

Длинноцепочечные алкеноны в соленых меромиктических озерах Северо-Минусинской котловины (юг Сибири): первые сведения и возможная связь с динамикой уровня

Д. Ю. РОГОЗИН^{1, 2}, А. О. БУЛЬХИН^{1, 2}, В. В. ЗЫКОВ¹, Е. А. ИВАНОВА², А. В. ДАРЬИН³,
И. А. КАЛУГИН³, О. А. БАТУРИНА⁴, М. Р. КАБИЛОВ⁴

¹Институт биофизики СО РАН
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/50
E-mail: rogozin@ibp.ru

²Сибирский Федеральный университет
660041, Красноярск, просп. Свободный, 79

³Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3

⁴Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 8

Статья поступила 13.01.2020

После доработки 03.02.2020

Принята к печати 06.02.2020

АННОТАЦИЯ

Длинноцепочечные алкеноны – липиды, продуцируемые некоторыми микроводорослями отдела *Harptophyta* в морях и континентальных водоемах – являются перспективными палеомаркерами климатических изменений, поскольку хорошо сохраняются в донных отложениях. Длина углеводородной цепи и степень ненасыщенности двойных связей данного класса липидов могут варьировать в зависимости от условий среды обитания их продуцентов. В донных отложениях двух соленых меромиктических озер Ширы и Учум, расположенных в аридной степной зоне юга Сибири (Северо-Минусинская котловина), впервые выявлено наличие длинноцепочечных алкенонов, оценено распределение их общего содержания, длины и степени ненасыщенности. В водной толще оз. Учум выявлена высокая численность продуцентов длинноцепочечных алкенонов – гаптофитовых водорослей рода *Isochrysis* (*Harptophyta*). Показано, что видовой состав гаптофитовых водорослей и состав длинноцепочечных алкенонов в исследованных озерах аналогичны таковым в соленых стратифицированных озерах Северной Америки (Саскачеван, Канада), находящихся в схожих климатических условиях и обладающих схожим составом солей. Относительное содержание алкенона C37:4 в донных отложениях последних 100 лет отражало колебания солености озер, вызванные документированными изменениями уровня воды. Тем самым показано, что длинноцепочечные алкеноны могут использоваться в качестве палеомаркера климатически обусловленных изменений уровня воды в соленых озерах юга Сибири.

Ключевые слова: длинноцепочечные алкеноны, гаптофитовые водоросли, меромиктические озера, уровень воды, климат, палеолимнологическая реконструкция, ген *18S rPНК*, метагеномика.

© Рогозин Д. Ю., Бульхин А. О., Зыков В. В., Иванова Е. А., Дарьин А. В., Калугин И. А., Батурина О. А., Кабилов М. Р., 2020

Для прогноза будущих климатических изменений необходима информация о климате прошлого, источником которой являются донные отложения морей и континентальных водоемов. Одним из перспективных молекулярных палеоиндикаторов климата являются длинноцепочечные алкеноны (ДЦА) – особый класс липидов, продуцируемый некоторыми видами гаптофитовых водорослей рода *IsochrYSIS* (Eukaryota; Haptista; Haptophyta; Prymnesiophyceae; Isochrysidales) [Longo et al., 2018] и сохраняющийся в донных отложениях в неизменном виде миллионы лет [Toney et al., 2010]. По химической структуре ДЦА являются C35 – C42 метил- и этил-кетонами с ненасыщенными двойными связями в алифатической цепи. Показано, что ДЦА в природных водоемах представлены в основном C37 – C39 молекулами с 2, 3 и 4 транс-двойными связями [Araie et al., 2018]. Кроме того, три-ненасыщенные молекулы C37 и C38 могут быть представлены изомерами с различным положением двойных связей в алифатической цепи [Longo et al., 2013, 2016, 2018].

Впервые ДЦА обнаружены в донных отложениях водоемов около 40 лет назад [Boon et al., 1978]. Позже выявлено, что степень ненасыщенности углеводородной цепи этих липидов зависит от температуры среды обитания их продуцентов [PrahI et al., 1988; Rosell-Melé et al., 1995], и этот факт был с успехом использован для палеореконструкции температуры поверхности мирового океана [Brassel et al., 1986; Müller et al., 1998; Lawrence et al., 2005]. Для количественной характеристики степени ненасыщенности, т. е. относительной доли молекул с разным количеством ненасыщенных связей, а также соотношения их изомеров предложены различные расчетные индексы (Uk_{37} , Uk_{37}' , RIK_{37} и другие), для которых выявлены корреляции с температурой воды [Rosell-Melé et al., 1995; Müller et al., 1998; Longo et al., 2016].

Помимо мирового океана, алкеноны и их продуценты присутствуют во многих озерах, как в соленых [Toney et al., 2010; Zhao et al., 2014; Araie et al., 2018], так и в пресных [Longo et al., 2016, 2018]. Показано, что длина углеводородной цепи алкенонов коррелирует с соленостью воды [Ono et al., 2009; Zhao et al., 2014]. Кроме того, оказалось, что содержание

тетра-ненасыщенных алкенонов снижается с увеличением солености [Rosell-Melé, 1998].

Несмотря на то что ДЦА широко распространены в природных водоемах, до настоящего времени не выявлено других продуцентов ДЦА, кроме нескольких видов гаптофитовых водорослей порядка Isochrysidales (Haptophyta) [Longo et al., 2018]. Выделение гаптофитовых из природных водоемов представляет собой трудную задачу, в чистые культуры выделено лишь несколько видов, продуцирующих алкеноны [Araie et al., 2018].

Хорошо известно, что объем воды бессточных озер чувствительно реагирует на флуктуации баланса “осадки – испарение”, а соленость, в свою очередь, изменяется в обратной зависимости от объема [Last, Ginn, 2005]. Поэтому алкеноны в отложениях бессточных озер, отражая колебания солености, могут служить палеоиндикаторами влажности климата. В аридной степной зоне юга Сибири существует множество соленых озер, в донных отложениях которых содержится информация о климатических флуктуациях в данном регионе. Особенно ценными объектами для палеоклиматологии являются глубокие стратифицированные озера, донные отложения которых обладают годичной слоистой структурой (варвами) [Kalugin et al., 2013]. Наилучшим образом варвные структуры сохраняются в меромиктических водоемах, поскольку постоянная анаэробная обстановка в придонных слоях воды обеспечивает сохранность органики и исключает разрушение поверхности осадка бентосными организмами (биотурбацию). Меромиктические озера достаточно редки во всем мире. Донные отложения соленого меромиктического оз. Ши́ра (Республика Хакасия) имеют варвовую слоистость и являются объектом палеолимнологических исследований [Рогозин и др., 2011; Зыков и др., 2012; Kalugin et al., 2013; Hildebrandt et al., 2015; и др.]. Расположенное неподалеку оз. Учум (Красноярский край) впервые детально охарактеризовано как меромиктическое сравнительно недавно [Рогозин и др., 2018]. Донные отложения этого озера также имеют варвовую слоистость, что делает его перспективным объектом для высокоразрешающих палеореконструкций. Для обоих озер имеются многолетние ряды данных о динамике уровня воды и солености, что позволяет сопоставить

изменения состава донных отложений с этими факторами, а также с метеорологическими данными. В обоих вышеуказанных водоемах исследования длинноцепочечных алкенонов и их продуцентов до настоящего времени не проводились. В озерах Сибири, насколько нам известно, до настоящего времени алкеноны исследовались только в донных отложениях мелководного солоноватого оз. Чаны (Новосибирская обл.) [Song et al., 2015; Longo et al., 2018].

Цель настоящей работы – выявить наличие и состав длинноцепочечных алкенонов в донных отложениях озер Ши́ра и Учум, присутствие и видовой состав гаптофитовых водорослей и оценить возможность применения длинноцепочечных алкенонов в качестве палеоиндикаторов состояния вышеуказанных водоемов и климатических вариаций в данной местности. Мы ограничились анализом только той части донных отложений, которая соответствует периоду инструментальных наблюдений за изменением уровня озер, чтобы выявить реакцию состава алкенонов отложений именно на эти изменения.

ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ

Озеро Ши́ра (54°30' с. ш., 90°11' в. д.) расположено на юге Сибири, в Ширинском районе Республики Хакасия, в 15 км от пос. Ши́ра. Озеро овальной формы, размером около 5,3 × 9,3 км, площадью около 35,9 км², максимальной глубиной 24 м (2019). В настоящее время озеро меромиктическое, средняя соленость в миксолимнионе в период летней стратификации 2002–2017 гг. составляла около 15 г·л⁻¹, а в монимолимнионе – около 19 г·л⁻¹ [Rogozin et al., 2017].

Озеро Учум (55°05' с. ш., 89°43' в. д.) расположено в 70 км к северо-западу от оз. Ши́ра, на территории Ужурского района Красноярского края, в 30 км к югу от г. Ужур. Озеро имеет овальную форму размером 1,5 × 4 км, площадь поверхности около 4 км², максимальную глубину 7,9 м (2016 г.). В настоящее время озеро меромиктическое, соленость в верхних слоях миксолимниона в период летней стратификации 2015 и 2016 гг. составляла около 24 г·л⁻¹, в придонных слоях 34 г·л⁻¹ [Рогозин и др., 2017].

Оба озера бессточные, питаются за счет поверхностного стока и подземных вод. Основным источником поступления воды в оз. Ши́ра является р. Сон. Вода обоих озер имеет сульфатно-хлоридный, натриево-магниевый ионный состав, в обоих озерах преобладают ионы сульфата и натрия. Значения рН в оз. Ши́ра около 8,9, в Учуме – около 9,3. Оба водоема обладают бальнеологическими свойствами, на их берегах функционируют известные грязевые курорты “Озеро Ши́ра” и “Озеро Учум”. На озерах осуществляются регулярные замеры уровня воды Гидрометеорологической службой РФ.

Исследуемые озера расположены на территории Северо-Минусинской котловины. Климат данной местности резко-континентальный: средняя температура июля около +18 °С, января – около –19 °С. Горный хребет Кузнецкого Алатау препятствует проникновению влажных воздушных масс с западного направления, поэтому потенциальное испарение на данной территории (600 мм·год⁻¹) превышает среднегодовое количество осадков (300 мм·год⁻¹). Аридный климат способствует формированию степного ландшафта и бессточных озер, минерализация которых обусловлена поступлением солей, вымываемых из окружающих горных пород, и их концентрированием в бессточных условиях [Гусева и др., 2012].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Отбор проб донных отложений. На оз. Ши́ра керн донных отложений длиной 74 см отбирали в мае 2019 г. с помощью гравитационного пробоотборника UWITEC (Австрия) с пластиковой трубой диаметром 90 мм, в точке с координатами 54°30'025 с. ш., 90°12'122 в. д., расположенной в центральной части озера, глубина в точке отбора составляла 22,5 м. Для гарантии сохранности верхних слоев использовали прозрачную трубу, в которой ненарушенная граница “вода – осадок” была видна глазом. Аналогично отбирались керны из оз. Учум “Учум-2015-1” (длиной 53 см) и “Учум-2015-2” (длиной 82 см) в августе 2015 г. в точке 55°05,676' с. ш., 89°43,388' в. д. В оз. Учум алкеноны анализировали только в керне “Учум-2015-2”. Керн “Учум-2015-1” был использован для оценки скорости осадконакопления.

На берегу керны разрезали вдоль, затем разделяли на два продольных полукерна с помощью пластин из листового металла, вставленных в разрез, выдерживали одни сутки на воздухе для лучшего проявления слоистых структур, фотографировали с закрепленной линейкой и делили на поперечные фрагменты толщиной 1 см, которые помещали в отдельные герметичные полиэтиленовые пакеты и хранили при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Отбор проб воды и полевые измерения. Пробы воды для анализа гаптофитовых отбিরали 28–29 мая 2019 г. в центральной части обоих озер, вблизи точек отбора донных отложений. В оз. Шира пробы брали с интервалом 1 м по глубине с помощью откачивания вакуумным насосом через шланг, в оз. Учум – с помощью батометра объемом 0,5 л. Для повышения вероятности обнаружения гаптофитовых в оз. Шира равные объемы проб, взятых в интервале 0–12 м, смешивали в одну суммарную пробу, то же делали для интервала глубин 13–19 м.

Перед отбором проб вертикальные профили температуры, кондуктивности, кислорода и редокс-потенциала измеряли с помощью погружного многоканального зонда YSI 6600 (Yellow Springs, Ohio, USA). Содержание органического вещества в донных отложениях оценивали по потере веса высушенных образцов при прокаливании при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (loss on ignition, LOI_{550}) в течение одного часа [Santesteban et al., 2004].

Седиментационные ловушки. В оз. Шира седиментационные ловушки устанавливались в периоды 14 марта – 26 мая, 27 мая – 7 июля, 8 июля – 4 сентября и 4 сентября – 24 октября 2012 г. в центральной части озера на глубине 20 м в анаэробной зоне вблизи точки с координатами $54^{\circ}30'350\text{ с. ш.}$, $90^{\circ}11'350\text{ в. д.}$ Ловушки представляли собой открытые с верхнего конца полипропиленовые цилиндры длиной 580 мм, диаметром 100 мм. Осадочный материал хранили в виде суспензии в герметичных пластиковых бутылках без воздуха в темноте при $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Анализ фитопланктона. Фитопланктон в пробах воды подсчитывали после фиксации раствором Кузьмина [Кузьмин, 1975] (1 % конечная концентрация). Фиксирование проводилось непосредственно во время отбора проб с минимальной временной задержкой. С по-

мощью метода отстаивания [Радченко и др., 2010] пробы сгущали до объема 28–50 мл. Для подсчета клеток фитопланктона использовалась камера Фукса – Розенталя (объем 0,0032 мл) под микроскопами Axiostar plus (Zess, Germany) и МБИ-11 при увеличении $\times 400$ и $\times 1000$. Видовой состав гаптофитовых водорослей определяли по [Thronsdon, 1997; Green, Pienaar, 1977] и с помощью AlgaeBase (<http://www.algaebase.org/>).

Анализ ДНК. Для анализа ДНК пробы воды профильтровывали в количестве 40–300 мл через целлюлозно-ацетатные фильтры Advantec диаметром пор 0,2 мкм (Toyo Roshi Kaisha Ltd., Япония), фильтры хранили при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тотальную ДНК выделяли с помощью набора DNeasy PowerSoil Kit (Qiagen) в соответствии с инструкцией производителя. Для механического разрушения образца использовали TissueLyser II (Qiagen) 10 мин при 30 Гц. Качество ДНК оценивали с помощью электрофореза в 1 %-м агарозном геле, а количество – на флуорометре Qubit (Life Technologies) и на спектрофотометре Nanodrop (Thermo Fisher Scientific). Регион V4 гена *18S рРНК* был амплифицирован с помощью праймеров V4F (5'-CCAGCASCYGC GGTAATTCC-3') и V4RB (5'ACTTTC-GTTCTTGATYRR-3') [Balzano et al., 2015], содержащих адаптерные последовательности (Illumina), линкер и баркод [Fadrosh et al., 2014]. Амплификацию проводили в условиях, описанных ранее [Kryukov et al., 2019]. Количество циклов для каждого образца ДНК подбирали, проводя полимеразную цепную реакцию с детекцией флуоресцентного сигнала в реальном времени на ДНК-амплификаторе CFX-96 фирмы Bio-Rad. В качестве интеркалирующего флуорофора использовался краситель Syto 82 (Invitrogene). Условием выбора цикла являлось нахождение флуоресцентного сигнала на фазе линейного логарифмического роста. В случае низкой эффективности ПЦР количество циклов увеличивали до 36. Условия термоциклирования: первый шаг – денатурация $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1 мин., далее 28–36 циклов – $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 15 с, $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 15 с, $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 15 с, последний шаг – $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 10 мин. Ампликоны смешивали по 200 нг каждый и чистили в 1 %-м агарозном геле с помощью набора MinElute Gel Extraction Kit (Qiagen). Секвенирование проводили в ЦКП “Геномика”

СО РАН (ИХБФМ СО РАН, г. Новосибирск) на секвенаторе MiSeq (Illumina), используя набор Reagent Kit v3 (2×300, Illumina). Полученные парные последовательности анализировались с помощью UPARSE скриптов, используя Usearch v11.0.667. Биоинформатическая обработка включала перекрывание парных прочтений, фильтрацию по качеству и длине, учет одинаковых последовательностей, отбрасывание синглтонов, удаление химер и получение OTU (operational taxonomic units) с помощью алгоритма кластеризации UPARSE, как было описано ранее [Kryukov et al., 2019].

