

Каротиноиды в донных отложениях озера Ши́ра как палеоиндикатор для реконструкции состояний озера (Россия, Хакасия)

В. В. ЗЫКОВ¹, Д. Ю. РОГОЗИН^{1,2}, И. А. КАЛУГИН³, А. В. ДАРЬИН³, А. Г. ДЕГЕРМЕНДЖИ¹

¹ Институт биофизики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок 5, стр. 50
E-mail: rogozin@ibp.ru

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

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

АННОТАЦИЯ

Концентрации каротиноидов, захороненных в донных отложениях оз. Ши́ра (Сибирь, Хакасия), проанализированы на временном интервале последних 2300 лет. В донных отложениях обнаружены каротиноиды, являющиеся молекулярными маркерами соответствующих групп фототрофных организмов. Показано, что донные отложения оз. Ши́ра являются перспективным объектом для климатических реконструкций позднего голоцена в Южной Сибири.

Ключевые слова: оленок, меро- и голомиктия, анаэробноз, донные отложения.

Озерные экосистемы реагируют на различные изменения окружающей среды, что отражается в изменениях биологических, физических и химических характеристик донных отложений. Во множестве работ показано, что ненарушенные последовательности слоев донных отложений являются хорошими “архивами” состояния водоема и, следовательно, могут быть использованы для хронологической реконструкции климатических сценариев, вызвавших изменения в экосистеме озера [1–4]. Реконструкции климатических изменений, происходивших в прошлом без явного антропогенного влияния, позволяют определить некий базовый, фоновый диапазон вариаций климата в данной мест-

ности и дают ценную информацию для прогноза возможных изменений.

Наиболее ценными архивами являются донные отложения с выраженной сезонной слоистостью, которая формируется в виде горизонтальных годичных слоев (“варв”) и позволяет делать реконструкции с годичным разрешением. Именно такая слоистость характерна для отложений замерзающих водоемов умеренной зоны, в которых теплый и холодный периоды резко различаются по продукции аллохтонной органики, условиям осаждения минеральных компонент и проч. [4]. Слоистая структура донных отложений наилучшим образом сохраняется в меромиктических озерах, поскольку придонные слои

воды в них изолированы от турбулентных и конвективных процессов, происходящих в поверхностных слоях. Кроме того, постоянный анаэробизм и высокие концентрации сульфида в придонных водах препятствуют деятельности бентосных беспозвоночных, т. е. отсутствует биотурбация и первоначальная последовательность отложений сохраняется [1].

Для бессточных озер, расположенных в полуаридных климатических зонах, характерны значительные изменения уровня воды в зависимости от баланса осадков и испарения в данной местности, если нет антропогенных стоков-притоков. В полуаридной зоне северной части Минусинской котловины (Хакасия) озера испытывали значительные изменения уровня на протяжении последнего столетия. В частности, в 1910–1930-е гг. наблюдалось усыхание оз. Ши́ра до минимального уровня, сменившееся подъемом почти до современного. Минимальный зарегистрированный уровень был на 7 м ниже современного (1926 г.) [5]. Минерализация озера менялась в обратной зависимости от объема воды и при минимуме уровня составляла около $27 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ [5, 6]. Аналогичные синхронные изменения уровня испытывали все озера данного региона [7]. Резкие изменения уровня озер в начале прошлого века коррелируют с изменением годового количества атмосферных осадков в данной местности [5]. Таким образом, хронология колебаний воды в озерах отражает хронологию сухих и влажных периодов в данной местности и при наличии соответствующих маркерных характеристик может быть реконструирована по донным отложениям. В солончатом оз. Ши́ра обнаружена годично-слоистая структура донных отложений [8, 9].

Изменения уровня воды могут сильно влиять на экосистему озера. Так, минерализованные водоемы могут менять режим сезонной циркуляции в зависимости от уровня воды: при относительно низком уровне воды озеро является голомиктическим, т. е. подвергается полному перемешиванию от поверхности до дна один или два раза в год (весной и/или осенью). При повышении уровня воды озеро становится меромиктическим, т. е. весеннее и осеннее перемешивания захватывают только верхние слои озера (миксолимнион), в то время как придонные слои (монималимнион) остаются в глубине. В монималимнионе развивается анаэробизм и, как правило, накапливается сероводород. Такие переходы из голомиктического состояния в меромиктическое и обратно описаны для ряда озер в разных частях мира [10, 11]. Кроме того, при снижении уровня и объема воды в озере происходит увеличение солености, и наоборот, что отражается на составе биоты и осадочного материала.

Отличительной особенностью меромиктических озер является наличие плотных скоплений аноксигенных фототрофных бактерий (АФБ) в зоне хемоклина, т. е. на границе аэрических и анаэробных условий [12]. Для существования данной группы бактерий необходимо одновременное присутствие сероводорода и света. Именно такие условия формируются в хемоклине меромиктических водоемов, в том числе и в оз. Ши́ра. Молекулярные остатки АФБ, такие как каротиноиды, бактериохлорофиллы и их производные (фео-пигменты), а также ДНК могут сохраняться в донных отложениях озер в течение многих лет и служить индикаторами анаэробных условий в фотической зоне озера в тот или иной период его истории [1].

В хемоклине оз. Ши́ра развиваются представители АФБ – пурпурные серные бактерии (ПСБ) *Chromatiaceae*, основным каротиноидом которых является океон. Впервые состав каротиноидов в донных осадках оз. Ши́ра проанализирован нами в 2011 г. Обнаружено, что наряду с наиболее распространенными во всех водоемах каротиноидами лютеином, зеаксантином и др. в донных отложениях последних 450 лет присутствует океон, что указывает на анаэробизм в фотической зоне озера [13].

