Из исследованных водоемов к *продукционно-макрофитному типу озерных экосистем*, согласно типизации [Покровская и др., 1983], относятся озера юга Западной Сибири — Большие Тороки и Минзелинское (рис. 2, *А*). По морфолимнической классификации [Савченко, 1997], соотношению площадей литоральной (прибрежной) и профундальной (глубинной) зон эти озера относятся к литоральному типу. Средняя глубина в оз. Большие Тороки составляла в августе 2012 г. 0.50 м, а в оз. Минзелинское — 0.35 м. Эти озера имеют пологое, с небольшим уклоном дно и соответствующим субстратом для укоренения погруженной растительности. Мелководность, отсутствие стратификации воды и пологое дно обуславливает в озерах массовое развитие макрофитов. Так, в оз. Большие Тороки макрофиты распространены по всей площади дна, образуя сплошной подводный ковер, а в оз. Минзелинское они образуют мощные подводные террасы в литоральной зоне водоема. В данных озерах продукция ОВ создается преимущественно за счет фотосинтетической деятельности погруженных макрофитов [Зарубина, 2013; Ермолаева и др., 2016]. Подобные озера, согласно [Покровская и др., 1983], относят к «макрофитным», подразумевая под этим термином определенные свойства их как продуцирующих систем, в которых погруженным макрофитам отведена главная, а фитопланктону — второстепенная роль при осуществлении единого внутриводоемного процесса синтеза ОВ.

В противоположность исследованным западносибирским макрофитным озерам прибайкальские озера Духовое и Котокель относятся, согласно типизации [Покровская и др., 1983], к *продукционно-фитопланктонному типу озерных экосистем*, основным продуцентом органического вещества в которых является фитопланктон (рис. 2, *Б*). По морфолимнической классификации [Савченко, 1997], оз. Духовое относится к литоральному типу, а оз. Котокель — к профундально-литоральному типу, для которого характерно уменьшение площади мелководной литорали до 10–30 % и, соответственно, увеличение площади профундали — глубоководной зоны. В озерах Духовое и Котокель создаются благоприятные условия для массового развития фитопланктона, который является основным продуцентом ОВ в современных биоценозах этих озер [Леонова и др., 2014, 2015; Романов, Ермолаева, 2014].

Озеро Очки нельзя отнести ни к типичным фитопланктонным, ни к типичным макрофитным озерам. В синтезе автотрофного органического вещества основную роль играет фитопланктон: весной и летом зеленые и диатомовые водоросли, осенью — хризодитовые водоросли. Источником аллохтонного ОВ являются сфагновые и зеленые мхи, фрагменты которых поступают в озеро из торфяных сплавин, формирующих берега, что обусловлено близким соседством с озером верхового болота Выдринское. Однако, если исключить аллохтонный источник поставки ОВ, основным продуцентом автотрофного ОВ в озере является фитопланктон [Леонова и др., 2015].

Таким образом, выявив в современных озерных биоценозах доминирующие виды продуцентов по величине их первичной продукции, можно судить лишь о современных источниках поставки ОВ в донные отложения, а также о генезисе ОВ (макрофитном или планктонном) только верхних (современных) горизонтов сапропелевых отложений. Так, основным источником поступления современного автохтонного ОВ в верхние горизонты сапропелей, формирующихся в исследованных озерах юга Западной Сибири (Большие Тороки и Минзелинское) являются макрофиты [Зарубина, 2013; Ермолаева и др., 2016]. В исследованных озерах Прибайкалья основным источником поступления современного автохтонного ОВ в верхние горизонты сапропеля в оз. Духовое [Леонова и др., 2014], оз. Котокель [Леонова и др., 2014; Романов, Ермолаева, 2014], оз. Очки [Леонова и др., 2015] являются различные группировки фитопланктона. Для выявления источников и генезиса ОВ, захороненного по всей глубине осадочной толщи озерных отложений, необходимо подтверждение генезиса ОВ комплексом органогеохимических критериев (индикаторов генезиса), а также исследование вещественного состава стратифицированных разрезов сапропелей методами электронной микроскопии (СЭМ).

## ИСТОЧНИКИ И ГЕНЕЗИС ЗАХОРОНЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В РАЗРЕЗАХ САПРОПЕЛЕЙ ИССЛЕДУЕМЫХ ОЗЕР

**Биостратификация сапропелевых отложений.** Для детального изучения источников поступления и генезиса захороненного (фоссилизированного) органического вещества по глубине стратифицированных разрезов сапропелевых отложений были выбраны прибайкальское оз. Очки и западносибирское оз. Минзелинское. В качестве приоритетного использован прямой метод послойного количественного подсчета сохранившихся остатков организмов согласно методическому подходу [Кордэ, 1960, 1968], и на основании полученных результатов биологического анализа дана биостратификация отложений этих озер.

Биостратификация голоценового разреза сапропеля оз. Очки (рис. 3, А) выявила гетерогенное происхождение органического вещества: остатки фито- и зоопланктона — автохтонный источник ОВ, а хлопья гумуса, остатки зеленых (*Drepanocladus*) и сфагновых (*Sphagnum*) мхов — аллохтонный источник ОВ.

Количество остатков планктона в верхней части разреза (0—190 см) колеблется в пределах 90—40 % с тенденцией к уменьшению с глубиной. В слое 195 см отмечен их минимум (10 %). В нижней части отложений (200—305 см) наблюдается постепенное увеличение содержания остатков планктона до 40—60 %.

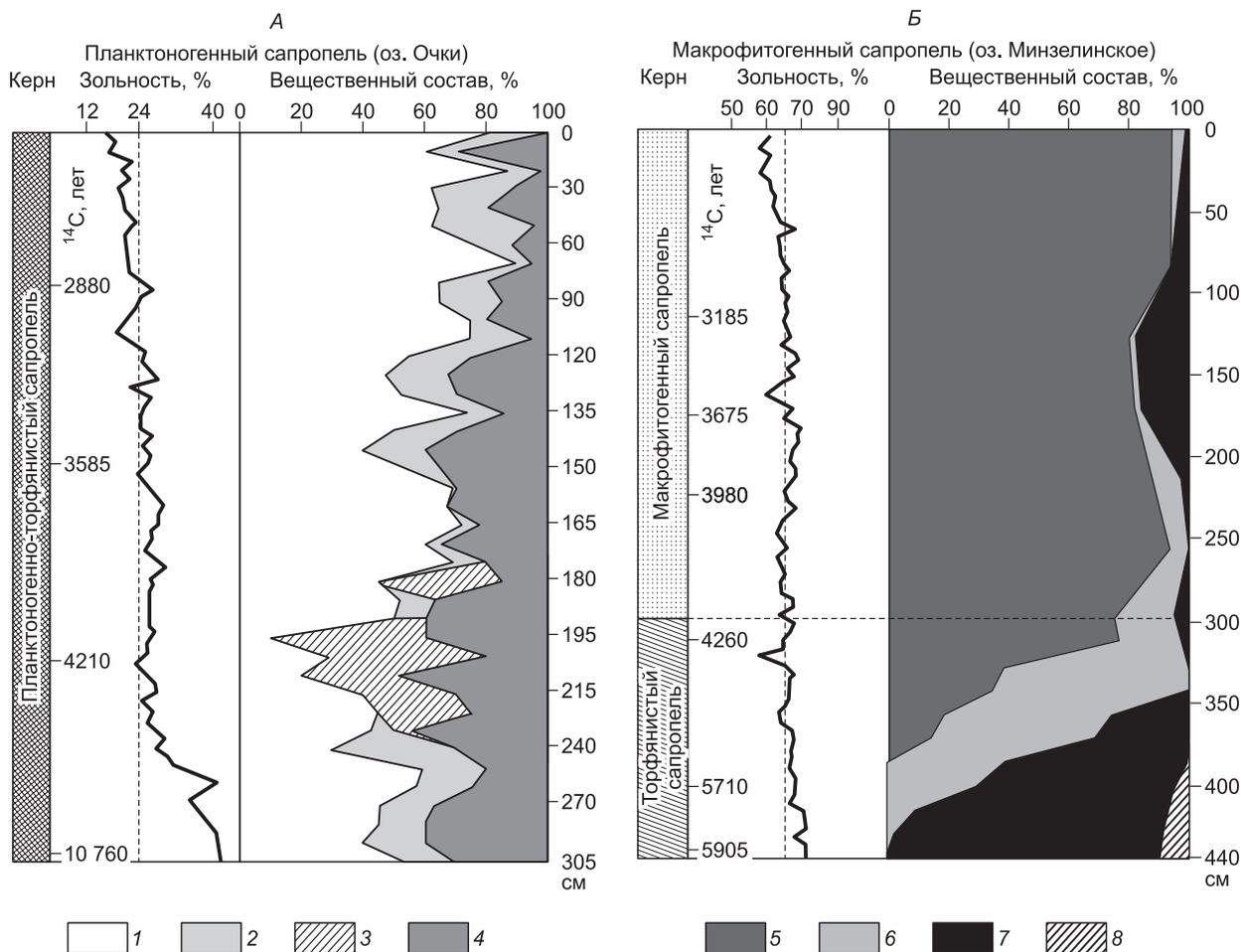
Из трех компонентов, отнесенных к аллохтонному органическому веществу, наиболее представительными являются хлопья гумуса, содержание которых имеет явную тенденцию к увеличению по глубине разреза. Так, если в верхней метровой части отложений количество хлопьев гумуса редко превышает 20 %, то в горизонтах нижней части разреза оно достигает 40—50 %. Гумусовое вещество грубое вследствие обогащения остатками тканей сосудистых растений-торфообразователей (пушицы, осок).

