

УДК 547.91: 550.43

СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДОННЫХ ОСАДКОВ ПРЕСНОГО И ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННОГО ОЗЕР ЮГА СИБИРИ ПО РАЗРЕЗУ

^{1,2}Серебренникова О.В., ^{1,2}Ельчанинова Е.А., ²Гладких М.А., ¹Русских И.В.,
¹Стрельникова Е.Б., ²Ерофеев В.И.

¹ФГБУН «Институт химии нефти СО РАН», Томск, e-mail: ovs49@yahoo.com;

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: erofeevvi@mail.ru

Настоящая статья посвящена исследованию особенностей состава и направленности трансформации органических соединений в толще донных осадков пресного озера Фыркал и высокоминерализованного озера Мормышанского, расположенных в степной зоне юга Сибири, в связи со спецификой источника и условий накопления органического вещества. Показано, что основными отличиями осадков озера Фыркал и Мормышанского является низкое общее содержание в последних всех групп органических соединений, отсутствие сквалена и соединений со спиртовыми группами, следовых количеств токоферолов и алкилфурана. Состав стероидов в осадках характеризует соотношение растительного и животного источников органического вещества, состав n-алканов – различных представителей растительных форм. Молекулярный состав пентациклических тритерпеноидов зависит от окислительно-восстановительного потенциала в бассейне седиментации. Вниз по вертикальному профилю осадков в составе тритерпеноидов снижается относительное содержание олеановых структур, в осадках озера Фыркал – растет доля насыщенных структур, отсутствующих в осадках озера Мормышанского.

Ключевые слова: степные озера, донные отложения, углеводороды, кислородсодержащие соединения, стероиды, тритерпеноиды

CONTENT OF ORGANIC COMPOUNDS IN BOTTOM SEDIMENTS IN TWO STEPPE LAKES OF SOUTH SIBERIA

^{1,2}Serebrennikova O.V., ^{1,2}Elchaninova E.A., ²Gladkikh M.A., ¹Russkikh I.V.,
¹Strelnikova E.B., ²Erofeev V.I.

¹Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, e-mail: ovs49@yahoo.com;

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: erofeevvi@mail.ru

This article is dedicated to the study of the characteristics of the composition and way of the transformation of organic compounds in the thickness of bottom sediments of the freshwater lake Fyrkal and the highly mineralized lake Mormyshanskoe located in the steppe zone of the south of Siberia due to the source characteristics and conditions of the accumulation of organic substances. It is shown that the main difference between sediments of the Fyrkal and the Mormyshanskoe is a low content of organic compounds, absence of squalene and compounds with alcohol groups, trace amounts of tocopherols and alkylfurane. Composition of steroids in sediments are characterized by the ratio of plant and animal sources of organic substances, the composition of n-alkanes – representatives of various plant forms. The molecular structure of pentacyclic triterpenoids depends on the redox potential in the sedimentation basin. Down the vertical profile of sediments the relative content of oleane structures of the Fyrkal sediments decreases in the composition of triterpenoids, but the ratio of saturated structures absent in the Mormyshanskoe lake sediments increases.

Keywords: steppe lake, sediments, hydrocarbons, oxygen-containing compounds, steroids, triterpenoids

Озерные отложения содержат липиды живых организмов, находящихся в озере, и поступающих с водосборной площади. Распределение и состав липидов в донных осадках (ДО) связаны с источниками и процессами трансформации органического вещества (ОВ) [6, 8], изменениями окружающей среды на местном и региональном уровне [5, 7].

Цель данной работы – выявление особенностей состава и направленности трансформации органических соединений в толще донных осадков пресного и высокоминерализованного озер степной зоны

юга Сибири в связи со спецификой источника и условий накопления органического вещества.

Материалы и методы исследования

Для сравнительного анализа состава органических соединений ДО степных озер были выбраны пресное оз. Фыркал (Хакасия) и гиперсоленое оз. Мормышанское (Алтайский край).

Вода оз. Фыркал слабощелочная, по составу гидрокарбонатная, кальциево-магниева, минерализация составляет 0,3 г/дм³, окислительно-восстановительный потенци-

ал в поверхностном слое сапропелевидных осадков – -45 мВ [1]. Илы населены диатомеями и другими водорослями. Растительность по берегам оз. Фыркал представлена степными травами.