Цель настоящей работы – оценить вертикальное распределение каротиноидов в верхней части донных отложений оз. Ши́ра с более высоким разрешением и сопоставить его с имеющимися данными о динамике уровня озера, а также оценить состав каротиноидов в более глубоких слоях отложений, сформировавшихся за последние 2300 лет.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Озеро Ши́ра ($54^{\circ}30' \text{ с. ш.}, 90^{\circ}11' \text{ в. д.}$) расположено в северной части Республики Хакасия, в 15 км от пос. Ши́ра. Это солонча-

тый водоем, минеральный состав сульфатно-хлоридно-натриево-магниевый. Имеет эллиптическую форму $9,35 \times 5,3$ км [14], площадь водной поверхности $35,9$ км², средняя глубина $11,2$ м, максимальная – 24 м (2007–2009 гг.) [6]. Озеро бессточное, питание его осуществляется за счет р. Сон ($12,9$ млн м³ в год, 40 % поступления), а также атмосферных ($10,6$ млн м³ в год), подземных ($2,4$ млн м³ в год) и антропогенных поступлений [7]. Замерзает в конце ноября, освобождается ото льда в начале мая. В настоящее время водоем мезомиктический, средняя соленость в миксолимнионе в период исследований около $15 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, а в монимолимнионе – около $19 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$

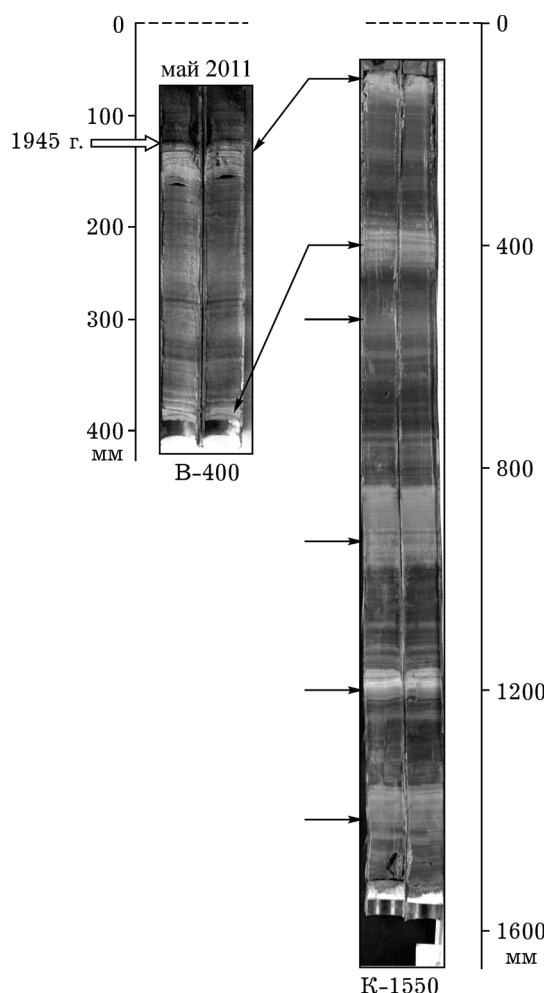


Рис. 1. Керны донных отложений В-400 и К-1550 из оз. Шира в разрезе. Стрелками показаны карбонатные “белые” слои. Ноль на вертикальных масштабных линейках соответствует границе раздела вода – дно, длина утерянных верхних слоев восстановлена по керну Ящик-2010 (пояснения в тексте)

[6]. Однако глубина миксолимниона нестабильна и менялась в разные годы и в разные сезоны в диапазоне от 11 до 16 м, что зависело и от погодных условий [6]. Озеро является популярным местом отдыха, обладает бальнеологическими свойствами, на его берегу более ста лет функционирует известный курорт “Озеро Шира”.

Донные отложения отобраны в наиболее глубокой части озера в окрестности точки гидробиологического мониторинга с координатами $54^{\circ}30'350$ с. ш., $90^{\circ}11'350$ в. д. Глубина в месте отбора составляла 24 м. Во избежание попадания в ранее нарушенные в процессе полевых работ участки дна местоположение выбиралось на расстоянии около 100 м от указанной точки в разных направлениях.

Для анализа каротиноидов использовали две пробы донных отложений: 1) керн длиной 1550 мм (К-1550) (рис. 1), отобранный в июле 2009 г. с помощью гравитационного керноотборника со съемной пластиковой рабочей трубкой внутренним диаметром 60 мм; 2) керн длиной 400 мм (В-400), отобранный коробчатым дночерпателем, захватывающим квадратный участок дна размером 160×160 мм. Из коробчатого дночерпателя керн отбирали вставкой пластиковых трубок внутренним диаметром 45 мм.

Керн К-1550 и трубки-контейнеры В-400 герметизировали и в вертикальном положении хранили при $+4$ °С. В лаборатории каждый керн разрезали вдоль и разделяли пополам с помощью двух тонких пластин из нержавеющей стали, вставленных в разрез. После разделения керна пластины удаляли сдвигом в поперечном направлении, что позволяло сохранить ненарушенными поверхности разреза с видимыми горизонтальными слоистыми неоднородностями (см. рис. 1). Половинки кернов выдерживали на воздухе при слабом освещении в течение суток (чтобы цветовые различия проявились наилучшим образом), затем делали цветное фото каждого керна с закрепленной миллиметровой линейкой. Керн В-400 разрезали на поперечные образцы с шагом 5 – 10 мм, в них анализировали каротиноиды (см. ниже). Одну половину керна К-1550 разрезали на поперечные образцы с шагом 5 – 10 мм, в которых анализировали влажность и содержание органики (см. ниже). Из второй половины керна

К-1550 выборочно взяли 11 образцов толщиной 20–100 мм через интервалы около 200 мм, которые выбирали с учетом цветовых различий (вырезали “темные” и “светлые” слои) (см. рис. 1, 4). В этих образцах анализировали только каротиноиды. Все образцы хранили при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в темноте в полиэтиленовых пакетах с выдавленным воздухом. Все процедуры осуществляли при слабом рассеянном освещении.