Филогенетический анализ. Филогенетический анализ проводили по полученным операционным таксономическим единицам (OTU). Ближайших родственников отбирали с помощью поиска BLASTn из базы данных GenBank (NCBI). Для выполнения множественного выравнивания последовательности гена *18S rPHK* всех выбранных организмов использовали алгоритм Muscle в программе MEGA X. Отбор консервативных блоков из множественного выравнивания для их использования в филогенетическом анализе выполнили в Gblocks – Phylogeny.fr (ANSI), применяя мягкие алгоритмы обработки. Затем в программе MEGA X использовали модель замещения K2 + I (Kimura2 Has Invariant sites). Филогенетическое дерево построено на основе алгоритма Neighbor-Joining. Для получения наиболее информативного дерева использовался метод максимального правдоподобия (maximum likelihood, ML) с предварительным указанием модели замен. Поддержку ветвей дерева оценили с помощью метода Bootstrap по [Holmes, 2003] с 1000 итераций. Для визуализации филогенетического дерева применили стандартные утилиты в MEGA X [de Vargas et al., 2007].

Оценка возраста отложений. Оценка возраста и скорости накопления донных отложений оз. Шира проведена ранее по другим кернам, отобраным в этой же точке, на основе измерений активности изотопов ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{14}C в сочетании с подсчетом годовых слоев (варв) и опубликована в работе [Kalugin et al., 2013]. В качестве репера для стыковки разных кернов использовали четко визуально различимый светлый слой, расположенный на глубине около 13 см. Верхняя граница данно-

го слоя соответствует 1938–1945 гг. [Kalugin et al., 2013].

Скорость накопления донных отложений оз. Учум оценивали в настоящей работе по распределению ^{137}Cs , ^{210}Pb по методикам, описанным Д. Ю. Рогозиным с соавторами [Рогозин и др., 2017].

Анализ алкенонов. Алкеноны экстрагировались из 10–20 г влажных донных отложений в течение 24 ч смесью хлороформ – метанол (7 : 3 по объему) с добавлением внутреннего стандарта 50 мкл гексатриконтана (C36). Полученная смесь грунта с органическими растворителями пропускалась через фильтр Шотта (пористость 16) с помощью вакуумного насоса. Фильтрат пропускали через воронку с серно-кислым натрием для удаления воды. Полученную жидкость выпаривали на ротормном испарителе. Затем пробу подвергали 2-часовому омылению для отделения нейтральных липидов от жирных кислот (5 мл 6 % KOH). После охлаждения колб в них наливали 10 мл дистиллированной воды и 5 мл гексана, тщательно перемешивали для лучшего двухфазного разделения. Процедуру повторяли трижды. Объединенные гексановые экстракты промывали водой до нейтральной реакции и пропускали через безводный серно-кислый натрий для удаления воды в предварительно взвешенные колбы. Растворитель отгоняли на ротормном испарителе, а колбы с пробами помещали в эксикатор для высушивания до постоянного веса. Высушенные колбы вновь взвешивали и по разнице полной колбы и пустой определяли количество неомыляемой фракции, содержащей алкеноны.

Неомыляемые компоненты разделяли на ГХ-МС хроматографе 7890/5975С (Agilent Technologies, США) на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, скоростью газа-носителя гелия 1 мл·мин⁻¹. Температура инжектора 280 °С, начальная температура 120 °С, повышение температуры до 230 °С со скоростью 50 °С·мин⁻¹, 5 мин в изотермальном режиме и последующее повышение температуры до 320 °С со скоростью 10 °С·мин⁻¹ и 3 мин изотермального режима, температура интерфейса 230 °С, температура источника иона 150 °С, электронный удар 70 эВ, сканирование фрагментов с атомной массой от 30 до 700 ам при 0,5 с·скан⁻¹.

Идентификация основывалась на определении молекулярной массы, соотношении массы и заряда базовых пиков (например, $m/z = 43$ для метил- и $m/z = 57$ для этил-алкенов) и при сравнении масс-спектров (MeC 38:5 и MeC 38:4), доступных в литературе, представленной Jaraula et al. [2010].

По абсолютному содержанию алкенов в исследованных пробах были определены индексы ненасыщенности по формулам [Brassel et al., 1986; Longo et al., 2016]:

$$Uk37 = \frac{C37:2 - C37:4}{C37:2 + C37:3 + C37:4};$$

$$Uk38 = \frac{C38:2 - C38:4}{C38:2 + C38:3 + C38:4},$$

где $Uk37$ и $Uk38$ – индексы ненасыщенности алкенов с длиной 37 и 38 атомов углерода, $C37:n$ и $C38:n$ – содержание соответствующих алкенов в донных отложениях ($\text{мкг} \cdot \text{г}^{-1}$), где $n = 2, 3, 4$ – число двойных связей в молекулах.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристика донных отложений. Исследованные фрагменты донных отложений озер Ши́ра и Учум представляют собой черно-серый глинистый ил с высоким содержанием карбонатов, с сильным запахом сероводорода, обладают тонкой слоистой структурой. Четко выделяются слои различных оттенков серого.

Оценка скорости осадконакопления в оз. Учум. Активность ^{137}Cs охарактеризована двумя локальными максимумами на глубинах 45 и 105 мм, и полностью исчезает глубже 135 мм (рис. 1). Появление ^{137}Cs на глубине 135 мм, очевидно, соответствует 1949 г. – началу наземных ядерных испытаний на планете. Максимум активности на глубине 105 мм, вероятнее всего, соответствует 1963 г. – году максимального количества наземных ядерных испытаний. Верхний максимум на глубине 45 мм может отражать след Чернобыльской аварии 1986 г., однако этот пик, как правило, не обнаруживается в озерах Сибири. В частности, он не был выявлен в отложениях оз. Ши́ра [Kalugin et al., 2013], поэтому появление этого пика в оз. Учум, возможно, является следствием процессов переотложения. Это подтверждается нарушением монотонности спада ^{210}Pb примерно в этом же

интервале – 45–75 мм (см. рис. 1). В целом профиль ^{210}Pb недостаточно хорошо описывается экспоненциальной функцией, что не позволяет использовать его для оценки возраста отложений. Таким образом, наиболее надежной оценкой является расчет от начала ядерных испытаний, что позволяет оценить скорость накопления осадков в интервале от $125/(2015-1949) = 1,89 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ до $135/(2015-1949) = 2,05 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$. Расчет по пику 1963 г. дает близкие цифры: от $95/(2015-1963) = 1,82 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ до $115/(2015-1963) = 2,2 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$. Расчет по пику на глубине 45 мм в предположении, что это след Чернобыльской аварии, дает существенно меньшее значение – $45/(2015-1986) = 1,55 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$, что также подтверждает сомнительное происхождение этого пика. Соответственно, для оценки возраста донных отложений мы приняли среднюю скорость осадконакопления $2 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$.