Оз. Мормышанское – соленое бессточное озеро площадью 5,4 км², расположено в Романовском районе Алтайского края. Минерализация вод оз. Мормышанского составляет 280–355 г/дм³ [4], что резко ограничивает развитие полноценных растительных сообществ. В больших количествах присутствуют рачки *Artemia Salina*. Рапа озера представляет собой сульфатно-хлоридный натриевый рассол со щелочной реакцией среды. Значения окислительно-восстановительного потенциала донных отложений находятся в интервале +9 – +35 мВ. По берегам озера преобладают солерос обыкновенный, распространены некоторые разновидности щавеля, растет тростник обыкновенный [2], вблизи озера расположены заросли акации.

Скважины с отбором кернa были пробурены на расстоянии около 10 м от восточного берега озера Мормышанского и северного берега озера Фыркал.

Битуминозные компоненты (липиды) выделяли из высушенных и измельченных ДО экстракцией раствором 7% метанола в хлороформе при 60 °С.

Анализ состава органических соединений проводили на магнитном хромато-масс-спектрометре DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия). Условия проведения анализа приведены в работе [3].

Результаты исследования и их обсуждение

В липидах, присутствующих в ДО пресного озера Фыркал и гиперсоленого озера Мормышанского идентифицированы алканы, ароматические углеводороды (УВ), карбоновые кислоты и их эфиры, альдегиды, кетоны, токоферолы, фураны, тиофены, стероиды и тритерпеноиды. Кроме того, в ДО пресного оз. Фыркал обнаружены ациклические спирты (таблица). По всему исследованному разрезу ДО озера Фыркал содержат существенно более высокие количества всех классов липидных компонентов по сравнению с ДО озера Мормышанского, что связано с большим количеством живых организмов растительного происхождения, за счет которых происходило накопление ОБ в пресном озере. При сохранении в пределах каждого разреза качественного группового состава липидов, свидетельствующего

о достаточной стабильности обстановок и источника ОБ, поступавшего в осадок на протяжении всего периода осадконакопления, содержание отдельных групп в глубоко захороненных осадках снижается.

Повышенное содержание некоторых соединений отмечено в средней части разрезов. Это касается ациклических спиртов и *n*-алкан-2-онов в ДО озера Фыркал, *n*-альдегидов и метиловых эфиров карбоновых кислот в ДО оз. Мормышанского, а также *n*-алканов в осадках обоих разрезов. При этом молекулярный состав этих групп соединений на отдельных участках разреза остается практически неизменным (рис. 1). Только в составе *n*-алканов оз. Мормышанского в верхней части разреза максимум молекулярно-массового распределения приходится на *n*-алканы C₂₉ и C₃₁, отвечающие наземной флоре, в средней – фиксируется дополнительный всплеск концентрации C₂₃ и C₂₅, характерных для макрофитов, а в нижней – максимум смещен на C₂₇, что может быть следствием изменения в количественном соотношении поступающих в нижний и верхний слои осадков отдельных представителей наземной флоры. В ДО оз. Фыркал по всему разрезу вклад наземных растений и макрофитов в формировании состава ОБ мало менялся.

Отличием ДО оз. Мормышанского является также отсутствие по всему разрезу сквалена и ациклических спиртов, а также пониженное содержание высокомолекулярных представителей метиловых эфиров карбоновых кислот.

Содержание карбоновых кислот, представленных во всех образцах донных отложений рядом C₆–C₁₈ с преобладанием четных гомологов, а среди них пальмитиновой кислоты (C₁₆), максимально в поверхностном слое и снижается вниз по глубине, свидетельствуя о трансформации этих соединений в толще ДО. Во всех исследованных ДО обнаружены изопропиловые эфиры миристиновой и пальмитиновой кислот, а также *n*-альдегиды ряда C₂₂–C₂₈ с преобладанием четных структур.

Алифатические спирты, характерные для водных растений и включающие *n*-алканолаы ряда C₁₉–C₃₀ с доминированием четных гомологов, и фитол – продукт деградации хлорофилла фотосинтезирующих растений, обнаружены только в ДО пресного озера.

В составе ДО обоих озер обнаружены токоферолы (витамин Е), среди которых в оз. Фыркал доминирует α -форма, а в ДО соленого оз. Мормышанского в сопоставимом количестве присутствует также его ацетат.