В процессе отбора верхние слои в кернах К-1550 и В-400 были частично размыты и утеряны, поэтому для приведения обоих кернов к единой шкале глубины в качестве реперной точки использовалась верхняя граница первого “белого” слоя на глубине 130 мм от поверхности раздела “вода – донные отложения”, фиксированная по ненарушенной пробе Ящик 2010, взятой в июле 2010 г. [9]. Визуальным подсчетом слоев в пробе Ящик-2010 показано, что верхняя граница первого “белого” слоя соответствует 1945 г. (см. рис. 1).

Пробы воды для анализа каротиноидов в водной толще отбирали в июле 2011 г. в той же точке (см. выше) с помощью шланга, нижний конец которого позиционировался на соответствующих глубинах, а верхний был подключен к ручному вакуумному насосу. Образцы воды объемом 400–700 мл фильтровали через стекловолоконные фильтры GF/F (Whatman), высушивали при комнатной температуре в темноте, помещали в полиэтиленовые пакеты и хранили при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до обработки.

Оценку скорости накопления донных отложений производили по кернам К-1550 и Ящик-2010 [9]. Возраст изученных интервалов оценивали, подсчитывая индивидуальные слои, годичная природа которых подтверждена положением в разрезе пика искусственного радиоактивного изотопа ^{137}Cs , отвечающего 1963 г. – году максимальных глобальных выпадений от ядерных испытаний [9, 13]. Границы слоев определяли визуально и по характерным пикам содержания Sr, Br и др., полученным с помощью сканирующего элементного анализа керна *in situ* рентген-флуоресцентным методом на синхротронном излучении (РФА СИ) в Институте ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск [9]. Контроль возраста и скорости осадконакопления производился также по радиоуглеродным датам,

полученным в Познанской лаборатории (Польша) для трех образцов из керна К-1550. В результате оценена средняя скорость осадконакопления. Она составила для верхних интервалов керна около $1,9\text{--}2\text{ мм год}^{-1}$, постепенно убывая книзу до $0,5\text{--}0,65\text{ мм год}^{-1}$ [9, 13]. Визуальная оценка и подсчет слоев показали, что разные керны, отобранные из одного участка оз. Шира (центральной части), обладают сходным рисунком с одинаковыми характерными светлыми и темными слоями (см. рис. 1), что позволяет сопоставлять данные, полученные из различных кернов, на единой временной шкале.

Экстракция каротиноидов. Образцы донных отложений оттаивали при комнатной температуре, затем из внутренней части образца (соприкасавшиеся с воздухом поверхности не брали) извлекали около 1,5 г вещества, гомогенизировали с помощью шпателя, разделяли на три части и каждую часть взвешивали. Одну часть использовали для определения воздушно-сухой массы и органики (см. ниже), две другие – для анализа каротиноидов в двух повторностях.

Экстракцию каротиноидов из донных отложений и водной взвеси проводили по Оверманну [1] по модифицированной нами методике следующим образом. Донные отложения или стекловолоконные фильтры GF/F, через которые были профильтрованы водные образцы, помещали в 10 мл 6 % КОН в этаноле, растирали стеклянной палочкой и выдерживали в водяной бане 20 мин при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Смесь центрифугировали 10 мин при 10 000 г, супернатант сливали. К оставшейся пеллете добавляли 2,5 мл ацетона, ресуспендировали и отстаивали в течение 10 мин при комнатной температуре, затем центрифугировали 3 мин при 10 000 г, супернатант добавляли к ранее полученному. Данную процедуру с пеллетой повторяли. В разделительной воронке к смеси спиртового и ацетоновых супернатантов добавляли 10 мл дистиллированной воды и 3 мл смеси диэтиловый эфир/гексан в соотношении 1 : 10. После интенсивного перемешивания и отстаивания верхнюю (гидрофобную) фракцию изымали, из нижней (гидрофильной) дважды выделяли оставшиеся каротиноиды в той же воронке добавлением 3 мл гексан/эфирной смеси, все гексан/эфирные экстракты смешивали и очища-

ли от взвесей и остатков водной фракции, пропустив через водопоглотитель (Na_2SO_4). Экстракты каротиноидов выпаривали на ротном испарителе и заливали ацетонитрилом (Panreac). Все операции проводили при слабом освещении для предотвращения фотодегradации каротиноидов.

Хроматографический анализ каротиноидов. Анализ проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на установке Agilent 1200 (Agilent Technologies, Калифорния, США) с масс-спектрометрическим (MS) и диодно-матричным (DAD) детекторами, на колонке Eclipse XDB-C-18, средний диаметр частиц 5 микрон, размеры 4,6–150 мм. Элюент и пробы предварительно проходили через предколонку Eclipse XDB-C18, средний диаметр частиц 5 микрон, размеры 4,6 × 12,5 мм, разделение проводилось при температуре 40 °С. Использовали две фазы: фаза А – деионизированная вода, фаза В – ацетонитрил. Первоначально элюент состоял на 50 % из фазы А и на 50 % из фазы В при скорости потока 0,5 мл · мин⁻¹, с 0 до 3 мин – линейное увеличение доли фазы В до 100 % при том же протоке, с 3 по 10 мин – линейное увеличение скорости потока до 1,2 мл · мин⁻¹ при прежнем соотношении элюентов, 10–23 мин – стационарный режим, с 23 по 25 мин – линейное увеличение доли элюента А до 50 % и уменьшение скорости потока до 0,5 мл · мин⁻¹.