Остатки моховой растительности практически всегда участвуют в сложении толщи озерных отложений. Тем не менее обращает на себя внимание интервал донных осадков (180—230 см), в котором, в отличие от выше- и нижележащих слоев, найдены остатки не зеленых, а сфагновых мхов, причем в значительных количествах (до 50 %). По всему керну отложений единично встречается пыльца хвойных деревьев.

Согласно данным пигментного анализа к.б.н. М.А. Климина, отложения оз. Очки на протяжении голоцена накапливались и сохранялись практически без изменений (или с малыми изменениями) пигментных характеристик. Это возможно лишь в случае быстрой консервации растительного материала, обусловленной наличием у дна озера бескислородной зоны. Также отмечается хорошая сохранность по глубине разреза остатков зоопланктона. Слой сапропеля на глубине 75—150 см, образовавшийся в период с 3585 по 2880 лет назад, не только характеризуется максимальной скоростью осадконакопления, но и соответствует периоду максимальной продуктивности экосистемы водоема.

Таким образом, на протяжении 10 760 лет в оз. Очки формировался преимущественно планктоногенный сапропель (автохтонный источник ОВ), а с заболоченных берегов в озерный осадок поступали остатки тканей зеленых и сфагновых мхов, гумусовые вещества (аллохтонный источник ОВ).

Биостратификация голоценового разреза сапропеля оз. Минзелинское (см. рис. 3, Б) также указывает на гетерогенное происхождение органического вещества: остатки погруженных (гидриллы, телорез) и полупогруженных (рогоз, тростник) макрофитов — автохтонный источник ОВ, остатки зеленых мхов — аллохтонный источник ОВ. Верхняя толща отложений до горизонта 300 см представлена макрофитогенным сапропелем, который выглядит под электронным микроскопом в виде бесструктурной аморфной массы серого цвета. Оформленные остатки погруженных макрофитов (так называемой «мягкой» водной растительности — гидриллы, телорез) не сохраняются в разрезе сапропеля и представлены



**Рис. 3. Биостратификация голоценовых разрезов сапропеля оз. Очки (А), оз. Минзелинское (Б) по данным комплексного биологического анализа, выполненного Т.А. Коптевой (ИВЭП ДВО РАН).**

1 — планктон; 2 — зеленые мхи; 3 — сфагновые мхи; 4 — хлопья гумуса; 5 — макрофиты погруженные; 6 — гипновые мхи; 7 — макрофиты полупогруженные (гелофиты); 8 — раковины моллюсков.

аморфным детритом (до 80 %). Напротив, остатки «жесткой» водной растительности (полупогруженных макрофитов — рогоз, тростник) сохраняются и варьируют в пределах 2—7 %. Встречаются скопления бентосных диатомовых водорослей — пиннулярий.

С горизонта 300 см макрофитогенный сапропель подстилается торфянистым (гипновым) сапропелем темно-шоколадного цвета высокой степени разложения (до 50 % и более). Доля остатков гипновых (зеленых) мхов (*Drepanocladus aduncus*) постепенно увеличивается с 15 % в горизонте 300 см до 50—60 % в горизонте 335 см. В интервале керна 335—360 см торфянистый сапропель почти черного цвета, высокой степени разложения (около 70 %). Остатков макрофитов (рогоз, телорез) — 60—70 %, гипновых мхов — 40—30 %. В интервале керна 360—366 см торфянистый сапропель очень высокой степени разложения (85—90 %). Много обломков раковин моллюсков семейства Planorbidae диаметром от 0.8—1.0 до 2.5—3.0 мм, а также раковин мелких двустворчатых моллюсков (*Bivalvia*). Доля остатков гипновых мхов составляет 30 %. В интервале керна от 396 до 440 см степень разложения сапропеля изменяется от 90 до 99 %. В его составе преобладают остатки полупогруженных макрофитов — рогоза, режа камыша, остатки гипновых мхов единичны, встречается большое количество обломков раковин.

Предполагается, что в период времени, датированного в 5905 лет, в юго-западной части оз. Минзелинское, которая в настоящее время является мелководным заливом со сплавинными берегами, начались процессы заболачивания. Сильно гумусированная высокозольная масса сапропеля (интервал 440—420 см), насыщенная раковинами моллюсков, по-видимому, свидетельствует, что это был мелководный водоем, обильно поросший макрофитами. Затем началось формирование очень обводненного низинного гипнового болота и накопление торфянистого гипнового сапропеля с преобладанием *Drepanocladus aduncus*. В последующие временные периоды (3980 и 3185 лет) из-за повышения уровня воды в озере

произошло подтопление низинного болота, началось формирование мелководного залива и накопление сапропеля с преобладанием в качестве основных источников автохтонного органического вещества погруженных макрофитов, в меньшей степени фито- и зоопланктона. Процесс формирования макрофитогенного сапропеля в озере продолжается и в настоящее время.

Таким образом, на основе биостратификации голоценовых разрезов сапропелей озер Очки и Минзелинское по данным комплексного биологического анализа выявлены источники поступления и генезис захороненного органического вещества двух биологических типов сапропелей (планктоногенного и макрофитогенного, что подтверждают данные вещественного состава ОВ, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

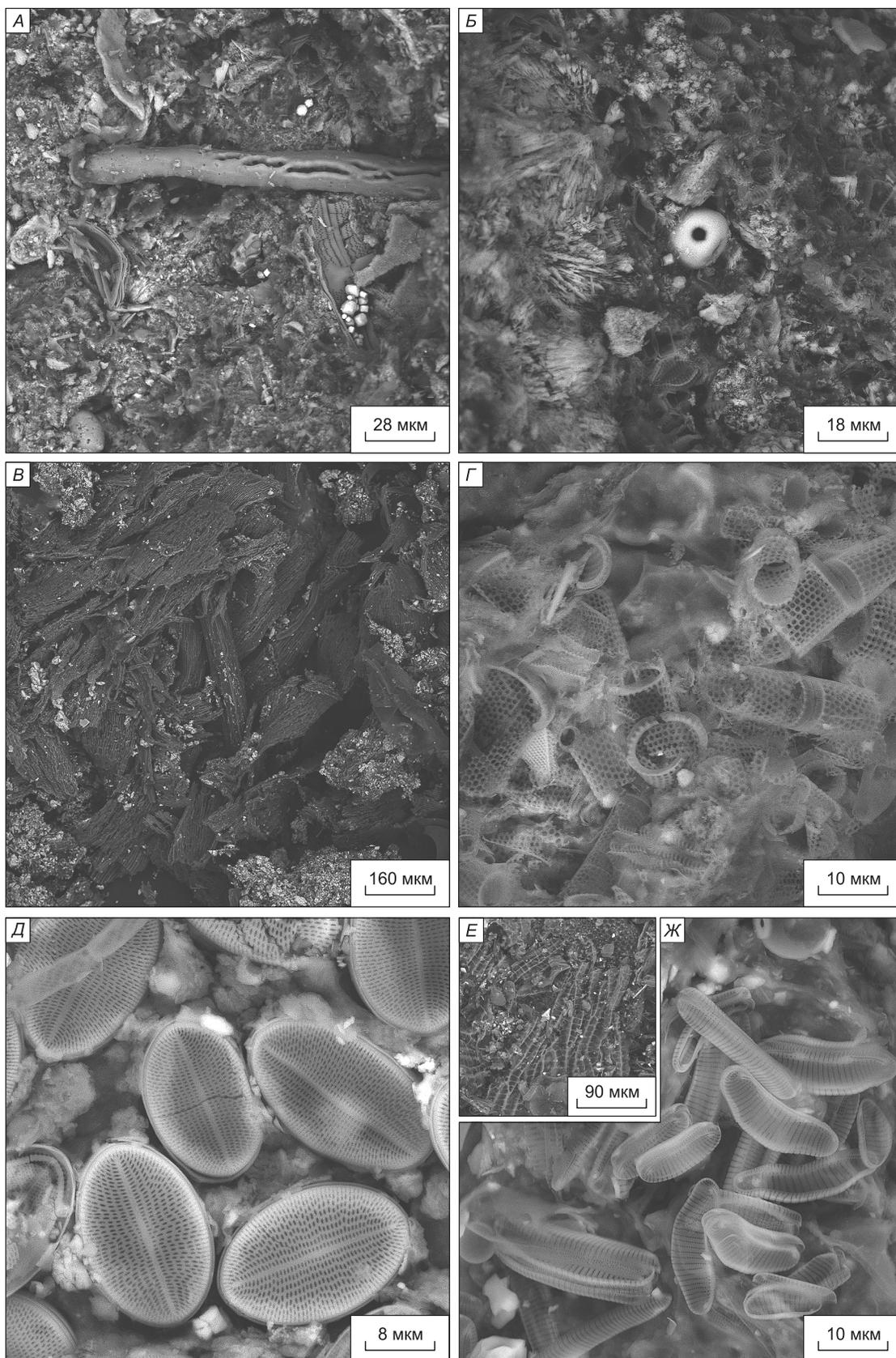
Основную часть макрофитогенного сапропеля озер Большие Тороки (рис. 4, А) и Минзелинское (рис. 4, Б) составляет аморфный детрит — совокупность мелких, от нескольких микрометров до нескольких миллиметров, аморфных частиц растений (в основном погруженных макрофитов, так называемой «мягкой» растительности) — до 80 % органического вещества. Оставшаяся доля ОВ приходится на неразложившиеся растительные остатки полупогруженных макрофитов (тростник, рогоз, так называемая «жесткая» растительность). Торфянистый сапропель оз. Минзелинское (рис. 4, В) представлен остатками макрофитов (рогоз, телорез — 60—70 %) и гипновых мхов — (40—30 %). Планктоногенные сапропели озер Котокель и Духовое, по данным СЭМ (см. рис. 4 Г, Д), представляют собой бесструктурную массу коллоидного органического вещества цианобактерий *Microcystis aeruginosa* в оз. Котокель, зеленых водорослей *Scenedesmus quadricauda* и цианобактерий *Planktolyngbya limnetica* в оз. Духовое, а также сохранившиеся панцири диатомовых водорослей — *Aulacoseira granulata* и *Synedra berolinensis*. Материал планктоногенного сапропеля оз. Очки состоит из прослоек мелкодисперсного ОВ, панцирей диатомовых водорослей (см. рис. 4, Ж) и слабо разложившихся остатков сфагновых и зеленых мхов (см. рис. 4, Е).