Качественный состав длинноцепочечных алкенов. В донных отложениях обоих озер обнаружены алкены длиной от 37 до 40 атомов углерода (рис. 2). Фракции с 37 и 38 атомами углерода представлены соединениями с 2, 3 и 4 двойными связями, обозначаемыми как C37:2, C37:3, C37:4, C38:2, C38:3 и C38:4 соответственно. Фракция C39 в оз. Ши́ра состоит только из C39:3 и C39:4, в оз. Учум – из C39:2, C39:3 и C39:4 (см. рис. 2). Фракция C40 состоит только из C40:3 и C40:2. Алкенов C40 в обоих озерах меньше

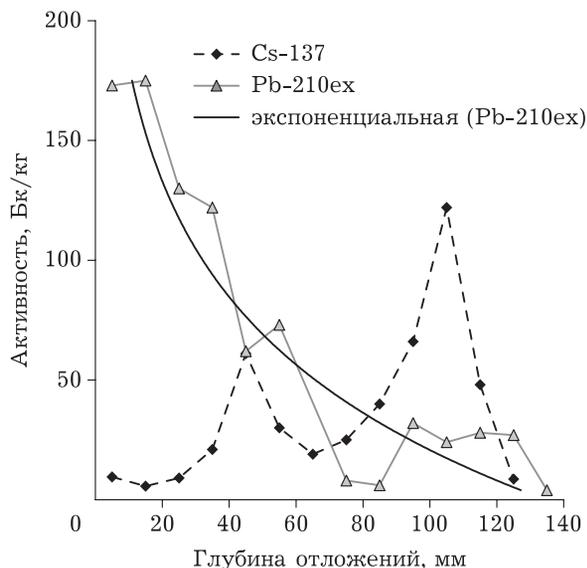


Рис. 1. Активность ^{137}Cs и ^{210}Pb в верхних слоях донных отложений оз. Учум

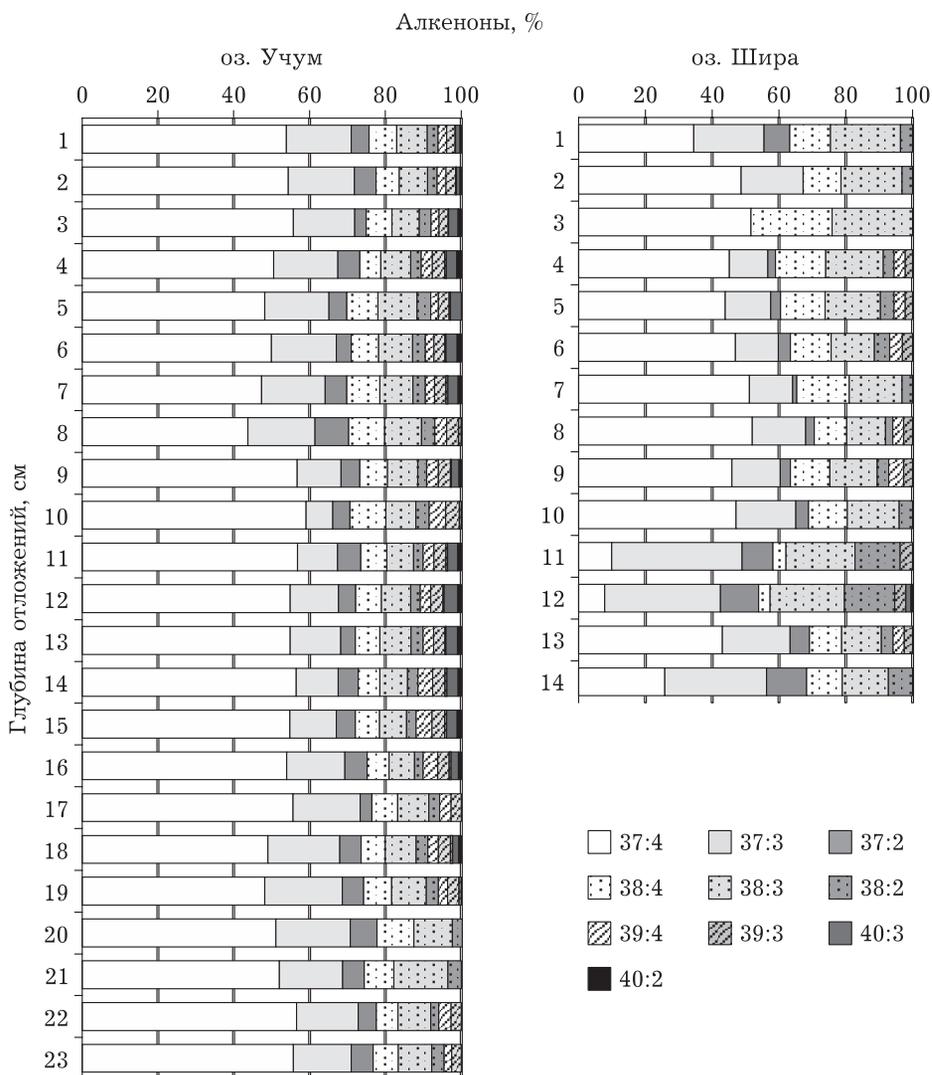


Рис. 2. Процентный состав алкенонов в донных отложениях озер Учум и Шира

всего, в оз. Шира они обнаруживаются лишь в одном образце на глубине 12 см (см. рис. 2). Стоит отметить, что алкеноны С39 и С40 отсутствуют, как правило, в образцах с наименьшим общим содержанием алкенонов. Поэтому их отсутствие, возможно, объясняется слишком малым количеством, недостаточным для детекции. В обоих озерах фракция С37 доминирует во всех без исключения пробах (см. рис. 2). Относительное содержание алкенона С37:4 в обоих озерах неравномерно и демонстрирует локальные минимумы (рис. 3, 4). Индекс ненасыщенности Uk_{37} изменяется синхронно с содержанием С37:4, прочие индексы также варьируют по глубине (см. раздел Обсуждение).

В осадочном материале седиментационных ловушек алкеноны обнаружены в пробах пе-

риода май – июль 2012 г., в остальные периоды экспонирования (март – май, июль – сентябрь, сентябрь – октябрь 2012 г.) алкеноны не были выявлены.

Количество длинноцепочечных алкенонов. В донных отложениях обоих озер распределение общего количества длинноцепочечных алкенонов неравномерно, с контрастными максимумами и минимумами (см. рис. 3, 4). Содержание ДЦА в оз. Учум было на два порядка выше, чем в оз. Шира, несмотря на примерно одинаковое количество органики (см. рис. 3, 4). Значимая корреляция общего содержания алкенонов с органикой в донных отложениях обоих озер отсутствует. В кернах обоих озер максимальное содержание алкенонов отмечено на глубинах, соответствующих концу 1970-х – началу 1980-х годов. В керне Учум-

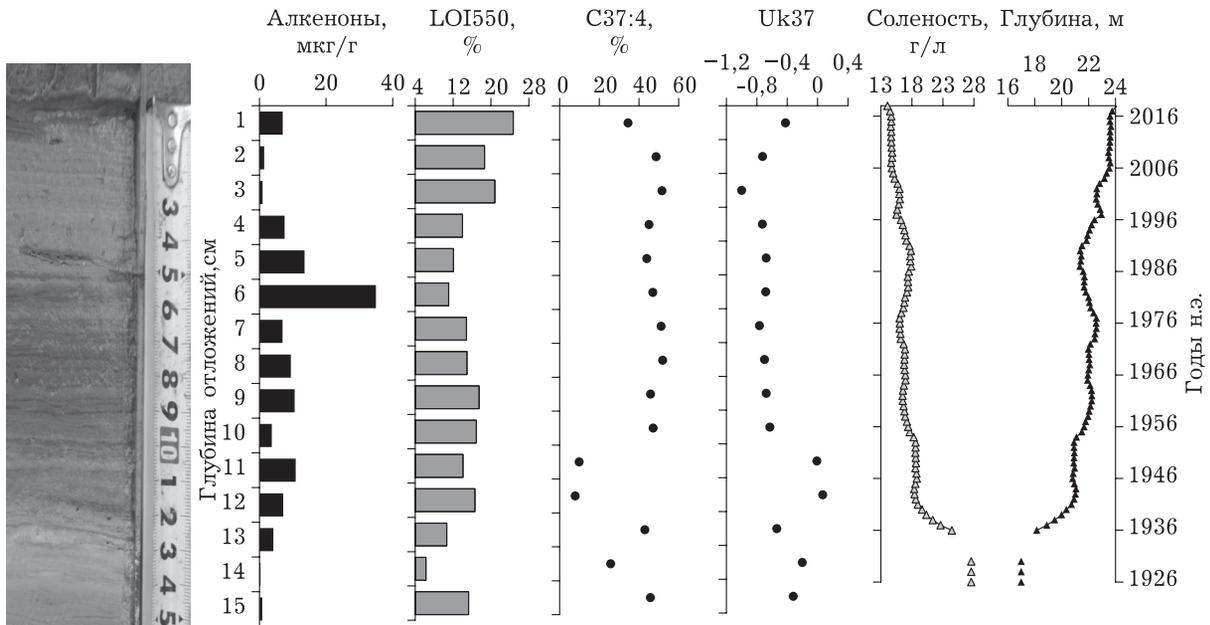


Рис. 3. Вертикальные распределения характеристик донных отложений и документированная динамика уровня и солености оз. Ширы. Соленость рассчитывалась исходя из изменений объема в предположении постоянного количества растворенных солей и соответствует измеренным в отдельные годы значениям [Rogozin et al., 2010]