Сигнал в образцах из керн К-1550 регистрировался как DAD-, так и MS-детекторами. Во время анализов керн В-400 и водных образцов использовали только показания DAD-детектора, так как MS-детектор был неисправен. Настройки диодной матрицы: длина волны поглощения – 466 нм, длина волны сравнения – 360 нм.

Идентификация каротиноидов и оценка концентраций. Стандарт окенона, используемый для его идентификации в пробах и оценки концентрации, получен из биомассы штамма ПСБ *Thiocapsa* sp. Shira_1, выращенной на жидкой среде [15]. Экстракцию проводили как описано выше. Полученный экстракт очищали методом тонкослойной хроматографии на стеклянных пластинках, покрытых силикагелем, в качестве подвижной фазы брали смесь ацетон/гексан в пропорции 1 : 10. Концентра-

цию окенона в эталоне определяли спектрофотометрически с использованием коэффициента молярной экстинкции для окенона в спиртовом растворе 134 000 л · моль⁻¹ [16]. Полученное значение концентрации использовали для калибровки DAD-детектора и MS-детектора хроматографа.

Прочие каротиноиды идентифицировали с помощью базы данных www.lipidbank.jp по оптическим характеристикам и молекулярным массам, определенным с помощью MS-детектора. Настройки MS-детектора: режим SIM (Selected Ion Method) (детекция по избранным ионам) с 6 мин – 564 (аллоксантин), с 9 мин – 584 (лороксантин), с 9 мин 30 с – 569 (лютеин и зеаксантин), с 10 мин – 529 (изоренирантин), с 11 мин 30 с – 579 (транс-окенон и *cis*-окенон) [13]. Концентрации всех каротиноидов оценивали по калибровке, сделанной для окенона, исходя из того, что оптические свойства всех ксантофиллов не сильно различаются [16].

Все образцы донных отложений анализировали в двух повторностях. Значения концентраций в большинстве случаев были близки, поэтому на профилях приводятся средние значения (см. рис. 3, 4). Концентрации каротиноидов в донных отложениях рассчитаны на единицу сухого вещества.

Во всех образцах керн К-1550 определяли последовательно потерю массы после сушки при 105 °С в течение суток, затем потерю массы после прокалывания при температуре 550 °С (Loss On Ignition, LOI₅₅₀) в течение 1 ч [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каротиноиды в водной толще оз. Шира. В аэробной зоне обнаружены лишь следовые количества лютеина и зеаксантина, только на глубине 1 м концентрация лютеина превышала порог обнаружения (рис. 2). Для количественной оценки каротиноидов в аэробной зоне объем проб был недостаточным. В анаэробной зоне, глубже 13 м, обнаружены следующие каротиноиды: окенон (*cis*- и *trans*-изомеры), аллоксантин, лютеин, зеаксантин, лороксантин (см. рис. 2).

Окенон является пигментом пурпурных серных бактерий, присутствие окенонсодер-

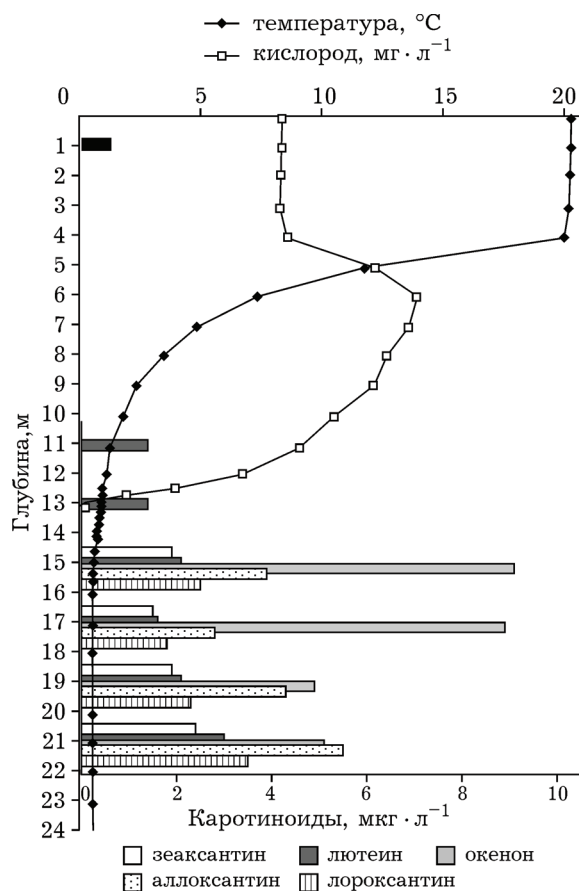


Рис. 2. Вертикальные распределения температуры, растворенного кислорода и каротиноидов в воде оз. Ширы в июле 2011 г.

жащих видов ПСБ характерно для оз. Ширы и описано в ряде работ [18, 19 и др.].

Аллоксантин – пигмент криптофитовых водорослей, их массовые скопления вблизи хемоклина характерны для многих стратифицированных водоемов, включая расположенное рядом с оз. Ширы меромиктическое оз. Шунет [20]. В литературе отсутствуют данные о наличии криптофитовых в оз. Ширы, однако это, скорее всего, следствие недостаточной изученности. В 2011 г. впервые подтверждено присутствие данной группы микроводорослей в оз. Ширы (Хромечек, Бархатов, устное сообщение).