**Данные пиролитического анализа органического вещества.** Органическое вещество современных озерных осадков, по определению, является незрелым и представлено континуумом от остатков отмерших организмов до продуктов их переработки — биополимеров (целлюлоза, белки, лигнин, фульво- и гуминовые кислоты и др.) и геополимеров, соотношение между которыми зависит от диагенетической преобразованности ОВ. Пиролиз незрелого ОВ представляет собой сложный процесс, включающий в себя несколько стадий термодеструкции отдельных его компонентов с различными химическими свойствами и термической устойчивостью [Меленевский и др., 2015].

**RE-пиролиз.** Результаты анализа биопродуцентов (зоопланктона, фитопланктона) и осадков оз. Очки приведены на рис. 5, А. Пирограмма зоопланктона является суперпозицией трех пиков: низкотемпературного  $S_1$  с  $T_{\text{пик}} < 250$  °С, промежуточного ( $S'_2$ ) с двумя частично разделенными пиками и высокотемпературного  $S_2$ , лежащего на правом крыле промежуточного пика с температурой  $T_{\text{пик}} \approx 440$  °С. Фитопланктон представлен в основном промежуточным пиком  $S'_2$  от разложения термолабильных компонентов ОВ.

В пирограммах осадков (см. рис. 5, А), начиная с неконсолидированного (НО), явно видно преобладание высокотемпературного «керогенового» пика с температурой  $T_{\text{пик}} \approx 460$  °С до глубины 307 см. Доля углеводов (УВ), выделяющихся в этом пике относительно суммарного их количества, остается примерно постоянной до глубины 279 см, ниже она растет. Этот рост отвечает уменьшению содержания в составе ОВ лабильных, менее устойчивых соединений, а следовательно, увеличению степени его диагенетической преобразованности. Особенность пиролиза биопродуцентов и органического вещества осадков оз. Очки (см. рис. 5, А) заключается в резком отличии пирограмм биопродуцентов от пирограмм донных осадков — если для первых термическое разложение ОВ происходит в основном до 400 °С (пики  $S_1$  и  $S'_2$ ), то для вторых температура максимальной скорости разложения сдвинута в область более высоких температур. Это свидетельствует в пользу того, что уже на начальной стадии диагенеза в неконсолидированном осадке в процессе микробной переработки биомакромолекул происходит их трансформация в геомакромолекулы керогена.

Содержание ОВ довольно постоянно в интервале осадков 0—250 см и составляет около 80 %, а зольность соответственно 20 % (см. рис. 5, Б), однако данные пиролиза и элементного анализа показывают качественные изменения органического вещества (см. рис. 5, В, Г). Известно [Тиссо, Вельте, 1981], что величина водородного индекса (НІ) органического вещества определяется содержанием водорода в его составе: чем больше водорода, а следовательно, выше отношение Н/С, тем больше значение НІ, характеризующее окисленность/восстановленность органического вещества. На рисунках 5, В, Г приведены значения величин НІ и  $(\text{C}/\text{N})_{\text{ат}}$  для фито- и зоопланктона, а также их средние значения для осадка. Наиболее окисленное ОВ в основании толщи сапропеля (339 см). Это может быть обусловлено как окислительными условиями осадконакопления, так и процессами окисления в ходе раннего диагенеза, например, контактом с аэрированными подземными водами [Меленевский и др., 2015].



**Рис. 4. Вещественный состав озерных сапропелей:**

макрофитогенного (*A* — оз. Большие Тороки, *Б* — оз. Минзелинское), торфянистого (*В* — оз. Минзелинское), планктоногенного (*Г* — оз. Котокель, *Д* — оз. Духовое) и планктоногенно-торфянистого (оз. Очки: *Е* — торф, *Ж* — планктон). Электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3LMU.

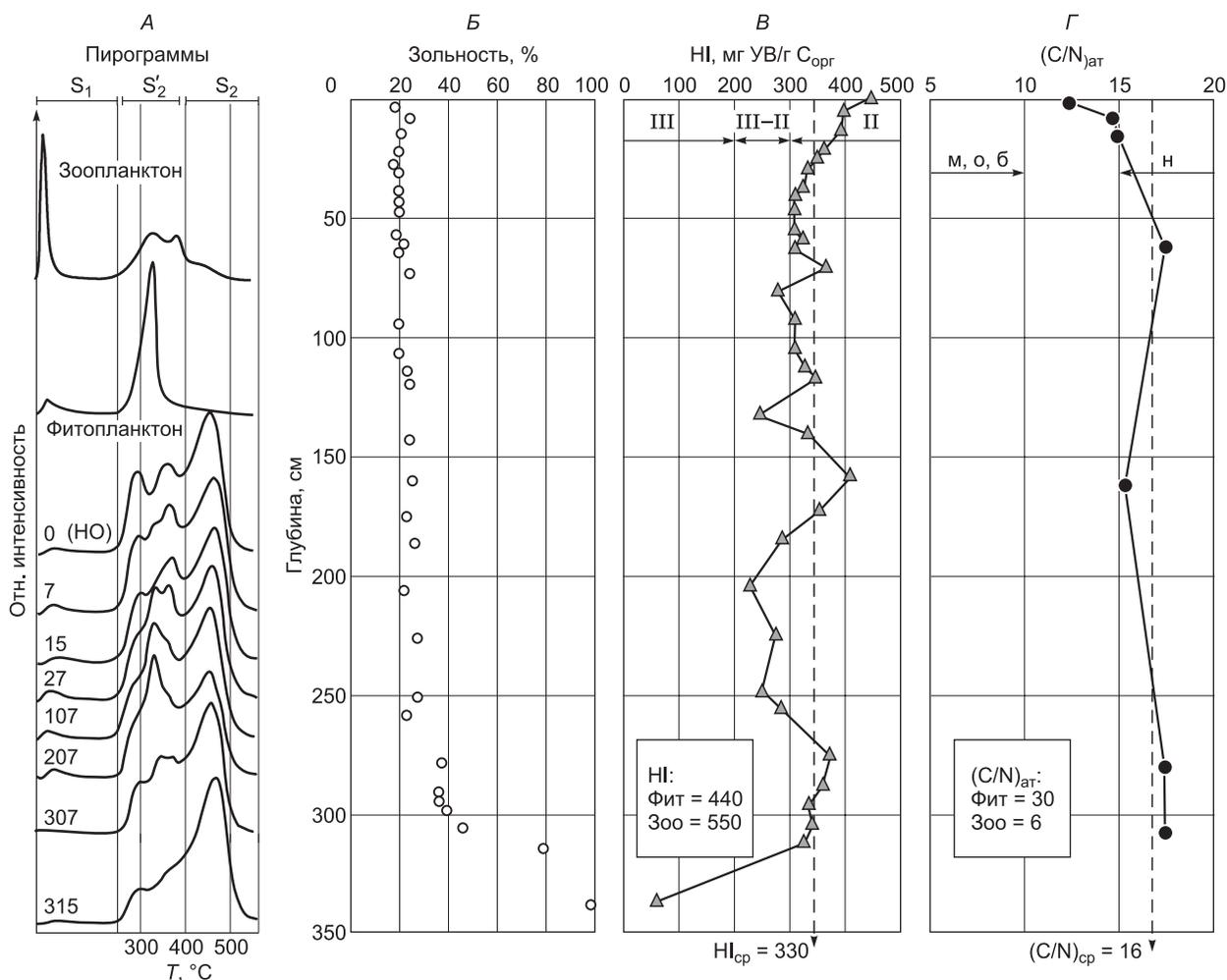
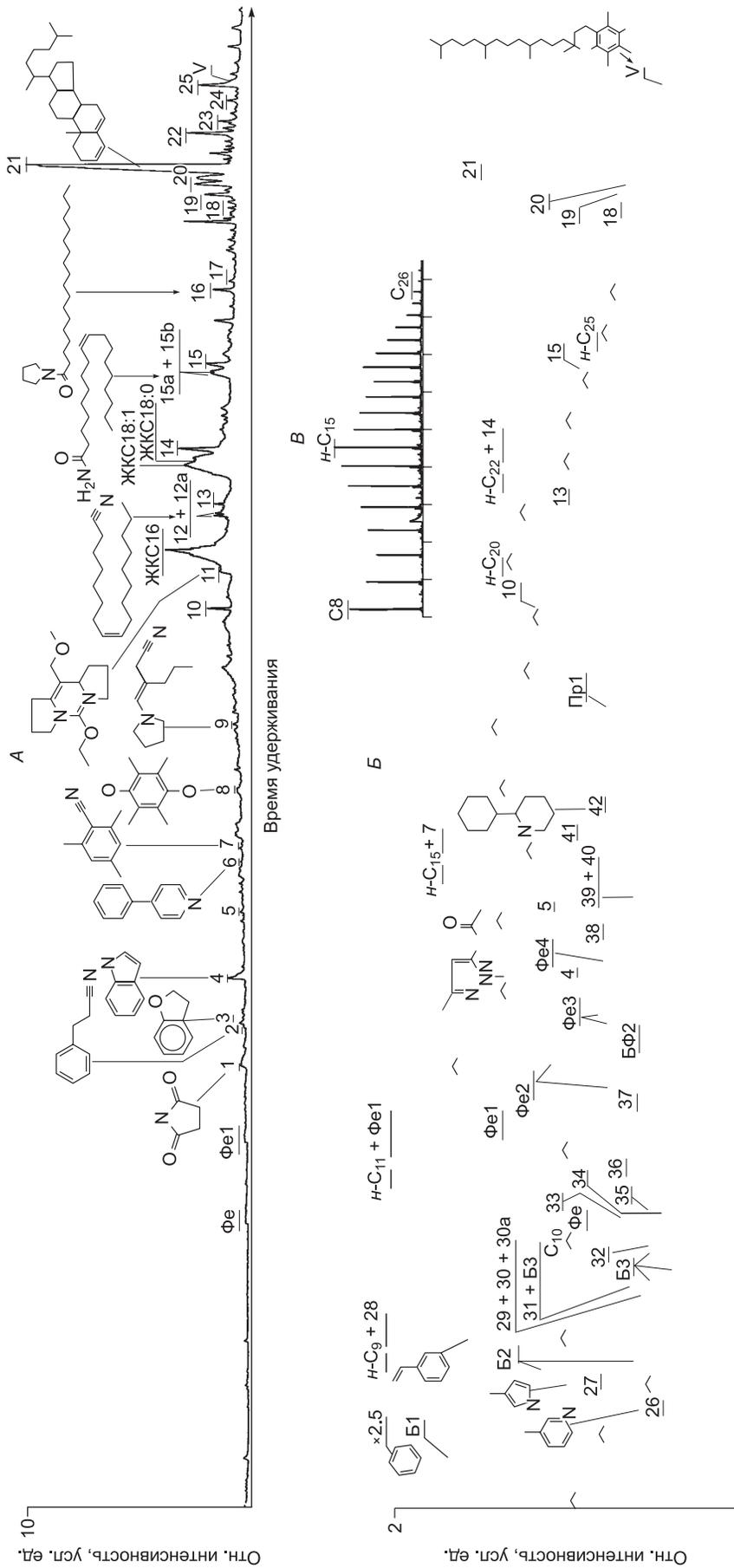