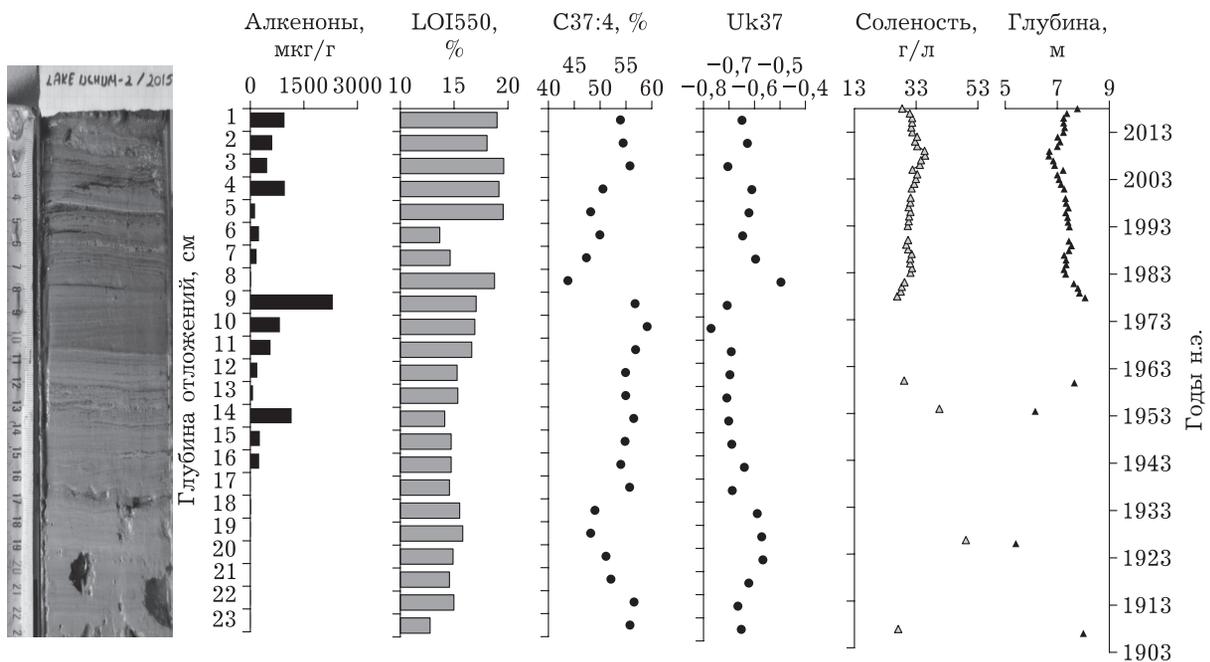


Рис. 4. Вертикальное распределение характеристик донных отложений и документированная динамика солености и максимальной глубины оз. Учум. Соленость рассчитывалась исходя из изменений объема в предположении постоянного количества растворенных солей

ма этот слой визуально выделяется как более темный (интервал 8–10 см на рис. 4).

Анализ видового состава и численности гаптофитовых водорослей. В оз. Учум мето-

дом глубокого секвенирования ампликонов, соответствующих участку V4 гена *18SpPHK*, обнаружены водоросли порядка *Isochrysidales* (рис. 5). Анализ показал, что эти водоросли

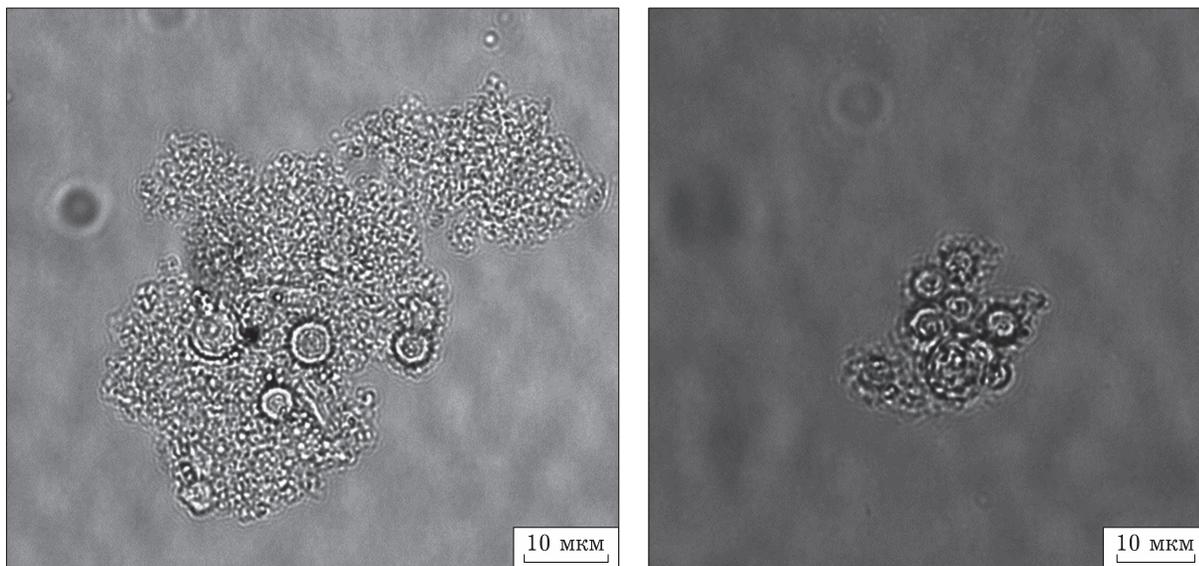


Рис. 7. Гаптофитовые водоросли из оз. Учум, морфологически схожие с *Isochrysis galbana*

массово представлены в гипolimнионе озера на глубине 5 м, т. е. на верхней границе сероводородной зоны (редокс-зона регистрировалась на уровне 5,4 м), в меньшем количестве – на глубине 4 м, еще меньше – в эпилимнионе на глубине 2 м. Выявлены три операционных таксономических единицы: OTU16 (MK092737 GeneBank NCBI) обладает 100%-м сходством с филотипом *Isochrysis* sp. из озер Канады, OTU6 и OTU205 – 99%-м сходством с вышеупомянутым филотипом (рис. 6).

Микроскопический анализ фиксированных проб воды показал, что в водорослевом сообществе оз. Учум на глубинах 4 и 5 м абсолютно доминируют сферические клетки диаметром 6 мкм, морфологически схожие с *Isochrysidales* sp. (рис. 7), их численность составляет порядка $100 \text{ л}\cdot\text{мл}^{-1}$ на глубине 4 м и резко возрастает до $6,8 \cdot 10^3 \text{ кл}\cdot\text{мл}^{-1}$ на глубине 5 м. В отличие от оз. Учум, в оз. Ши́ра водоросли порядка *Isochrysidales* не обнаружены ни молекулярно-генетическим, ни микроскопическим методом.

ОБСУЖДЕНИЕ

Факторы, влияющие на количество и состав алкенонов. Для соленых озер Северной Америки наибольшее содержание алкенонов наблюдается в глубоких соленых холодных водоемах со слабощелочными значениями рН (8,4–9) и преобладанием натрия и суль-

фата как основных ионов [Toney et al., 2010]. Показано, что более высокое содержание алкенонов наблюдается в стратифицированных водоемах, предположительно потому, что стратификация обуславливает накопление биогенов в гипolimнионе и их выброс во время весеннего перемешивания [Toney et al., 2010]. Выяснено, что наибольшая продукция алкенонов приходится именно на раннюю весну, непосредственно после схода льда [Toney et al., 2010; Longo et al., 2016]. Несмотря на то что в меромиктических водоемах полное перемешивание отсутствует, именно в меромиктических озерах Waldsea, Deadmoose (Саскачеван, Канада) содержание ДЦА было наибольшим по сравнению с голомиктическими озерами [Toney et al., 2011]. В таких озерах биогены накапливаются в монимolimнионе до высоких концентраций и могут поступать в фотическую зону при незначительных возмущениях в зоне хемоклина. В исследованных нами озерах Ши́ра и Учум условия соответствуют вышеописанным, что, очевидно, способствует развитию ДЦА-продуцирующих гаптофитовых. Так, в озерах Ши́ра и Учум максимально глубокое перемешивание миксолимниона наблюдается в конце зимы и ранней весной [Rogozin et al., 2017; Rogozin и др., 2018], что, вероятно, способствует выбросу биогенов в фотическую зону именно в начале вегетационного сезона, когда наблюдается массовое развитие гаптофи-

тов в гипolimнионе. Анализ седиментационных потоков подтвердил факт наибольшей продукции алкенонов в оз. Ши́ра именно весной и в начале лета.