Лютеин является пигментом зеленых водорослей и высшей растительности, зеаксантин характерен для зеленых водорослей и цианобактерий, однако в цианобактериях он преобладает над лютеином [1, 21]. И зеленые водоросли, и цианобактерии постоянно присутствуют в фитопланктоне исследуемого

озера [22]. Лороксантин является каротиноидом зеленых водорослей, в частности *Botryococcus braunii* [23], которая также является типичным представителем фитопланктона оз. Ширы [22].

В наибольшем количестве в воде озера присутствовал окенон, его содержание было максимальным в зоне хемоклина и постепенно уменьшалось ко дну (см. рис. 2), что полностью соответствует представлениям об экофизиологии пурпурных серных бактерий, наибольшая продуктивность которых наблюдается именно в хемоклине. На втором месте по содержанию был аллоксантин, носители которого также тяготеют к зоне хемоклина (см. выше). Лютеин, зеа- и лороксантин встречались в анаэробной зоне в меньших концентрациях, и их профиль характеризуется плавным увеличением концентрации по направлению ко дну (см. рис. 2). Поскольку данные пигменты продуцируются в аэробной зоне, их повышенные концентрации в мнимомолимнионе являются следствием накопления в процессе седиментации и замедленной деструкции в условиях мнимомолимниона. К таким условиям относятся отсутствие кислорода, света и низкая температура [21]. В свою очередь, относительно низкие концентрации каротиноидов, наблюдаемые в аэробной зоне, объясняются высокими скоростями деструкции, обусловленными наличием кислорода, света и более высокой температурой.

Анализ пигментов в донных отложениях

Показатель LOI₅₅₀ заметно варьировал на всем исследованном интервале донных отложений. При этом четко наблюдаются минимумы LOI₅₅₀ в “белых” слоях (см. рис. 4). Как правило, данная величина отражает содержание органического вещества в осадочном материале [17], следовательно, “белые” слои характеризуются пониженным количеством органики.

Качественный состав каротиноидов, захороненных в донных отложениях озера, полностью соответствовал составу каротиноидов водной толщи. Во всех слоях осадков в керне В-400 присутствовал окенон (см. рис. 3). В керне К-1400 окенон обнаружен во всех образцах, кроме одного – самого нижнего, на глубине 1430 мм (возраст около 2350 лет) (см. рис. 4). Все прочие каротиноиды обнаружены во всех без исключения слоях.

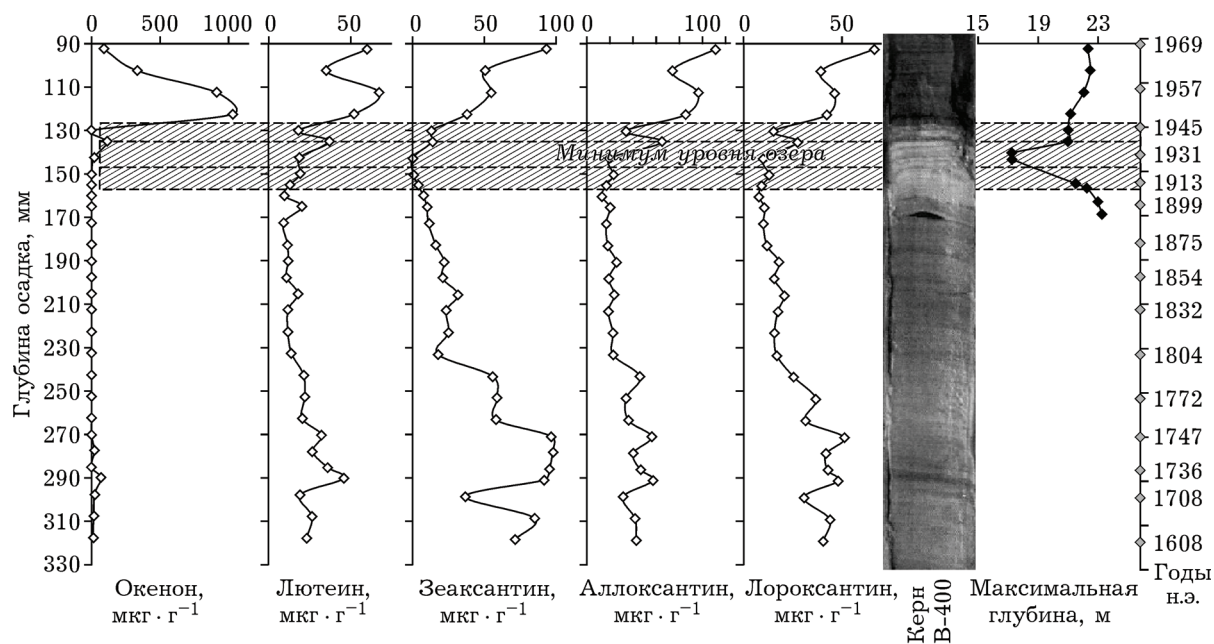


Рис. 3. Каротиноиды в донных отложениях оз. Ширы, керн В-400. Правый график – динамика изменения уровня (=максимальной глубины) воды в озере. Заштрихованная область – карбонатный (“белый”) слой

На профилях каротиноидов керна В-400 условно можно выделить пять зон (см. рис. 3):

Зона I: 90 – 130 мм, т. е. от верхней границы до карбонатного “белого” слоя, характеризуется наличием четко выраженного максимума окенона и локальных максимумов всех прочих каротиноидов вблизи верхней границы карбонатного слоя. Концентрация окенона в максимуме на порядок превышает концентрации всех прочих каротиноидов.