Содержание отдельных групп органических соединений в ДО, мкг/г сухого осадка

Соединение	Глубина залегания ДО, см					
	0–10	30–40	70–80	0–10	30–40	70–80
	Фыркал			Мормышанское		
Ациклические структуры						
<i>n</i> -Алканы	7,66	9,12	2,30	0,22	0,69	0,11
Сквален	0,14	0,06	0,002	0	0	0
Кислоты	1,42	0,94	0,29	0,11	0,03	0,01
Кетоны:	1,33	1,75	0,59	0,06	0,04	0,03
Изопреноидные	0,26	0,20	0,04	0,03	0,01	0,003
<i>n</i> -Алкан-2-оны	1,08	1,55	0,56	0,03	0,03	0,02
<i>n</i> -Альдегиды	0,27	0,12	0,17	0,01	0,11	0,04
Спирты:	1,65	2,50	0,35	0	0	0
<i>n</i> -Алканолы	1,08	1,32	0,27	0	0	0
Фитол	0,57	1,18	0,08	0	0	0
Эфиры:	0,76	0,61	0,14	0,02	0,04	0,03
Метилвые	0,64	0,56	0,12	0,01	0,03	0,01
Изопропиловые	0,12	0,05	0,03	0,01	0,01	0,02
Циклические структуры						
Стероиды	0,72	0,53	0,08	0,02	0,01	0,002
Тритерпеноиды	0,50	0,46	0,05	0,01	0,01	0,004
Токоферолы	0,30	0,25	0,03	0,002	следы	следы
Алکیلфураны	0,05	0,06	0,01	0	0	0
Алкілтиофены	0,06	0,05	0,02	0,01	0,01	0,04
ПАУ*	0,28	0,23	0,05	0,01	0,01	0,01
Сумма	14,62	16,29	4,05	0,46	0,94	0,26

Примечание. *Полициклические ароматические УВ.

Алкілтиофены, содержание которых снижается вниз по глубине ДО оз. Фыркал и возрастает – в ДО оз. Мормышанского, представлены соединениями C_{20} с нормальным и изопреноидным алкільным заместителем. В ДО оз. Фыркал присутствует также 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)-фуран – фуран C_{20} с изопреноидной цепью.

ДО исследованных озер характеризуются наличием ПАУ, представленных би-(БА), три- (ТА) и тетрациклическими (ТеА) структурами. Их суммарное содержание минимально в глубоко захороненных осадках (рис. 2).

Среди ароматических соединений в ДО оз. Фыркал по всему разрезу доминируют биарены – нафталин, его метил- и полиметилзамещенные производные, а преобладает в смеси дигидротриметилнафталин. Триарены представлены фенантреном и его метил-, диметил- и триметилзамещенными гомологами, а тетрациклические арены – флуорантеном и пиреном. В ДО оз. Мормышанского биарены присутствуют в следовых количествах. На глубинах до 40 см в составе аренов преобладают трицикли-

ческие (преимущественно фенантрен), а ниже – тетрациклические (пирен и флуорантен) структуры.

Содержание стероидов, характерных для живых организмов и современных осадков, снижается с глубиной захоронения ДО обоих озер. В их составе в ДО оз. Фыркал доминируют насыщенные стигмастаноны (C_{29}) с преобладанием α -изомера. Вниз по разрезу величина отношения изомеров α к β возрастает от 2,3 до 3,7, суммарная доля C_{29} в составе стероидов – от 70 до 82% отн. В отличие от оз. Фыркал, в верхнем слое ДО оз. Мормышанского в составе стероидов преобладают (54% отн.) холестераноны (C_{27}), с отношением α/β , составляющем 0,3. С увеличением глубины захоронения осадка доля C_{27} стероидов резко снижается, и в осадке на глубине 70–80 см стероиды представлены исключительно соединениями C_{29} (рис. 2). Отношение α/β холестеранонов C_{27} возрастает на глубине 30–40 см до 1,0, а стигмастанонов – от 0,6 до 0,8, а на глубине 70–80 см и до 1,5. В ДО оз. Фыркал присутствует стигмаст-5,22-диен-3-ол, содержание которого, как и остальных сте-

роидов, вниз по разрезу снижается. В ДО оз. Мормышанского стероиды со спиртовыми заместителями отсутствуют. Доминирование в верхнем слое ДО оз. Мормышанского стероидов – производных холестерина и преобладание в составе холестанонов 5β изомера обусловлено широким развитием в водоеме представителей животного мира (рачок *Artemia Salina*). В остальных слоях, а также в ДО оз. Фыркал преобладают продукты преобразования ситостерола, характерного для растительных сообществ.