Рис. 5. А — пирограммы зоопланктона, фитопланктона и образцов осадка оз. Очки.

Цифры на пирограммах соответствуют глубинам (см) проанализированных образцов осадка, НО — неконсолидированный осадок. По оси ординат показана интенсивность сигнала пламенно-ионизационного датчика, нормализованная при температуре максимальной скорости выделения углеводородов (УВ). На графиках приведены: В — значения величин зольности, В — водородного индекса (HI) и Г — атомного отношения  $(C/N)_{ат}$  для фитопланктона и зоопланктона. HI рассчитан по формуле  $HI = \Sigma УВ \times 100 / C_{орг}$ , где  $\Sigma УВ$  — суммарное количество пиролизических углеводородов ( $S_1 + S'_2 + S_2$ ) (мг УВ/г осадка);  $(C/N)_{ат}$  рассчитано по данным элементного анализа для ОВ морского (м), озерного (о) и бактериального (б) генезиса и наземной (н) растительности соответственно.

**Пир-ХМС (хромато-масс-спектрометрия).** Хроматограммы по общему ионному току зоопланктона и фитопланктона оз. Очки представлены на рис. 6 и 7. В термодесорбате зоопланктона (см. рис. 6, А) преобладает неопределенный изомер диен-холестана (пик 21). В меньших количествах присутствуют карбоновые кислоты (ЖКС16, ЖКС18:0, ЖКС18:1). Гопаны и *n*-алканы в аналитически определяемых количествах не найдены. Среди остальных соединений доминируют азотистые соединения различного состава, структуры которых представлены на рис. 6, А. Идентифицированы члены гомологического ряда индолов (пики 4, 5), алкил-нитрилов (четные) (пики 10, 12, 12а, 13), алкил-амидов (четные) (пики 14–15, 17, 18) состава  $C_{16}–C_{22}$  с максимумом в молекулярно-массовом распределении на  $C_{16}–C_{18}$ . В пиролизате зоопланктона (см. рис. 6, В) преобладают низкомолекулярные продукты крекинга: толуол (пик Б1), далее в порядке уменьшения интенсивности пиков следуют стирол (пик 28), фенолметил (пик Фел) и дублеты — *n*-алкан/алкенов, образующие гомологический ряд в интервале  $C_9–C_{27}$  с максимумом в распределении на *n*- $C_{15}$  (см. рис. 6, В) [Меленевский и др., 2015].

В пиролизате фитопланктона (см. рис. 7, В) наиболее распространены низкомолекулярные кислородсодержащие соединения — фуранметил (пик Ф1), фурфурол (пик 5), фурфуролметил (пик 9) и средне- и высокомолекулярные соединения (см. рис. 7, А) — циклотен (пик 13), жирные кислоты (ЖКС14 и ЖКС16:0). Из липидных компонентов ОВ идентифицированы неопределенные изопреноидные УВ при-



**Рис. 6. Масс-хроматограммы по общему ионному току (ОИТ) продуктов пиролиза зоопланктона:**

*A* — при 330° С; *B* — при 610° С (последовательного нагрева этой же пробы); *B* — масс-хроматограмма по ионному току *n*-алканов. Шкала интенсивности ионного тока масс-спектрометра на масс-хроматограммах приведена в условных единицах, по [Меленевский и др., 2015].



стены (Пр1, Пр2), дифитены (Фт1–Фт3), стерены (St27:2 пик 42, St29:3 пик 44 и St29:2 пик 45). В пиролизате также присутствуют ароматические соединения ряда бензола (Б) и фенола (Фе) с различной степенью метилзамещенности (см. рис.7, Б). В отличие от зоопланктона в пиролизате фитопланктона идентифицированы только три азотистых соединения (пики 25, 34, 35). Они преобладают в зоопланктоне и, наоборот, в фитопланктоне преобладают кислородные соединения. Основными различиями ОБ зоопланктона и фитопланктона является преобладание в первом азотистых соединений компонентов белково-протеинового комплекса, а во втором – продуктов разложения полисахаридов [Меленевский и др., 2015].

Таким образом, исследование фитопланктона, зоопланктона и осадков оз. Очки с использованием пиролитических методов в вариантах РЕ-пиролиз и Пир-ХМС позволяет сделать следующие выводы. Основным источником автохтонного органического вещества в озере является фитопланктон и зоопланктон. Наличие гопаиноидных углеводородов и элементный состав ОБ свидетельствуют о вкладе биомассы микроорганизмов в формирование ОБ осадков. В донных осадках присутствует terrigenous составляющая ОБ наземной растительности, что подтверждается наличием высокомолекулярных четных *n*-алканов, кетонов, метиловых эфиров жирных кислот, высокомолекулярных четных гомологов жирных кислот, амидов, нитрилов и метоксифенольных соединений — производных лигнина, а также пониженным значением водородного индекса. Образование макромолекулярной структуры керогена начинается на ранних этапах диагенеза в неконсолидированном озерном осадке наследованием алифатических структур продуцентов ОБ. Степень разложения ОБ на молекулярные компоненты возрастает с глубиной.

**Распределение биогенных элементов ( $C_{орг}$ , Н, N, S, P) и C/N по разрезам сапропелей.** Живые организмы являются важнейшим агентом миграции химических элементов в зоне гипергенеза, поскольку в результате биоаккумуляции живое вещество накапливает основные биогенные (конституционные) элементы  $C_{орг}$ , Н, N, S, P, а также  $H_2O$ ,  $CO_2$  и минеральные соединения [Вернадский, 1978]. Поэтому распределение по разрезам сапропелей биогенных элементов, наследуемых от продуцентов автохтонного и аллохтонного органического вещества, является его важной геохимической характеристикой.

В озере Большие Тороки содержание  $C_{орг}$  в макрофитогенном сапропеле (0–120 см) варьируется в пределах 14–24 %, средние содержания Н и N составляют 2.5 и 1.7 % соответственно (рис. 8, А). В торфянистом сапропеле (120–140 см) среднее содержание  $C_{орг}$  — 23 %, Н и N — 2.9 и 2.0 % соответственно. Среднее содержание S (2.2 %) в торфянистом сапропеле выше, чем в вышележащих слоях макрофитогенного сапропеля — 0.7 %. Повышение содержания серы в торфянистом сапропеле связано с присутствием в нем пирита [Мальцев и др., 2014а].

В озере Минзелинское содержание  $C_{орг}$  в макрофитогенном сапропеле (0–300 см) изменяется от 9 до 23 % с максимумом в самом верхнем горизонте 0–5 см (см. рис. 8, Б). В интервале торфянистого сапропеля (300–460 см) содержания  $C_{орг}$  варьируются в пределах 9–19 %. Средние содержания Н и N в макрофитогенном сапропеле составляют 4.7 и 2.7 % и близки к таковым в торфянистом сапропеле (Н — 4.2, N — 2.5 %), что можно объяснить сходством источников формирования ОБ — водная и околоводная (болотная) растительность. Выявлены очень низкие содержания S по всему разрезу (< 0.2 %), за исключением интервала (420–425 см), где содержание S — 0.96 %, что связано со скоплением в этом слое фрамбоидального пирита [Мальцев и др., 2014б].