Зона II: карбонатный “белый” слой, в котором концентрации всех каротиноидов снижались. В верхней части карбонатного слоя наблюдались небольшие пики всех каротиноидов.

Зона III: слои, лежащие ниже “белого” слоя вплоть до глубины 240 мм, – характеризовалась следовыми количествами окенона и относительно равномерными распределениями прочих каротиноидов. Прослеживается слабый тренд к увеличению концентраций с глубиной.

Зона IV: в интервале 240–290 мм наблюдалось увеличение концентраций всех пигментов, кроме окенона. Наиболее отчетливо увеличивается зеаксантин. В темном тонком слое, расположенном на глубине около

290 мм, наблюдается небольшой локальный максимум окенона (см. рис. 3, фото керна).

Зона V: ниже 290 мм появляется слабый тренд к снижению всех каротиноидов.

Стыковка данных керна В-400 с данными керна К-1400, полученными с более грубым разрешением (порядка 50–100 мм), показала хорошее совпадение значений концентраций (см. рис. 4). Стоит заметить, что профили каротиноидов не были однозначно связаны с цветом осадка. Так, если в первом “белом” слое наблюдался минимум каротиноидов (см. рис. 3), то в “белом” слое на глубине около 1000 мм наблюдается пик всех каротиноидов, кроме зеаксантина (см. рис. 4). В этом слое отмечается первое значительное проявление окенона после максимума в верхних слоях. Заметный максимум всех пигментов наблюдается в темных слоях на глубине около 350 мм. К сожалению, грубый интервал отбора не позволяет описать профили каротиноидов более подробно. Однако следует отметить, что в самом нижнем образце на глубине 1430 мм окенон достоверно отсутствовал (см. рис. 4).

Наиболее важным для расшифровки истории озера, а следовательно – реконструкции климата является период, для которого

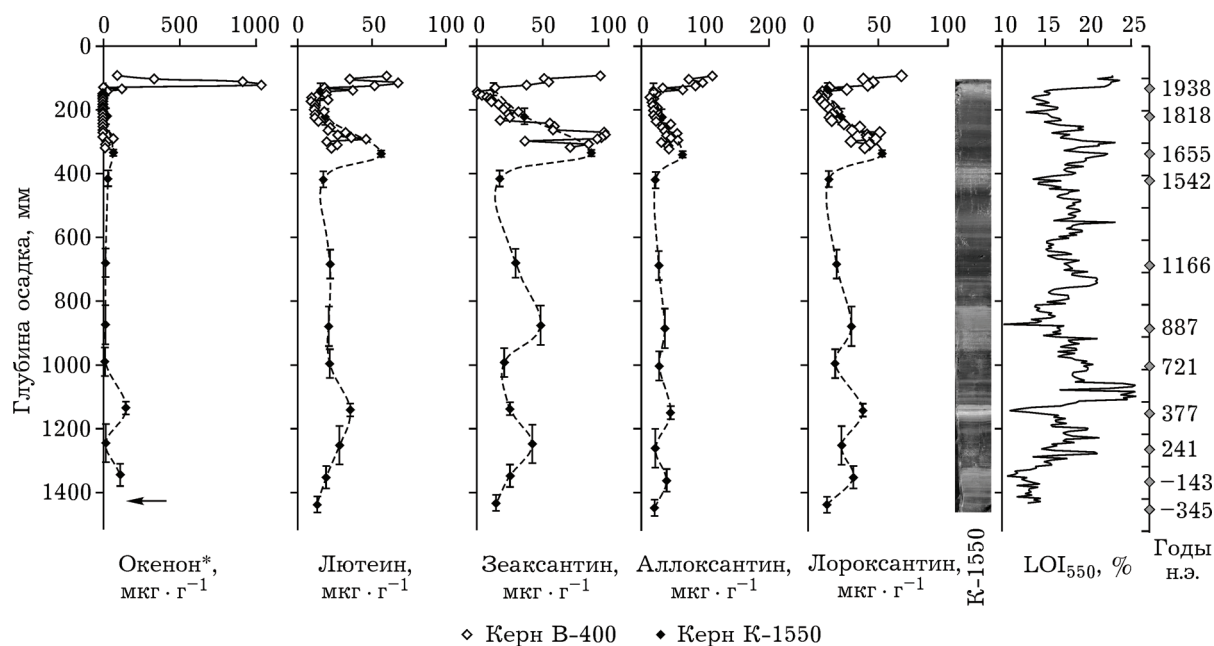


Рис. 4. Каротиноиды и LOI_{550} в донных осадках оз. Шира.