Как было показано ранее Д. Ю. Рогозиным с соавторами [2018], Северо-Минусинская котловина является климатическим аналогом северной части Великих Равнин Северной Америки (так называемые Канадские прерии), а исследованные нами озера Ши́ра и Учум по ионному составу, морфологическим признакам и эктогенному происхождению являются аналогами стратифицированных озер, расположенных на вышеупомянутой территории Северной Америки [Рогозин и др., 2018]. Очевидно, этим обусловлено присутствие схожих видов гаптофитовых. Наибольшее содержание алкенонов (>500 мкг/г) в озерах канадских прерий (Саскачеван, Монитоба, Канада) характерно для меромиктических озер, как это было продемонстрировано для озер Дэдмус (Deadmoose) и Вальдси (Waldsea), что может объясняться как замедленной деструкцией в анаэробных условиях на дне, так и повышенной продукцией. Остается неизвестным, почему в меромиктических озерах продукция ДЦА столь высокая – существуют какие-то особо предпочтительные условия для гаптофитовых [Toney et al., 2011]. В нашем случае оз. Учум полностью соответствует вышеупомянутым озерам Канады, тогда как в оз. Ши́ра относительно низкое содержание алкенонов, вероятно, обусловлено его относительно неустойчивой стратификацией и/или слабой освещенностью в зоне хемоклина из-за его глубокого расположения (свыше 13 м) [Rogozin et al., 2009]. Содержание ДЦА на уровне тысяч микрограмм, как в оз. Учум, характерно для меромиктических озер Канадских прерий, тогда как на порядок меньшие концентрации показаны для голомиктических и нестратифицированных озер [Toney et al., 2010; 2011].

Гаптофитовые водоросли. В настоящей работе в оз. Ши́ра гаптофитовые не были выявлены, хотя их присутствие не вызывает сомнений, судя по наличию алкенонов в отложениях и седиментационных ловушках. Наиболее вероятное объяснение заключается в том, что применяемая нами схема отбора проб воды не позволила захватить горизонты с максимальной численностью, в то время

как фоновая численность, вероятно, невысока, беря во внимание относительно низкое содержание алкенонов в отложениях. Известно, что в стратифицированных озерах популяции фототрофных микроорганизмов могут локализоваться в градиентных зонах вблизи термо-, хемо- и/или галоклина. Так, в оз. Учум высокая численность гаптофитовых вблизи хемоклина вполне согласуется с вышесказанным.

Стоит заметить, что в нашем предыдущем исследовании оз. Учум в августе 2015 г. отчетливый пик хлорофилла *a* был обнаружен непосредственно над хемоклином на глубине 5,4 м в интервале глубин 10 см с помощью многошприцевого устройства, отбирающего пробы воды одновременно через интервал 5 см [Рогозин и др., 2018]. Вполне вероятно, что данный пик был обусловлен массовым скоплением гаптофитовых. В мае 2016 г. микроскопический анализ выявил массовые скопления клеток водорослей, морфологически схожих с наблюдаемыми в настоящей работе *Isochrysis* sp., на глубинах 4 и 4,4 м. Тогда они были ошибочно приняты нами за *Chlorella vulgaris* (Chlorophyta) [Рогозин и др., 2018].

По-видимому, различие между озерами Ши́ра и Учум в содержании ДЦА обусловлено различием в численности гаптофитовых водорослей: их численность в оз. Учум более чем на порядок выше, чем в оз. Ши́ра, что объясняется более благоприятными условиями в гипolimнионе: большей освещенностью и, возможно, большим количеством биогенов, поступающих из минималимниона в период весеннего разрушения хемоклина.

Выявленные в оз. Учум филоциты принадлежат к так называемой группе II гаптофитовых, типичной для соленых континентальных водоемов. Аналогичные виды группы II обнаружены во многих соленых озерах мира, в том числе в меромиктических озерах Канадских прерий Waldsea и Deadmoose [Araie et al., 2018]. В солоноватом оз. Чаны (Новосибирская область) на основании соотношения изомеров С37:а и С37:б также показано, что преобладают гаптофиты группы II [Longo et al., 2018].

Распределение алкенонов и уровень озер. В своей истории оба озера испытывали значительные изменения уровня. Так, в период с 1910-х по 1930-е годы наблюдалось усыхание всех бессточных озер Северо-Минусинской котловины до минимального уровня,

сменившееся резким подъемом до почти современного уровня [Кусковский, Кривошеев, 1989; Rogozin et al., 2010; Рогозин и др., 2018]. Минимальный зарегистрированный уровень оз. Ши́ра был на 7 м ниже современного (1926 г.), оз. Учум – на 2 м. Минерализация озер менялась соответственно в обратной зависимости от объема воды [Кривошеев, Хасанов, 1990; Rogozin et al., 2010].

Контрастное распределение общего содержания алкенонов в верхней части кернов, а именно – резкое увеличение после предположительно 1920-х годов, совпадает по времени с документированным повышением уровня обоих озер (см. рис. 3, 4). На основе недавних наблюдений показано, что в оз. Ши́ра в период подъема уровня соленость в верхней части водной толщи снижалась вследствие притока пресной воды, соответственно усиливались градиент солености и стабильность стратификации [Rogozin et al., 2017]. В оз. Ши́ра это предположительно инициировало меромиксию [Рогозин и др., 2017]. Можно предположить, что в период документированного подъема уровня в 1930-е годы (см. рис. 3) возникли наиболее благоприятные условия для гаптофитовых в оз. Ши́ра: во-первых, развитие меромиксии способствовало накоплению биогенов и их выбросам в фотическую зону; во-вторых, освещенность была больше, чем в настоящее время, из-за меньшей глубины миксолимниона. Для оз. Учум отсутствуют документальные данные о динамике уровня в эти годы, однако по имеющимся данным можно также предположить подъем уровня в этот период (см. рис. 4), который также мог способствовать развитию гаптофитовых и, следовательно, увеличению потока алкенонов в донные отложения.

С другой стороны, увеличение содержания алкенонов в отложениях, соответствующих меромиктическому периоду, может объясняться тем, что постоянный анаэробноз способствовал меньшей деградации алкенонов, ингибируя их окисление. Действительно, показано, что алкеноны лучше сохраняются в присутствии сероводорода [D'Andrea, Huang, 2005]. В период конца 1970-х – начала 1980-х годов не было заметных изменений уровней озер и, соответственно, их солености и стратификации, поэтому причина вспышки гаптофитовых, регистрируемой по пику алкенонов

в отложениях, соответствующих этому периоду (см. рис. 3, 4), остается неизвестной.

Большее количество алкенонов С39 – С40 в оз. Учум по сравнению с оз. Ши́ра (см. рис. 2), возможно, обусловлено его большей соленостью. Так, в работах [Ono et al., 2009; Zhao et al., 2014] продемонстрировано, что доля более длинных алкенонов увеличивается с ростом солености. В оз. Ши́ра появление алкенонов С40 на глубине 12 см согласуется с увеличением солености в этот период (см. рис. 3), а их отсутствие в более глубоких слоях, возможно, объясняется малым общим количеством алкенонов, недостаточным для детекции. Таким образом, длина алкенонов может рассматриваться применительно к исследуемым нами озерам как индикатор солености.