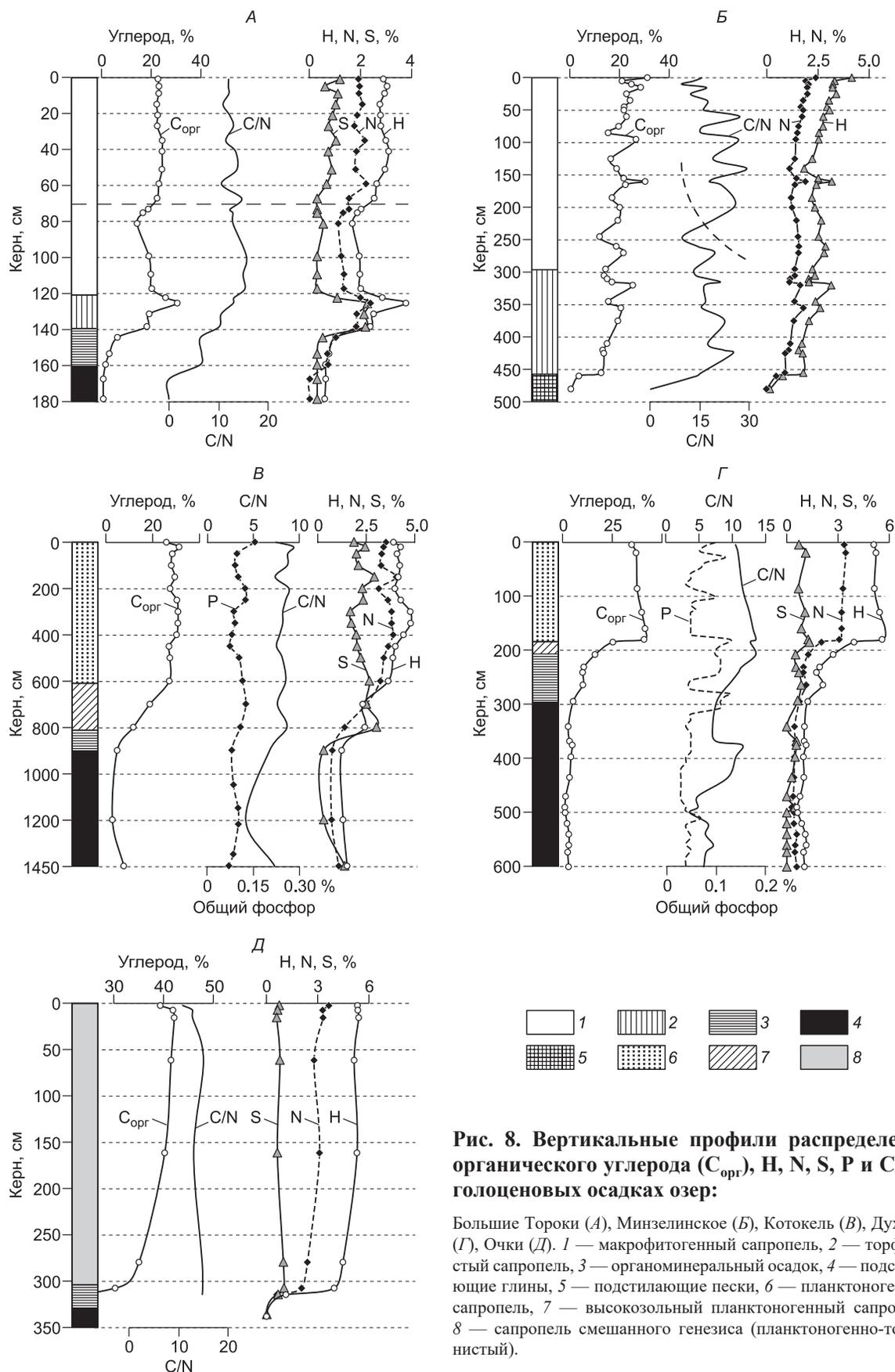
В озере Котокель содержания  $C_{орг}$  в верхнем 600-сантиметровом разрезе планктоногенного сапропеля меняется незначительно от 26 до 31 %, содержания Н — от 2 до 4%, N — от 2 до 3%, S — от 2.2 до 2.7 % (см. рис. 8, В). Стоит отметить довольно высокие содержания серы по всему разрезу сапропеля (2.2–2.7 %) по сравнению с очень низкими концентрациями в продуцентах органического вещества ( $S < 0.2$  %), что может быть обусловлено наличием в сапропеле сульфидов железа (пирита).

В озере Духовое содержание  $C_{орг}$  в верхнем интервале планктоногенного сапропеля (0–180 см) изменяется от 35 до 42 %, среднее содержание Н составляет 5 %, N — 3 %, содержание S изменяется в пределах 0.7–1.3 %, среднее содержание P — 0.07 % (см. рис. 8, Г).

В озере Очки распределение  $C_{орг}$  по разрезу планктоногенного сапропеля (0–310 см) довольно выдержанно, содержание изменяется от 39 до 42 % (см. рис. 8, Д). Средние значения Н по разрезу составляют 5.0, N — 2.9 и S — 0.8 %. Только в переходном интервале осадка (от планктоногенного к торфянистому) отмечается резкое снижение содержания Н, N, S до 1.1, 0.6 и 0.7 % соответственно.

Сравнительный анализ показывает, что содержание  $C_{орг}$ , Н, N в целом значительно выше в органическом планктоногенном сапропеле озер Котокель, Духовое и Очки по сравнению с органоминеральным макрофитогенным сапропелем озер Большие Тороки и Минзелинское.

Отношение C/N как маркер источников автохтонного и аллохтонного органического вещества. Согласно данным [Гашкина и др., 2012], при соотношении  $C/N \leq 12$  в донных отложениях малых озер доминирует ОБ автохтонного происхождения, при соотношении от 12 до 40–47 — аллохтонного. В других публикациях [Koyama, 1954; Wieckowski, 1969] делается акцент на том, что в малых озерах влияние



**Рис. 8. Вертикальные профили распределения органического углерода ( $C_{org}$ ), H, N, S, P и C/N в голоценовых осадках озер:**

Большие Торoki (А), Минзелинское (Б), Котокель (В), Духовое (Г), Очки (Д). 1 — макрофитогенный сапропель, 2 — торфянистый сапропель, 3 — органо-минеральный осадок, 4 — подстилающие глины, 5 — подстилающие пески, 6 — планктоногенный сапропель, 7 — высокосольный планктоногенный сапропель, 8 — сапропель смешанного генезиса (планктоногенно-торфянистый).

фактора привноса аллохтонного ОВ на общее ОВ сказывается на всей площади дна озера, вследствие этого значения C/N в осадках малых озер выше 10.

Распределение значений C/N по глубине стратифицированных разрезов сапропелей типовых макрофитных озер Большие Тороки и Минзелинское (см. рис. 8, А, Б) в сравнении с типовыми фитопланктонными озерами Котокель, Духовое и Очки (см. рис. 8, В, Г, Д) существенно различается. В озере Большие Тороки и Минзелинское значения C/N варьируются по глубине разрезов макрофитогенного сапропеля от 10 до 15. В слоях торфянистого сапропеля значения C/N немного выше и изменяются в пределах 15–18. В целом для всей толщи сапропеля озер Большие Тороки и Минзелинское значения C/N попадают в интервал значений C/N для органического вещества как водной (погруженные и полупогруженные макрофиты), так и наземной растительности (осоки, пушица, мхи). В целом значения C/N в разрезе сапропеля оз. Минзелинское выше, чем в оз. Большие Тороки. Это можно объяснить гетерогенностью ОВ сапропеля оз. Минзелинское, в котором, по данным биологического анализа, довольно высока доля аллохтонного ОВ — остатков гипновых мхов. Берега этого озера сильно заболочены в отличие от берегов оз. Большие Тороки.

Озеро Котокель характеризуется самыми низкими значениями C/N, которые изменяются по глубине 8-метрового разреза сапропеля от 7.4 до 9.3 (среднее по разрезу — 8.2), что попадает в интервал значений C/N для морского и озерного планктона.

В озере Духовое значения C/N варьируются по глубине 180-сантиметрового разреза планктоногенного сапропеля от 5.7 до 8.6, попадая в интервал значений C/N для морского и озерного планктона.

Делается вывод, что основным источником ОВ сапропеля озер Котокель и Духовое являлся фитопланктон.

В озере Очки значения C/N по глубине разреза сапропеля (0—310 см) варьируются в пределах 0.8—14.9, в среднем составляя 13.6. Довольно высокие значения C/N объясняются вещественным составом сапропеля — смешанным (наряду с автохтонным ОВ, образованным преимущественно фитопланктоном, высока и доля аллохтонного ОВ, представленного остатками мхов).