Стрелкой показано отсутствие окенона в нижнем образце (пояснения в тексте)

имеются сведения о динамике уровня озера, т. е. с 1890 г. по настоящее время. Временной интервал, которым датируется первый “белый” слой (см. рис. 1, 3), соответствует периоду депрессии озера, т. е. снижению уровня воды, переходу его через минимум с последующим восстановлением. Переход озера через минимальный уровень совпадает по времени с “белым слоем”, верхняя граница которого располагается на глубине 130 мм от поверхности осадка (около 1945 г.). В керне К-1550 выделяются еще 5 “белых слоев” толщиной 45–120 мм, которые отстоят друг от друга примерно на 200–250 мм (см. рис. 1). Вероятно, эти слои также маркируют периоды снижения уровня озера, однако для доказательства требуется анализ ряда других индикаторов (химического состава, панцирей диатомовых водорослей), который в настоящее время делается. Содержание органики в “белых” слоях меньше, чем в темных слоях (см. рис. 4), что свидетельствует о повышенной скорости деструкции, т. е. о наличии кислорода в придонных водах (голомиктии). Наличие окенона позволяет утверждать, что анаэробная зона существовала в озере в период с IV в. до н. э. по настоящее время. Однако отсутствие окенона в более раннем образце может свидетельствовать об отсутствии

анаэробноз в придонных слоях в более ранний период. Следует заметить, что на глубине около 1100 мм ниже яркого “белого” слоя характер осадочного материала принципиально меняется. Если до этого слоя илы были почти черными, то после они становятся более светлыми серыми (на рисунках не показано). Наличие такого перехода отмечалось ранее и другими авторами [24]. Возможно, данная граница маркирует переход озера из состояния с аэробным гипolimнионом к состоянию с анаэробным сероводородным гипolimнионом или постоянным монимolimнионом. Однако для доказательства требуются анализы в более глубоких слоях керна.

Как показано для других озер, окенон встречается в донных отложениях как в периоды меромиктии, так и в периоды голомиктии, если анаэробноз развивается в летнем гипolimнионе [2, 25]. Меромиктия, как правило, способствует более высокой продукции ПСБ и лучшей сохранности каротиноидов [1, 2, 21]. Таким образом, пик концентрации окенона в слоях около 110–130 мм (1945–1970 гг.) указывает на сильно выраженные меромиктические свойства озера в тот период.

Причины современной меромиктии оз. Шира детально не изучены, однако наиболее

вероятным является экзогенный путь ее возникновения, согласно классификации Хатчинсона [26]. В результате поступления большого количества пресной воды с поверхностным стоком в более соленое озеро, каким оно было в период своего минимального уровня (1920–1930-е гг.), могла возникнуть разность солености, что породило устойчивый градиент плотности и постоянную меромиксию [6]. Еще одним фактором, существенно влияющим на поддержание градиента солености (следовательно – меромиксии), является толстый (более 1 м) ледовый покров [6], от толщины которого зависит профиль солености в последующий летний период. Очевидно, что для реконструкции динамики уровня озера требуется учет всех основных факторов, определяющих режимы перемешивания озера, что возможно только с применением математических моделей [6, 27].

Малое количество оkenона в слоях до 1920–1930-х гг. свидетельствует, что и при высоком, почти современном уровне озера меромиксия могла быть слабо выражена, либо отсутствовать вообще. К сожалению, из-за недостатка или отсутствия вещества не было возможности провести более подробный анализ каротиноидов в окрестностях всех “белых” слоев, а также в самых верхних слоях отложений (от 0 до 90 мм), для которых имеются сведения о биомассе ПСБ [19].

Таким образом, показано, что концентрация оkenона в слоях кернов напрямую не коррелирует с уровнем озера, но профиль концентрации может обладать сильно неоднородным поведением в окрестностях резких колебаний уровня (см. рис. 3). Низкая концентрация оkenона в слоях, соответствующих минимальному уровню озера, служит свидетельством ослабления или отсутствия меромиксии в тот период. Один из механизмов ослабления стратификации следующий: при испарительном уменьшении объема озера соленость в миксолимнионе постепенно повышается и приближается к солености монолимниона, что и приводит к исчезновению градиента плотности, а следовательно – к возникновению голомиксии. Подобный механизм перехода в голомиктический режим описан для соленого оз. Моно (Mono Lake, США) [11].

Увеличение концентрации оkenона может быть обусловлено увеличением продукции ПСБ в результате улучшения условий их обитания. Как правило, основным фактором, лимитирующим рост ПСБ в глубоких стратифицированных водоемах, является недостаток света [12]. Увеличение освещенности в зоне хемоклина может быть следствием уменьшения глубины и/или повышения прозрачности миксолимниона. Повышение прозрачности обусловлено снижением биомассы фитопланктона из-за недостатка биогенных элементов, в первую очередь фосфора, который “захватывается” анаэробной зоной и выводится из круговорота, как это было показано для других озер [11]. В период, соответствующий максимальной концентрации оkenона, уровень озера был примерно на 2 м ниже современного, поэтому представляется вполне вероятным, что глубина миксолимниона (т. е. расположения хемоклина) была меньше, чем сейчас, что могло способствовать большей освещенности. В настоящее время низкая освещенность в хемоклине озера (порядка $2 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) обуславливает глубокое лимитирование ПСБ светом [19].

Повышенная концентрация пигмента в том или ином слое может указывать не только на увеличение его продукции, но и на более благоприятные условия его сохранения [21]. Повышенная концентрация всех каротиноидов в слоях около 110–130 мм (1945–1970 гг.) может быть вызвана благоприятными условиями сохранения, к которым относится отсутствие кислорода [21], что указывает на устойчивую меромиксию.

Таким образом, на протяжении последних 2300 лет в озере существовали пурпурные серные бактерии, следовательно, был сероводород в фотической зоне. Однако в самом древнем образце, соответствующем 340 г. до н. э., оkenон достоверно отсутствовал (см. рис. 3). Возможно, в глубине озера не было анаэробнозона в этот период, но для подтверждения или опровержения этих предположений требуются дальнейшие исследования.

ВЫВОДЫ

1. Четко выраженный пик оkenона указывает на благоприятные условия развития пурпурных серных бактерий в период 1945–

1970-х гг., вероятно вызванные устойчивой меромиктией.

2. В прочих слоях присутствие окенона указывает на наличие анаэробных условий в гипolimнионе озера примерно с IV в. до н. э. и по настоящее время.