Пентациклические тритерпеноиды (ПЦТ) представлены в исследованных ДО соединениями рядов олеана, лупена и гопаноидами. Структуры лупенового ряда встречаются во многих растениях, олеанового – ограничены покрытосеменными, а гопаноиды присутствуют в биомассе бактерий, в частности, в цианобактериях [9]. Суммарное содержание ПЦТ в ДО оз. Фыркал несколько ниже, чем стероидов. Отношение содержания ПЦТ к стероидам варьирует по разрезу от 0,7 до 0,9. В верхнем слое осадков оз. Мормышан-

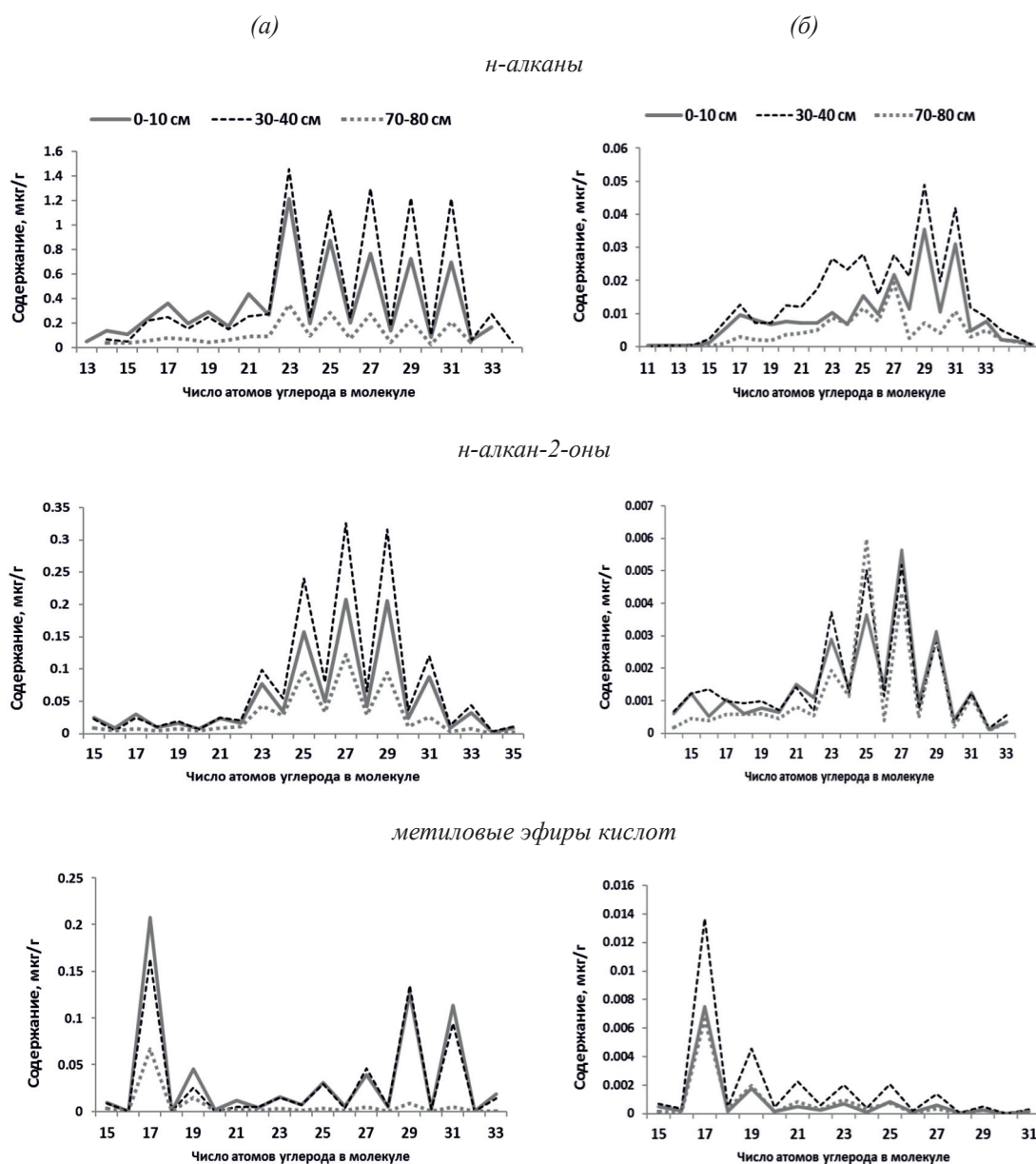


Рис. 1. Молекулярный состав отдельных групп ациклических органических соединений в ДО оз. Фыркал (а) и оз. Мормышанского (б)

ского величина этого отношения еще ниже (0,5), но резко возрастает до 1,6–2,3 в нижней части разреза. В осадках обоих разрезов отсутствуют ПЦТ, содержащие в своей структуре спиртовую группу, присутствует только ацетилированное производное тараксерола. Основная масса представлена кетопроизводными олеаненов, лупенов и гопенов, суммарное содержание которых в осадках обоих разрезов снижается с увеличением глубины захоронения. Но во всех исследованных осадках доминирующую роль в составе ПЦТ играют УВ, а в ДО оз. Мормышанского они являются единственными представителями гопаноидов (рис. 3).