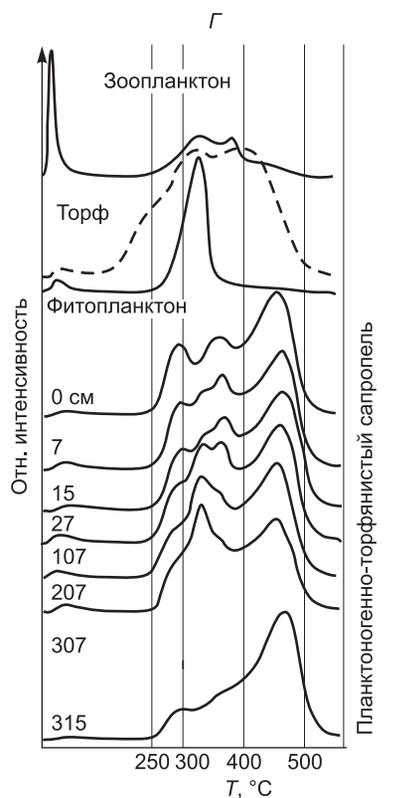
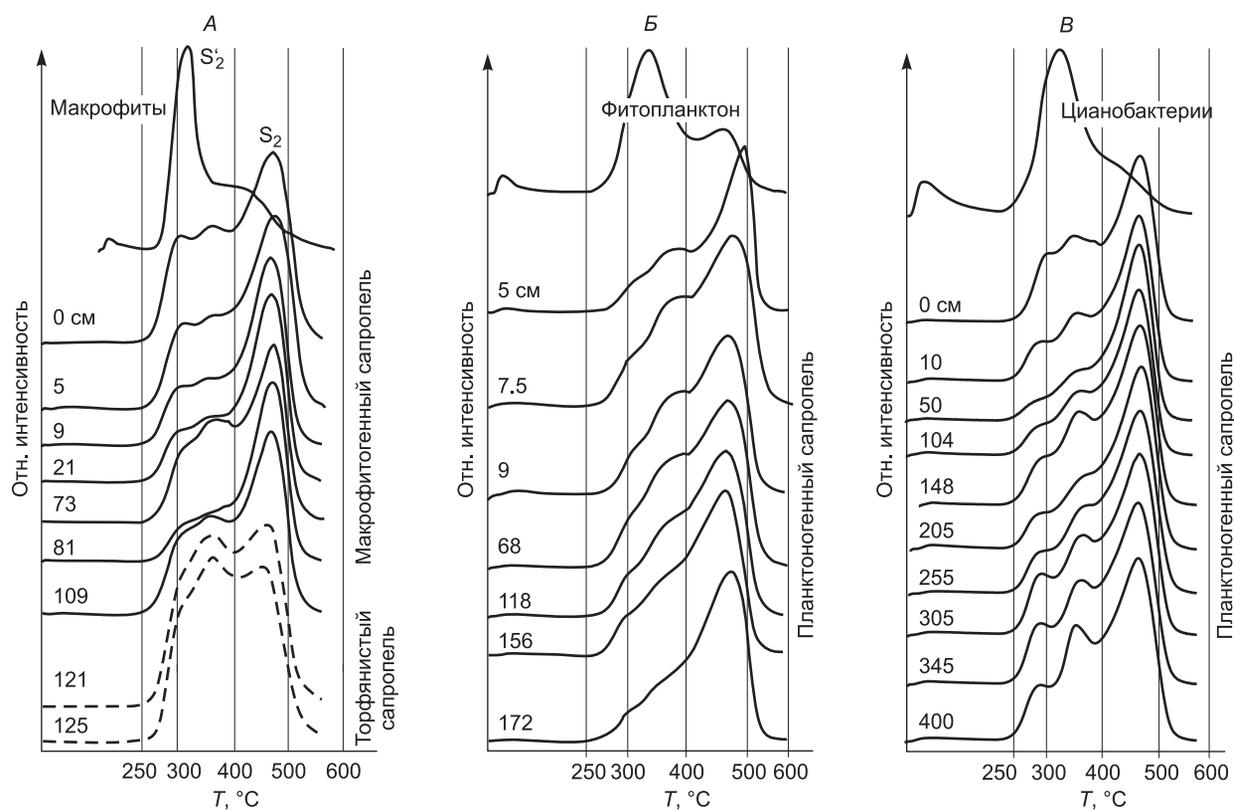
Таким образом, в исследованных типовых макрофитных озерах юга Западной Сибири (Большие Тороки, Минзелинское) в разрезах сапропелей установлено высокое содержание ОВ аллохтонного происхождения (средние значения  $C/N \geq 12$ ), источником которого являются преимущественно полупогруженные макрофиты (тростник, рогоз), а в типовых фитопланктонных озерах Восточного Прибайкалья (Котокель, Духовое, Очки) — доминирует преимущественно ОВ автохтонного происхождения ( $C/N < 12$ ), источником которого является фитопланктон. При использовании этого органогеохимического показателя вклада автохтонного и аллохтонного материала в состав донных осадков (C/N) следует учитывать, что он является приближенным из-за неопределенности степени диагенетической трансформации органического вещества.

**Диагенетическая трансформация органического вещества в озерных садках по данным пиролиза.** О степени диагенетической преобразованности ОВ современных донных осадков можно судить по данным пиролиза (в варианте Рок-Эвал). Анализ форм пирограмм осадков исследуемых озер дает представление об изменении состава ОВ в диагенезе (рис. 9). Пирограммы имеют характерные пики — высокотемпературный (500 °С), свидетельствующий о наличии в осадках макромолекулярных алифатических структур — керогена (ассоциации разнородных детритных и тонкодисперсных органических остатков, преобразованных большей частью в анаэробных условиях) и низкотемпературные пики (300—400 °С и меньше), представляющие собой лабильные компоненты белково-липидных веществ.

По данным РЕ-пиролиза установлено, что уже в самых верхних интервалах сапропелевых осадков органическое вещество подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от ОВ биопродуцентов — макрофитов, фитопланктона, цианобактерий, зоопланктона (см. рис. 9).

Сравнительный анализ пирограмм биопродуцентов и сапропеля показывает, что в составе сапропеля (уже в первых 5 см) отсутствуют лабильные белково-липидные вещества (низкотемпературные пики ~330 °С), характерные для биопродуцентов, а присутствуют высокотемпературные пики (~500 °С), отвечающие за наличие керогена. Это свидетельствует о том, что распад попадающего в осадки ОВ (и как следствие — образование керогена) начинается уже в верхних интервалах сапропеля на самых ранних стадиях диагенеза независимо от генезиса органического вещества сапропелей (планктоногенное или макрофитогенное). При дальнейшем наслоении осадков в более глубоких слоях сапропелевой толщи, по видимому, остается лишь очень стойкое ОВ, дальнейший распад которого идет уже крайне медленно.

Как уже было сказано выше, трансформация захороненного ОВ планктоногенного и макрофитогенного сапропелей идет схожим образом — все лабильные компоненты ОВ подвергаются деструкции на ранних стадиях диагенеза, что отражается на характере пирограмм, которые имеют высокотемпературные пики, маркирующие наличие в сапропеле керогена. Однако торфянистый сапропель, залегающий в нижних интервалах разреза оз. Большие Тороки и образованный «жесткой» прибрежной расти-



**Рис. 9. Пирограммы биопродуцентов и сапропелей озера Большие Тороки (А), Духовое (Б), Котокель (В), Очки (Г).**

На пирограмме оз. Очки в качестве примера показан торф из верхнего болота Выдринское, поступающий с берегов в осадки озера. Отн. интенсивность — скорость (интенсивность) выделения вещества за единицу времени при данной температуре.  $S'_2$  — характерный пик для продуцентов ОВ в диапазоне температур ~300–400 °С. Пик  $S_2$  — углеводородные продукты пиролиза керогена, 300–650 °С. Аналитик: к. ф.-м. н. В.Н. Меленевский, ИНГГ СО РАН.

тельностью (тростник, рогоз) и мхами, не имеет высокотемпературных пиков (см. рис. 9, А). Пирограммы торфянистого сапропеля имеют хорошо выраженное плато в интервале температур от 300 до 500 °С. Отсутствие высокотемпературных пиков свидетельствует о меньшей степени fossilization захороненного ОВ торфянистого сапропеля. Формы пирограмм торфянистого сапропеля из оз. Большие Тороки очень схожи с формой пирограммы сфагнового торфа (см. рис. 9, Г) из верхнего интервала (0–5 см) верхнего болота Выдринское, расположенного в непосредственной близости от оз. Очки. По-видимому, прибрежная растительность, состоящая преимущественно из трудногидролизующих веществ содержит большое количество лигнина и целлюлозы [Потехин и др., 2010], требует большего времени для fossilization и слабо подвержена процессам микробной деструкции, о чем косвенно свидетельствует схожесть форм пирограмм верхних 5 см торфа и захороненного торфянистого сапропеля с глубины 121–125 см.

Гетерогенный сапропель оз. Очки (см. рис. 9, Г), в формировании которого принимает участие как ОВ автохтонного генезиса (фито- и зоопланктон), так и ОВ аллохтонного генезиса (сфагновые мхи верхнего болота) имеет «промежоточную» форму пирограмм — среднее между макрофитогенными и планктоногенными сапропелями, с одной стороны, и торфом и торфянистым сапропелем, — с другой. В частности, пирограммы сапропеля оз. Очки хотя и имеют хорошо выраженное температурное плато, включают в себя также высокотемпературный керогеновый пик. Таким образом, лабильное ОВ фито- и

зоопланктона и цианобактерий подвергается деструкции в процессе раннего диагенеза, а трудноразлагаемое ОВ аллохтонной природы не претерпевает существенных изменений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К типично макрофитным относятся западносибирские озера Большие Тороки и Минзелинское, в которых главная роль в образовании органического вещества в современных биоценозах принадлежит водным высшим растениям (макрофитам). К типично фитопланктонным озерам относятся прибайкальские озера Духовое и Котокель, в которых главная роль в образовании органического вещества в современных биоценозах принадлежит микроскопическим водорослям фитопланктона. В озере Очки в синтезе автохтонного органического вещества основную роль играет фитопланктон, значим вклад и аллохтонного источника ОВ — сфагновых и гипновых мхов.

Исследуя вопрос об источниках и генезисе органического вещества, захороненного в стратифицированных разрезах озерных отложений, целесообразно использовать предложенный комплекс органогеохимических индикаторов для более надежных выводов.