В ряде работ показано, что относительное содержание С37:4 уменьшается с увеличением солености [Chu et al., 2005; Liu et al., 2006]. В то же время в других работах для других озер корреляция С37:4 с соленостью отсутствовала [Toney et al., 2011]. В нашем случае видно, что в период низкого уровня 1920-х годов доля С37:4 в оз. Ши́ра резко снижалась, соответствующим образом увеличивался индекс ненасыщенности U_{k37} (см. рис. 3). В оз. Учум доля С37:4 также показывает локальный минимум в период низкого уровня 1920-х годов. Второй локальный минимум в оз. Учум в 1980-е годы (см. рис. 4) не объясняется динамикой уровня – вероятно, резкое изменение состава алкенонов связано с какими-то другими событиями. В окрестности этого слоя наблюдается и резкое увеличение общего содержания алкенонов, что свидетельствует об изменении условий обитания гаптофитовых (см. рис. 4) и, как следствие, смене доминирующих видов. Резкое изменение цвета осадка на глубине 8–10 см говорит об изменении условий осадконакопления в этот период. Ранее установлено, что во внутренних водоемах наличие большого числа видов гаптофитовых с различными предпочтениями может “размывать” однозначную зависимость состава алкенонов от внешних факторов (так называемый многовидовой эффект, *multy-species effect*), затрудняя интерпретацию распределений в кернах [Coolen et al., 2004; Theroux et al., 2010]. Однако, по-видимому, наличие корреляции между соленостью и составом ал-

кенонов может проявляться в конкретных ситуациях при неизменном видовом составе, например, в определенном диапазоне солености и прочих внешних условий (ионный состав, рН, стратификация, температура и т. д.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы провели первое исследование алкенонов и их продуцентов в водоемах Северо-Минусинской котловины и выявили аналогию с озерами региона Северной Америки, схожего по климатическим и географическим характеристикам. Наши результаты свидетельствуют, что в палеореконструкциях по кернам озер Ши́ра и Учум доля СЗ7:4 и длина алифатической цепи могут использоваться как индикаторы палеосолености, а общее количество алкенонов – индикатором стабильности стратификации и подъемов уровня. Однако четкая связь между соленостью и составом алкенонов для нашего региона остается недоказанной, для ее подтверждения требуются лабораторные эксперименты с культурами продуцентов, а также сравнительные исследования современных донных отложений из озер с различной соленостью (так называемые “core-top” исследования).

Авторы благодарны д-ру биол. наук Г. С. Калачевой за неоценимую помощь в постановке методики измерений алкенонов, а также сотрудникам Средне-Сибирского управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (г. Красноярск) за предоставленную информацию о многолетних изменениях уровня озер Ши́ра и Учум. Авторы также очень признательны анонимному рецензенту за ценные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-05-00428), а также при совместной финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта: “Донные отложения озера Учум (Красноярский край) как источник информации для реконструкции палеоклимата и прогноза лечебных свойств водоема”, проекты № 18-45-243002 p_мол_a.

ЛИТЕРАТУРА

Гусева Н. В., Копылова Ю. Г., Хващевская А. А., Сметанина И. В. Химический состав соленых озер Северо-Минусинской котловины, Хакасия // Изв. Том. политехн. ун-та. 2012. Т. 321, № 1. С. 163–168.

- Зыков В. В., Рогозин Д. Ю., Калугин И. А., Дарьин А. В., Дегерменджи А. Г. Каротиноиды в донных отложениях меромиктического озера Ши́ра (Россия, Хакасия) как палеоиндикатор для реконструкции состояний озера // Сиб. экол. журн. 2012. Т. 19, № 4. С. 585–595. [Zykov V. V., Rogozin D. Yu., Kalugin I. A., Dar'in A. V., Degermendzhi A. G. Carotenoids in Bottom Sediments of Lake Shira as a Paleoindicator for Reconstruction of Lake States in Khakassiya, Russia // Contemporary Problems of Ecology. 2012. Vol. 5, N 4. P. 434–442].
- Кривошеев А. С., Хасанов А. П. Лечебные озера Красноярского края. Красноярск: Кн. изд-во, 1990. 190 с.
- Кузьмин Г. В. Фитопланктон. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоемов. М.: Наука, 1975. С. 73–84.
- Кусковский В. С., Кривошеев А. С. Минеральные озера Сибири. Новосибирск: Наука СО, 1989. 190 с.
- Радченко И. Г., Капков В. И., Федоров В. Д. Практическое руководство по сбору и анализу проб морского фитопланктона. М.: Мордвинцев, 2010. 60 с.
- Рогозин Д. Ю., Дарьин А. В., Калугин И. А., Мельгунов М. С., Мейдус А. В., Дегерменджи А. Г. Оценка скорости накопления донных отложений в озере Чеко (Эвенкия, Сибирь): новые сведения по проблеме Тунгусского феномена 1908 года // Докл. РАН. 2017. Науки о Земле. Т. 476, № 6. С. 685–687. [Rogozin D. Yu., Daryin A. V., Kalugin I. A., Melgunov M. S., Meydus A. V., Degermendzhi A. G. Sedimentation rate in Lake Cheko (Evenkia, Siberia): new evidence to the problem of 1908 Tunguska Event // Doklady Earth Sciences. 2017. Vol. 476. part 6.]
- Рогозин 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. 11, № 2. С. 225–238. [Rogozin D. Yu., Zykov V. V., Ivanova E. A., Anufrieva T. N., Barkhatov Yu. V., Khromechek 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.]
- Рогозин Д. Ю., Зыков В. В., Калугин И. А., Дарьин А. В., Дегерменджи А. Г. Каротиноиды фототрофных организмов в донных отложениях меромиктического озера Ши́ра (Россия, Сибирь) как индикатор стратификации озера в прошлом // Докл. РАН. 2011. Т. 439, № 2. С. 282–285. [Rogozin D. Yu., Zykov V. V., Kalugin I. A., Daryin A. V., Degermendzhi A. G. Carotenoids of Phototrophic Organisms in Bottom Sediments of Meromictic Lake Shira (Siberia, Russia) as an Indicator of Past Stratification // Doklady Biological Sciences. 2011. Vol. 439. part. 228.]
- Araie H., Nakamura H., Toney J. L., Haig H. A., Plancq J., Shiratori T., Leavitt P. R., Seki O., Ishida K., 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
- Balzano S., Abs E., Leterme S. C. Protist diversity along a salinity gradient in a coastal lagoon // Aquat. Microb. Ecol. 2015. Vol. 74. P. 263–277.
- Boon J. J., Van der Meer F. W., Schuyf P. J. W., de Leeuw J. W., Schneck P. A., Burlingame A. L. Organic