В ДО оз. Фыркал УВ состоят из гопанов и гопенов с подавляющим преобладанием диплоптена. В разрезе ДО оз. Мормышанского отсутствуют гопаны, а в составе гопенов не обнаружен диплоптен, но в верхнем слое, наряду с гопенами, среди которых преобладает гоп-17(21)-ен, зафиксировано наличие УВ группы олеанов – тараксерена. Отсутствие в ДО оз. Мормышанского в составе ПЦТ насыщенных УВ является, видимо, следствием повышенного окислительно-восстановительного потенциала в этом

озере. В разрезе ДО оз. Фыркал относительное содержание насыщенных структур в составе УВ последовательно возрастает вниз по разрезу от 18 до 54% отн., а общее содержание насыщенных соединений в составе ПЦТ – от 23 до 44% отн.

Насыщенные гопаны биологического типа представлены в ДО оз. Фыркал соединениями C₂₇ (17βН), C₂₉, C₃₀ и C₃₁ (17βН, 21βН). Относительное содержание C₂₇ и C₂₉ гопанов вверх по разрезу снижается, возрастает доля C₃₀ гопана, а C₃₁ – остается практически неизменной. Доля УВ в составе насыщенных ПЦТ возрастает вниз по разрезу от 41 до 78% отн.

Выводы

1. Повышенное содержание органических соединений, зафиксированное в осадках пресного озера Фыркал, обусловлено восстановительными условиями и широким развитием в водоеме растительных форм. Напротив, окислительная среда в осадках высокоминерализованного Мормышанского озера и отсутствие в нем водных растений определили очень низкое содержание в осадках органического вещества.

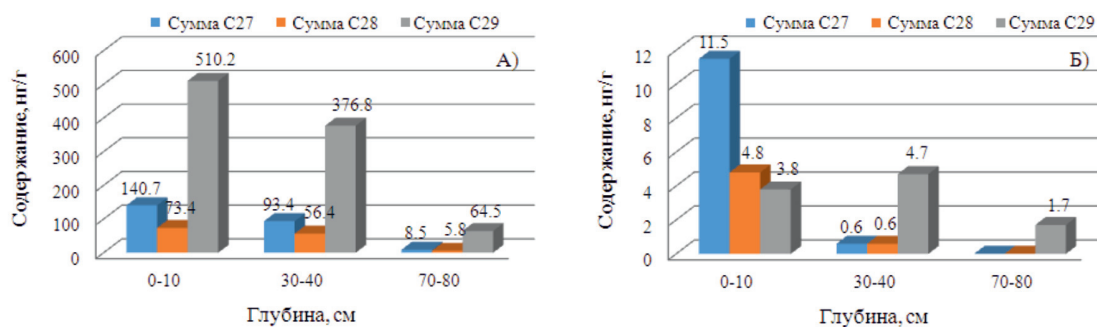


Рис. 2. Состав стероидов в ДО озер Фыркал (А) и Мормышанского (Б)