В качестве приоритетного предлагается применять прямой метод послойного количественного подсчета сохранившихся остатков организмов, и на основе данных биологического анализа давать схематическое строение залежи и биостратификацию отложений. Авторами впервые дана биостратификация сапропелевых отложений оз. Очки (Прибайкалье) и оз. Минзелинское (юг Западной Сибири). Установлено, что в оз. Очки на протяжении 10 760 лет формировался планктоногенный сапропель (фито- и зоопланктон — автохтонный источник ОВ), а с заболоченных берегов поступали остатки сфагновых и гипновых мхов (аллохтонный источник ОВ). В озере Минзелинское в период времени, датированного в 5905 лет, на стадии обводненного низинного гипнового болота формировался торфянистый сапропель, в последующие временные периоды (3980—3185 лет) и до настоящего времени происходит накопление макрофитогенного сапропеля. На основе данных биологического анализа установлены источники поступления органического вещества в озерные осадки за весь период голоцена, что подтверждают результаты сканирующего электронного микроскопа по исследованию вещественного состава осадков из разных слоев стратифицированных разрезов.

Молекулярный состав нормальных алифатических углеводородов (*n*-алканы) и компоненты белково-углеводного комплекса рекомендуется использовать в качестве биомаркеров источников и генезиса захороненного ОВ, которые определяются как сложные молекулярные «отпечатки» живших ранее организмов, образованные из биохимических компонентов. Исследование биопродуктов и сапропеля оз. Очки пиролизическими методами в вариантах РЕ-пиролиз и Пир-ХМС показало, что основным автохтонным источником ОВ в озере являлся фито- и зоопланктон.

В пиролизате зоопланктона доминируют азотистые соединения различного состава: идентифицированы члены гомологического ряда алкил-нитрилов (четные), алкил-амидов (четные) состава  $C_{16}-C_{22}$  с максимумом в распределении на  $C_{16}-C_{18}$ . В пиролизате фитопланктона наиболее распространены низкомолекулярные кислородсодержащие соединения — фуран-метил, фурфурол, средне- и высокомолекулярные соединения — циклотен. Из липидных компонентов ОВ идентифицированы также непредельные изопреноидные углеводороды — пристены, дифитены, ненасыщенные стераны. Наличие гопаноидных углеводородов свидетельствует о вкладе биомассы микроорганизмов в формирование ОВ осадков. В сапропеле оз. Очки присутствует и террагенная составляющая ОВ (остатки наземной растительности — мхов, осок и др.), что подтверждается наличием высокомолекулярных нечетных *n*-алканов, кетонов, метиловых эфиров жирных кислот, высокомолекулярных четных гомологов жирных кислот, амидов, нитрилов и метоксифенольных соединений — производных лигнина, а также пониженным значением водородного индекса (HI). Образование макромолекулярной структуры керогена (фоссилизированного ОВ) начинается на ранних этапах диагенеза в неконсолидированном озерном осадке наследованием алифатических структур продуцентов ОВ и благодаря реакциям меланоидинообразования. Степень разложения ОВ на молекулярные компоненты возрастает с глубиной.

Отношение органический углерод/органический азот (C/N) рекомендуется использовать для приближенной (из-за неопределенности степени диагенетической трансформации ОВ) оценки соотношения долей ОВ террагенного (аллохтонного) и аквагенного (автохтонного) генезиса в озерных осадках.

В исследованных типовых макрофитных озерах юга Западной Сибири (Большие Тороки, Минзелинское) в разрезах сапропелей установлено высокое содержание ОВ аллохтонного происхождения (средние значения  $C/N \geq 12$ ), источником которого являются преимущественно полупогруженные макрофиты (тростник, рогоз), а в типовых фитопланктонных озерах Восточного Прибайкалья (Котокель, Духовое, Очки) — доминирует преимущественно ОВ автохтонного происхождения ( $C/N < 12$ ), источником которого является фитопланктон.

Распределение C/N по глубине стратифицированных разрезов сапропелей типовых макрофитных озер Большие Тороки и Минзелинское в сравнении с типовыми фитопланктонными озерами Котокель,

Духовое и Очки существенно различаются. В озерах Большие Тороки и Минзелинское значения C/N варьируются по глубине разрезов макрофитогенного сапропеля от 10 до 15, в слоях торфянистого сапропеля изменяются в пределах 15—18. В целом для всей толщи сапропеля озер Большие Тороки и Минзелинское значения C/N попадают в интервал таковых для органического вещества как водной (погруженные и полупогруженные макрофиты), так и наземной растительности (осоки, пушица, мхи).

Озеро Котокель характеризуется самыми низкими значениями C/N, которые изменяются по глубине 8-метрового разреза сапропеля от 7.4 до 9.3. В озере Духовое значения C/N варьируются по глубине 180-сантиметрового разреза сапропеля от 5.7 до 8.6, попадая в интервал значений C/N для морского и озерного планктона, на основании чего делается вывод, что основным источником ОВ сапропеля озер Котокель и Духовое является фитопланктон.

В озере Очки значения C/N по глубине разреза сапропеля (0—310 см) варьируются в пределах 0.8—14.9, в среднем составляя 13.6. Довольно высокие значения C/N объясняются вещественным составом сапропеля — смешанным (наряду с автохтонным ОВ, образованным преимущественно фитопланктоном, высока и доля аллохтонного ОВ, представленного остатками мхов).

Исследование выполнено в рамках государственного задания — проект № 0330-2016-0011, междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 125 «Условия формирования, закономерности размещения и рационального природопользования сапропелей Сибири», при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ (18-35-00072 мол\_а, 19-05-00403\_а).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Атлас Байкала** / Ред. Г.И. Галазий. М., Роскартография, 1993, 160 с.
- Белкина Н.А.** Изменение процессов окислительно-восстановительного диагенеза донных отложений Онежского и Ладожского озер под воздействием антропогенных факторов: Автореф. дис.... к. г. н. СПб, Ин-т озераведения РАН, 2003, 25 с.
- Беляев Н.А.** Органическое вещество и углеводородные маркеры Белого моря: Автореф. дис. ... к. г.-м.н. М., ИО РАН, 2015, 24 с.
- Бордовский О.К.** Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., Недра, 1964, 128 с.
- Вернадский В.И.** Живое вещество. М., Наука, 1978, 358 с.
- Ветров А.А., Романкевич Е.А.** Межгодовая изменчивость первичной продукции и потоков органического углерода в арктических морях России // *Океанология*, 2008, т. 48, № 3, с. 371—380.
- Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В., Пересыпкин В.И., Чаркин А.Н.** Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря // *Геохимия*, 2008, № 2, с. 183—195.
- Виноградов А.П.** Химический состав морского планктона // *Тр. Всес. науч.-иссл. ин-та морск. рыбн. хоз-ва и океаногр.* М., 1938, т. 7, с. 97—112.
- Волков И.А.** Плейстоценовая субаэральная толща и динамика природной среды (на примере Западной Сибири) // *Геология и геофизика*, 2003, т. 44 (4), с. 364—372.
- Волков И.А.** Роль катастрофических стоков в формировании первой террасы основных рек Сибири // *Фундаментальные проблемы квартара: итоги изучения и основные направления дальнейших исследований: Матер. V Всерос. совещ. по изучению четвертич. периода.* М., ГЕОС, 2007, с. 60—61.
- Волков И.А., Волкова В.С., Задкова И.И.** Покровные лессовидные отложения и палеогеография юго-запада Западной Сибири в плиоцен-четвертичное время. Новосибирск, Наука, 1969, 331 с.
- Воробьева Л.А.** Химический анализ почв. М., Изд-во Моск. ун-та, 1998, 272 с.
- Вотинцев К.К.** *Гидрохимия оз. Байкал.* М., Наука, 1961, 311 с.
- Вотинцев К.К.** К вопросу о современном осадкообразовании в Байкале // *Докл. АН СССР*, 1967, т. 174, № 2, с. 419—422.
- Выхристюк Л.А.** Органическое вещество донных осадков Байкала. Новосибирск, Наука, 1980, 79 с.
- Выхристюк Л.А., Лазо Ф.И.** Легкогидролизуемое органическое вещество в донных отложениях оз. Байкал // *Изв. СО АН СССР, Сер. биол. наук*, 1972, вып. 2, с. 59—63.
- Галимов Э.М.** *Геохимия стабильных изотопов углерода.* М., Недра, 1968, 224 с.
- Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.А.** Особенности распределения биогенных элементов и органического вещества в малых озерах и лимитирование их трофности на европейской территории России и Западной Сибири // *Вестник Тюмен. ун-та*, 2012, № 12, с. 17—25.
- Гершелис Е.В.** *Геохимические особенности органического вещества донных осадков в морях Восточной Арктики: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Томск, ТПУ*, 2018, 22 с.