- Geochemical analyses of core samples from Site 362, Walves Ridge, DSDP Leg 40. Initial Rep. Deep Sea. 1978. Vol. 40. P. 627–637.
- Brassell S. C., Eglinton G., Marlowe I. T., Sarnthein M. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment // *Nature*. 1986. Vol. 320. P. 129–133.
- Chu G., Sun Q., Li S., Zheng M., Jia X., Lu C., Liu J., Liu T. Long-chain alkenone distributions and temperature dependence in lacustrine surface sediments from China // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. Vol. 69. P. 4985–5003.
- Coolen M., Muyzer G., Rijpstra W. I. C., Schouten S., Volkman J. K., Sinninghe Damste J. S. Combined DNA and lipid analyses of sediments reveal changes in Holocene haptophyte and diatom populations in an Antarctic lake // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2004. Vol. 223. P. 225–239.
- D'Andrea W. J., Huang Y. Long-chain alkenones in Greenland lake sediments: low $\delta^{13}\text{C}$ values and exceptional abundance // *Organic Geochem.* 2005. Vol. 36. P. 1234–1241.
- de Vargas C., Aubry M.-P., Probert I., Young J. Origin and evolution of coccolithophores: from coastal hunters to oceanic farmers / Eds.: G. F. Paul, H. K. Andrew // *Evolution of Primary Producers in the Sea*. Burlington: Academic Press, 2007. P. 251–285.
- Fadrosh D. W., Ma B., Gajer P., Sengamalay N., Ott S., Brotman R. M., Ravel J. An improved dual-indexing approach for multiplexed 16S rRNA gene sequencing on the Illumina MiSeq platform // *Microbiome*. 2014. Vol. 2, N 1. P. 6.
- Green J. C., Pienaar D. R. N. The taxonomy of the order Isochrysidales (Prymnesiophyceae) with special reference to the genera *Isochrysis* Parke, *Dicrateria* Parke and *Imantonia* Reynolds // *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 1977. Vol. 57. P. 7–17.
- 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.
- Holmes S. P. Bootstrapping Phylogenetic Trees: Theory and Methods // *Stat. Sci.* 2003. Vol. 18, N 2. P. 241–255.
- Jaraula C. M. B., Brassell S. C., Morgan-Kiss R. M., Doran P. T., Kenig F. Origin and tentative identification of tri to pentaunsaturated ketones in sediments from Lake Fryxell // *East Antarctica. Org. Geochem.* 2010. Vol. 41. P. 386–397.
- Kalugin I., Darin A., Rogozin D., Tretyakov G. Seasonal and centennial cycles of carbonate mineralisation during the past 2500 years from varved sediment in Lake Shira, South Siberia // *Quaternary International*. 2013. Vol. 290–291. P. 245–252.
- Kryukov Y., Kabilov M. R., Smirnova N., Tomilova O. G., Tyurin M. V., Akhanev Y. B., Polenogova O. V., Danilov V. P., Zhangissin A. S. K., Alikina T. Y., Yaroslavtseva O. N., Glupov V. V. Bacterial decomposition of insects post-Metarhizium infection: Possible influence on plant growth // *Fungal Biol.* 2019. Vol. 123. P. 927–935.
- Last W. M., Ginn F. M. Saline systems of the Great Plains of western Canada: an overview of the limnogeology and paleolimnology // *Saline Systems* V. 1. 2005. Vol. 10. P. 1–38.
- Lawrence K. T., Liu Z., Herbert T. D. Evolution of the eastern tropical Pacific through Pliocene glacialiation // *Science*. 2005. Vol. 312. P. 79–83.
- Liu Z., Henderson A. C. G., Huang Y. Alkenone-based reconstructions of late-Holocene surface temperature and salinity changes in Lake Qinghai, China // *Geophys. Res. Lett.* 2006. Vol. 33. P. 1–4.
- Longo W. M., Dillon J. T., Tarozo R., Salacup J. M., Huang Y. Unprecedented separation of long chain alkenones from gas chromatography with a poly(trifluoropropylmethylsiloxane) stationary phase // *Organic Geochem.* 2013. Vol. 65. P. 94–102.
- Longo W. M., Huang Y., Yao Y., Zhao J., Giblin A. E., Wang X., Zech R., Haberzettl T., Jardillier L., Toney J., Liu Z., Krivonogov S., Kolpakova M., Chu G., D'Andrea W., Harada N., Nagashima K., Sato M., Yonenobu H., Yamada K., Gotanda K., Shinozuka Y. Widespread occurrence of distinct alkenones from Group I haptophytes in freshwater lakes: Implications for paleotemperature and paleoenvironmental reconstructions // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2018. Vol. 492. P. 239–250.
- 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.
- Müller P. J., Kirst G., Ruhland G., von Storch I., Rosell-Melé A. Calibration of the alkenone paleotemperature index U_{37K} 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.
- Ono M., Sawada K., Kubota M., Shiraiwa Y. Change of the unsaturation degree of alkenone and alkenoate during acclimation to salinity change in *Emiliania Huxley* and *Gephyrocapsa oceanica* with reference to palaeosalinity indicator // *Res. Org. Geochem.* 2009. Vol. 25. P. 53–60.
- Prahl F. G., Muehlhausen L. A., Zahnle D. L. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. Vol. 52. P. 2303–2310.
- Rogozin D. Y., Zykov V. V., Chernetsky M. Y., Degermendzhy A. G., Gulati R. D. Effect of winter conditions on distributions of anoxic phototrophic bacteria in two meromictic lakes in Siberia, Russia // *Aquatic Ecol.* 2009. Vol. 43. P. 661–672.
- Rogozin D. Y., Genova S. V., Gulati R. D., Degermendzhy A. G. Some generalizations on stratification and vertical mixing in meromictic Lake Shira, Russia, in the period 2002–2009 // *Aquatic Ecology*. 2010. Vol. 44. P. 485–496.
- Rogozin D. Y., Tarnovsky M. O., Belolipetskii V. M., Zykov V. V., Zadereev E. S., Tolomeev A. P., Drobotov A. V., Barkhatov Y. V., Gaevsky N. A., Gorbaneva T. B., Kolmakova A. A., Degermendzhi A. G. Disturbance of meromixis in saline Lake Shira (Siberia, Russia): possible reasons and ecosystem response // *Limnologia*. 2017. Vol. 66. P. 12–23.
- Rosell-Melé A., Eglinton G., Pflaumann U., Sarnthein M. Atlantic core-top calibration of the U_{37K} index as a sea-surface palaeotemperature indicator // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. Vol. 59. P. 3099–3107.
- Rosell-Melé A. Interhemispheric appraisal of the value of alkenone indices as temperature and salinity proxies

- in high-latitude locations // *Paleoceanography*. 1998. Vol. 13. P. 694–703.
- Santisteban J. L., Mediavilla R., Lopez-Pamo E., Dabrio C. J., Ruiz Zapata M. B., Gil Garcia M. J., Castano S., Martinez-Alfaro P. E. Loss on ignition: qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? // *J. Paleolimnol.* 2004. Vol. 32. P. 287–299.
- 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 for the 13th International Paleolimnology Symposium, August 4–7, 2015, Lanzhou. P. 122–123.
- Theroux S., D'Andrea W. J., Toney J., Amaral-Zettler L., Huang Y. Phylogenetic diversity and evolutionary relatedness of alkenone-producing haptophyte algae in lakes: Implications for continental paleotemperature reconstructions // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2010. Vol. 300. P. 311–320.
- Thronsdon J. Chapter 5. The planktonic Marine Flagellates // *Identifying Marine Phytoplankton* / Ed. C. K. Tomas. Academic press, Published by Elsevier Inc., 1997. P. 591–729. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-693018-4.X5000-9>
- 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
- Toney J. L., Leavitt P. R., Huang Y. Alkenones are common in prairie lakes of interior Canada // *Organic Geochem.* 2011. Vol. 42. P. 707–712.
- Zhao J., An C., Longo W. M., Dillon J. T., Zhao Y., Shi C., Chen Y., Huang Y. Occurrence of extended chain lengths C 41 and C 42 alkenones in hypersaline lakes // *Organic Geochem.* 2014. Vol. 75. P. 48–53.

Long-chain alkenones in saline meromictic lakes of the North Minusinsk depression (southern Siberia): first information and a possible connection with water level dynamics

D. Yu. ROGOZIN^{1, 2}, A. O. BULKHIN^{1, 2}, V. V. ZYKOV¹, E. A. IVANOVA², A. V. DARIN³, I. A. KALUGIN³, O. A. BATURINA⁴, M. R. KABILOV⁴

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

²*Siberian Federal University
660041, Krasnoyarsk, Svobodny av., 79*

³*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS
630090, Novosibirsk, prosp. Akademika Koptyuga, 3*

⁴*Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine of SB RAS
630090, Novosibirsk, prosp. Akademika Lavrentyeva, 8*

Long chain alkenones are temperature-sensitive and in some cases salinity-sensitive lipids with great potential for reconstruction of past climate because they are well preserved in sediments for a long time. These lipids are produced only by some species of Haptophyta algae. The chain length and degree of unsaturation of alkenones vary depending on environmental conditions such as temperature and salinity. We examined for the first time the sediments of saline meromictic lakes Shira and Uchum located in arid steppes of North-Minusinsk Depression (southern Siberia) for long-chain alkenones. We found the uneven vertical distributions of C37–C40 alkenones with different unsaturation indices on the sediments of both lakes. In hypolimnion of Lake Uchum the highly abundant population of the haptophytes of the order Isochrysidales was detected both by 18S rDNA deep sequencing and microscopy. The haptophyte species and composition of alkenones were similar to saline stratified lakes of northern Great Plains of North America (Saskatchewan, Canada) with similar climate and dissolved ion composition of the lakes water. The relative abundance of the C37:4 alkenone in the sediments of lakes Shira and Uchum have been changing in accordance with the water-level and salinity changes documented for the recent ca. 100 years. Therefore, we have shown that long-chain alkenones can be used as a proxy of the climate-driven water-level changes in the saline lakes of southern Siberia.

Key words: long chain alkenones, haptophyte algae, meromictic lakes, water level, climate, paleolimnological reconstruction, 18S rDNA.