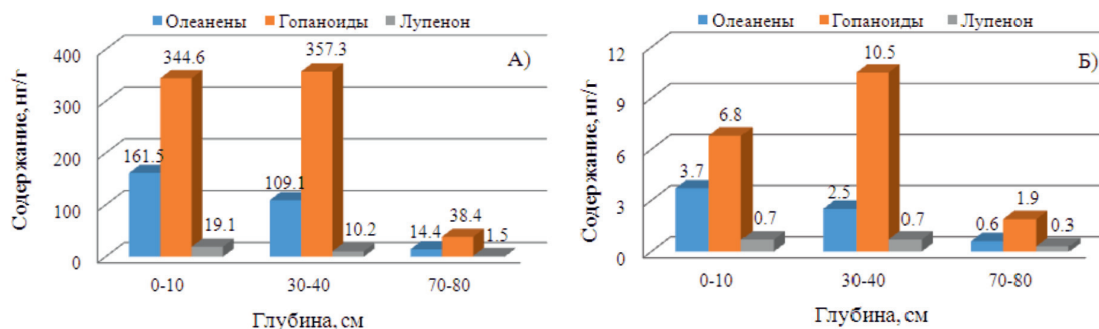


Рис. 3. Распределение суммарного содержания отдельных групп ПЦТ в ДО озер Фыркал (А) и Мормышанского (Б): сплошная заливка – УВ, штриховка – кислородсодержащие

2. Особенности состава стероидов в верхнем слое осадка озера Мормышанского – преобладание производных холестерина – вызваны широким развитием в водоеме рачков *Artemia Salina*, а доминирование по всему разрезу осадков озера Фыркал производных растительного ситостерола – диатомовых водорослей и макрофитов.

3. Низкие значения окислительно-восстановительного потенциала в осадках озера Фыркал привели к повышенной доле насыщенных структур в составе пентациклических тритерпеноидов, а набор гопаноидов указывает на участие биомассы бактерий в формировании состава органического вещества в этих осадках.

4. С увеличением глубины захоронения осадка в озере Фыркал в составе насыщенных пентациклических тритерпеноидов растет доля УВ, указывая на протекание процессов восстановления кислородсодержащих заместителей.

5. Увеличение концентрации органических соединений в донных осадках озера Мормышанского, направленность изменения состава n-алканов, стероидов и пентациклических тритерпеноидов на глубине 40 см может быть следствием более низкой по сравнению с современной соленостью вод в бассейне, позволившей развиваться в этот период водорослевому материалу.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 15-05-03910).

Список литературы

1. Природные воды Ширинского района республики Хакасия / Под ред. В.П. Парначева. – Томск: Изд-во Томского ун-та. – 2003. – 183 с.
2. Семикина С.С., Барышникова О.Н., Барышников Г.Я. Влияние природных условий на формирование лечебных грязевых озер (на примере Мормышанского озера) // География и природопользование Сибири. – 2013. – № 16. – С. 162–173.
3. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Дучко М.А., Кадычагов П.Б., Русских И.В. Химический состав органического вещества донных отложений пресных и соленых озер юга Сибири // Водные ресурсы. – 2015. – Т. 42, № 6. – С. 623–634.
4. Современное состояние курортно-рекреационного потенциала Сибири / Левицкий Е.Ф., Джабарова Н.К., Зятева О.Ф., Яковенко Э.С. – Томск: Изд-во Томского ун-та. – 2001. – 103 с.
5. Meyers P.A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes // Organic geochemistry. – 2003. – V. 34. – P. 261–289.
6. Muri G., Wakeham S.G. Organic matter and lipids in sediments of Lake Bled (NW Slovenia): source and effect of anoxic and oxic depositional regimes // Organic Geochemistry. – 2006. – V. 37. – P. 1664–1679.
7. Ortiz J.E., Moreno L., Torres T., Vegas J., Ruiz-Zapata B., García-Cortés A., Galán L., Pérez-González A.A. 220 ka paleoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis // Organic Geochemistry. – 2013. – V. 55. – P. 85–97.
8. Pearson E.J., Farrimond P., Juggins S. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: relationships with source inputs and environmental factors // Organic Geochemistry. – 2007. – V. 38. – P. 1169–1195.
9. Peters K.E. The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History / K.E. Peters, C.C. Walters, J.M. Moldowan. – Cambridge: University Press, 2005. – V. 1. – 492 p.