- Думитрашко Н.В.** Рельеф берегов Байкала и история его образования // Приложение к книге Г.Ю. Верещагина «Байкал». М., Географгиз, 1949, 228 с.
- Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Романов Р.Е., Леонова Г.А., Пузанов А.В.** Гидробиологические условия формирования сапропелей в озерах юга Западной Сибири // Водные ресурсы, 2016, т. 43, № 1, с. 79—91.
- Зарубина Е.Ю.** Первичная продукция макрофитов трех разнотипных сапропелевых озер юга Западной Сибири (в пределах Новосибирской области) в 2012 году // Мир науки, культуры и образования, 2013, №5 (42), с. 441—444.
- Зыкина В.С., Волков И.И., Дергачева М.И.** Верхнечетвертичные отложения и ископаемые почвы Новосибирского Приобья. М., Наука, 1981, 204 с.
- Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филп Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Иванова И.К., Меметова Н.П.** Биодegradация насыщенных циклических хемофоссилий // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (11—12), с. 1792—1800.
- Кордэ Н.В.** Биостратификация и типология русских сапропелей. М., Изд-во АН СССР, 1960, 219 с.
- Кордэ Н.В.** Биостратиграфия отложений озера Котокель // Мезозойские и кайнозойские озера Сибири. М., Наука, 1968, с. 150—170.
- Краснов И.И.** Стратиграфия СССР. Четвертичная система. М., Недра, 1984, т. 2, 556 с.
- Краткая** объяснительная записка к геологической карте Бурятской АССР м-ба 1:500 000 / Ред. П.Ч. Шобогоров. Улан-Удэ, 1981, 148 с.
- Кривоногов С.К.** Осадконакопление во впадинах Байкальской рифтовой зоны в позднем плейстоцене и голоцене: Автореф. дис. ... д. г.-м. н. Иркутск, ИЗК СО РАН, 2010. 32 с.
- Леин А.Ю., Беляев Н.А., Кравчишина М.Д., Саввичев А.С., Иванов М.В., Лисицын А.П.** Изотопные маркеры трансформации органического вещества на геохимическом барьере вода—осадок // ДАН, 2011, т. 436, № 2, с. 228—232.
- Леонова Г.А., Бобров В.А.** Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2012, 314 с.
- Леонова Г.А., Бобров В.А., Богущ А.А., Мальцев А.Е.** Сапропели: богатства со дна озер // Наука в России, 2014, № 1, с. 28—35.
- Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К., Богущ А.А., Бычинский В.А., Мальцев А.Е., Аношин Г.Н.** Биогеохимические особенности формирования сапропеля в бессточных озерах Прибайкалья (на примере озера Очки) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (5), с. 949—970.
- Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Меленевский В.Н., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А.** Геохимия диагенеза органогенных осадков на примере малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья // Геохимия, 2018, № 4, с. 363—382.
- Лисицын А.П.** Распределение органического углерода в осадках Берингова моря // Докл. АН СССР, 1955, т. 103, № 2, с. 299—302.
- Лисицын А.П.** Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы «живого океана» // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (1), с. 15—48.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Меленевский В.Н., Лазарева Е.В., Кривоногов С.К.** Диагенетическое преобразование органоминеральных сапропелей озера Большие Тороки (Западная Сибирь) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2014а, №3 (19), с. 65—76.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К.** Геохимические особенности голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское (Западная Сибирь) // Изв. Томск. политех. ун-та, 2014б, т. 325, № 1, с. 83—93.
- Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Кобышев А.С.** Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (6), с. 751—762.
- Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А., Каширцев В.А., Кривоногов С.К.** Трансформация органического вещества в голоценовых осадках озера Очки (Южное Прибайкалье) по данным пиролиза // Геохимия, 2015, № 10, с. 925—944.
- Меленевский В.Н., Сараев С.Н., Костырева Е.А., Каширцев В.А.** Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (2), с. 273—289.
- Накопление и преобразование** органического вещества в современных морских осадках (в аспекте проблемы происхождения нефти): сборник статей / В.В. Вебер, Т.Л. Гинзбург-Карагачева, Е.А. Глебовская / Ред. М.Ф. Мирчинк. Всесоюз. науч.-исслед. геол.-развед. нефт. ин-т ВНИГНИ. М., Гостоптехиздат, 1956, 343 с.

- Озеро Котокельское: природные условия, биота, экология** / Под ред. Н.М. Пронина, Л.Л. Убугунова. Улан-Удэ, Изд-во БНЦ СО РАН, 2013, 340 с.
- Органоминеральное сырье сельскохозяйственного назначения Новосибирской области** / В.И. Бгатов, И.М. Гаджиев, Б.Н. Маликов. Новосибирск, Наука, 1990, 169 с.
- Орлова Л.А.** Голоцен Барабы. Стратиграфия и радиоуглеродная хронология // Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. Новосибирск, Наука, 1990, № 762, 127 с.
- Петров А.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.
- Покровская Т.Н., Миронова Н.Я., Шилькрот Г.С.** Макрофитные озера и их евтрофирование. М., Наука, 1983, 152 с.
- Потехин В.М., Сыроежко А.М., Пекаревский Б.В.** Теоретические основы процессов переработки природных энергоносителей. Ч. I. СПб., СПбГТИ (ТУ), 2010, 156 с.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И.** Органическое вещество Мирового океана // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (4), с. 401—411.
- Романов Р.Е., Ермолаева Н.И.** Оценка вклада планктона в формирование седиментационного потока в озере Котокель (Восточное Прибайкалье) // Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванилова, 2014, вып. 6, с. 574—584.
- Савченко Н.В.** Озера южных равнин Западной Сибири. Новосибирск, Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, 1997, 300 с.
- Скопинцев Б.А.** Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Л., Гидрометеиздат, 1950, вып. 17 (29), 290 с.
- Солоненко В.П., Тресков А.А., Жилкин В.М., Зорин Ю.А.** Сейсмоструктура и сейсмичность рифтовой системы Прибайкалья. М., Наука, 1968, 220 с.
- Старикова Н.Д.** Органическое вещество в толще осадков Берингова моря // Докл. АН СССР, 1956, т. 106, № 3, с. 519—523.
- Тарасова Е.Н.** О содержании органического вещества в сестоне // Лимнология придельтовых пространств Байкала. Л., 1971, т. 12 (32), с. 81—86.
- Тиссо Б., Вельте Д.** Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 502 с.
- Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н.** Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов // Журнал аналитической химии, 2008, т. 63, № 11, с. 1197—1210.
- Харвей Х.В.** Современные успехи химии и биологии моря. М., ИЛ, 1948, 224 с.
- Blumenberg M., Kruger M., Nauhaus K., Talbot H., Oppermann Bl., Seifert R., Pape T., Michaelis W.** Biosynthesis of hopanoids by sulfate-reducing bacteria (genus *Desulfovibrio*) // Environ. Microbiol., 2006, v. 8, p. 1220—1227.
- Bordowskiy O.K.** Sources of organic matter in marine basins // Mar. Geol., 1965, v. 3, p. 5—31.
- Goldstein G.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C., Lifshin E.** Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York, Plenum Press, 1981, 235 с.
- Gordeev V.V., Rachold V.** River input // The organic carbon cycle in the Arctic Ocean / Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. Berlin, Springer, 2004, p. 33—40.
- Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Giovanni C., Sebag D.** Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations // Org. Geochem., 2003, v. 34, p. 327—343.
- Koyama T.** Distribution of carbon and nitrogen in lake muds // J. Earth Sci., Nagoya University, 1954, № 2, p. 5—14.
- Krivosnogov S.K., Yamamuro M., Takahara H., Kazansky A.Yu., Klimin M.A., Bobrov V.A., Safonova I.Yu., Phedorin M.A., Bortnikova S.B.** An abrupt ecosystem change in Lake Beloye, southern Western Siberia: palaeoclimate versus local environment // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 2012, v. 331—332, p. 194—206.
- Leonova G.A., Kopoteva T.A., Maltsev A.E., Melenevskii V.N., Krivosnogov S.K.** Integrated methodological approach to the determination of sources and fossilized organic matter of lake sapropels // Paleolimnology of Northern Eurasia: experience, methodology, current status: proceedings of the 3rd International Conference. Kazan, Publishing House of Kazan University, 2018, p. 61—63.
- Leonova G.A., Maltsev A.E., Melenevsky V.N., Krivosnogov S.K., Kondratyeva L.M., Bobrov V.A., Suslova M.Y.** Diagenetic transformation of organic matter in sapropel sediments of small lakes (southern West Siberia and eastern Transbaikalia) // Quat. Int., 2019, v. 524, p. 40—47. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.011>.
- McKirby D.M., Thorpe C.S., Haynes Deborah E., Grice K., Krull E.S., Halverson G.P., Webster L.J.** The biogeochemical evolution of the Coorong during the mid to late Holocene: An elemental, isotopic and biomarker perspective // Org. Geochem., 2010, № 41, p. 96—110.

**Meyers P.A.** Applications of organic geochemistry to palaeolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes // *Org. Geochem.*, 2003, № 34, p. 261—289.

**Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.** The biomarker guide. Vol. 1. Biomarkers and isotopes in the environment and human history. Vol. 2. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and Earth history. Cambridge University Press, Second Edition, 2008, 492 p.

**Ralph J., Hatfield R.D.** Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials // *J. Agricult. Food Chem.*, 1991, № 39, p. 1426—1437.

**Sebag D., Disnar J.R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A.** Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by Rock-Eval pyrolysis: bulk characterization and quantification of degradation // *Eur. J. Soil Sci.*, 2006, v. 57, p. 344—355.

**Semiletov I., Dudarev O., Luchin V., Charkin A., Shin K., Tanaka N.** The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters // *Geophys. Res. Lett.*, 2005, v. 32 (10), p. 1—5.

**Stein R., Macdonald R.W.** The organic carbon cycle in the Arctic Ocean. Berlin, Springer, 2004, 363 p.

**Vonk J. E., Sanchez-Garca L., Van Dongen B. E., Alling V., Kosmach D., Charkin A. N., Gustafsson A.** Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia // *Nature*, 2012, v. 489 (7414), p. 137—140.

**Wieckowski K.** Investigation of bottom deposits in lakes of N.-E. Poland // *Mitt. Int. Limnol.*, 1969, № 17, p. 332—342.

*Рекомендована к печати 21 марта 2019 г.  
В.А. Каширцевым*

*Поступила в редакцию 27 июля 2018 г.,  
после доработки — 24 января 2019 г.*