3. Для реконструкции состояния озера требуются дальнейшие исследования с привлечением данных по химическим и биологическим палеоиндикаторам, с более подробным анализом слоев, а также с использованием математических моделей циркуляции воды и продукции фототрофных организмов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-05-00552-а), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 30 (Проект “Микробные сообщества стратифицированных озер Южной Сибири: мониторинг и экологический прогноз”) и совместного проекта СО РАН и Академии наук Тайваня (Проект № 149).

ЛИТЕРАТУРА

1. Overmann J., Sandmann G., Hall K. G., Northcote T. Fossil carotenoids and paleolimnology of meromictic Mahoney Lake, British Columbia, Canada // *Aquatic Sciences*. 1993. Vol. 55, N 1. P. 1015–1621.
2. Schmidt R., Psenner R., Muller J., Indinger P., Kamenik C. Impact of late glacial climate variations on stratification and trophic state of the meromictic lake Landsee (Austria): validation of a conceptual model by multi proxy studies // *J. of Limnology*. 2002. Vol. 61, N 1. P. 49–60.
3. Mackay A. The paleoclimatology of Lake Baikal: a diatom synthesis and prospectus // *Earth-Science Reviews*. 2007. Vol. 82. P. 181–215.
4. Tylmann W., Szpakowwska K., Ohlendorf C., Woszczyk M., Zolitschka B. Conditions for deposition of annually laminated sediments in small meromictic lakes: a case study of Lake Suminko (northern Poland) // *J. of Paleolimnology*. 2012. Vol. 47. P. 55–70.
5. Кусковский В. С., Кривошеев А. С. Минеральные озера Сибири. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 200 с.
6. 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, N 3. P. 485–496.
7. Природные воды Ширинского района Республики Хакасия / под ред. В. П. Парначева. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. 183 с.
8. Вологина Е. Г., Толмеев А. П., Федорин М. А. Скорость осадконакопления и годичная слоистость донных отложений озера Шира как инструмент для палеоэкологических реконструкций // IV Верещагинская байкальская конференция: тез. докл. и стендовых сообщений (Иркутск, 26 сентября – 1 октября, 2005 г.). Иркутск: Изд-во Ин-та географии им. В. Б. Сочавы СО РАН, 2005. С. 35–36.
9. Калугин И. А., Дарьин А. В., Бабич В. В., Смолянинова Л. Г., Вологина Е. Г., Птицын А. Б., Овчинников Д. В., Rogozin D. Ю. Реконструкции ежегодных колебаний климата и уровня горных озер Сибири по геохимии донных отложений: мат-лы III Всерос. конф. с международным участием “Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов”. 24–28 августа 2010 г. Барнаул: Изд-во АРТ, 2010. С. 130–133.
10. Hammer U. T. Life and times of 5 Saskatchewan saline meromictic lakes // *Internationale revue der gesamten hydrobiologie*. 1994. Vol. 79, N 2. P. 235–248.
11. Melack J. M., Jellison R. Limnological conditions in Mono Lake: contrasting monomixis and meromixis in the 1990s // *Hydrobiologia*. 1998. Vol. 384. P. 21–39.
12. Van Gemerden H., Mas J. Ecology of phototrophic sulfur bacteria // *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria* / R. E. Blankenship, M. T. Madigan, C. E. Bauer (eds.). The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995. P. 49–85.
13. Rogozin D. Ю., Зыков В. В., Калугин И. А., Дарьин А. В., Дегерменджи А. Г. Каротиноиды фототрофных организмов в донных отложениях меромиктического озера Шира (Россия, Сибирь) как индикатор стратификации озера в прошлом // *Докл. АН*. 2011. Т. 439, № 2. С. 282–285.
14. Parnachev V. P., Degermendzhy A. G. Geographical, geological and hydrochemical distribution of saline lakes in Khakasia, Southern Siberia // *Aquatic Ecology*. 2002. Vol. 36, N 2. P. 107–122.
15. Rogozin D. Ю., Трусова М. Ю., Хромечек Е. Б., Дегерменджи А. Г. Микробное сообщество хемоклина меромиктического озера Шунет (Хакасия, Россия) в период летней стратификации. *Микробиология*. 2010. Т. 79, № 2. С. 277–285.
16. Mallorqui N., Arellano J. B., Borrego C. M., Garcia-Gil L. J. Signature pigments of Green Sulfur Bacteria in ancient sediments from the Banioles lacustrine area // *J. of Paleolimnology*. 2005. Vol. 34. P. 271–280.
17. Santisteban J. I., Mediavilla R., Lopez-Pamo E., Dabrio C. J., Zapata M. B. R., Garcia M. J. G., Castano S., Martinez-Alfaro P. E. Loss on ignition: qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? // *J. of Paleolimnology*. 2004. Vol. 32. P. 287–299.
18. Лунина, О. Н., Брянцева И. А., Акимов В. Н., Русанов И. И., Баринова Е. А., Лысенко А. М., Rogozin D. Ю., Пименов Н. В. Сообщество анаэробных фототрофных бактерий озера Шира (Хакасия) // *Микробиология*. 2007. Т. 76, № 4. С. 533–544.
19. 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 Ecology*. 2009. Vol. 43, N 3. P. 661–672.
20. Khromechek E. B., Barkhatov Y. V., Rogozin D. Y. Densities and distribution of flagellates and ciliates in the chemocline of saline, meromictic Lake Shunet (Siberia, Russia) // *Aquatic Ecology*. 2010. Vol. 44, N 3. P. 497–511.
21. Leavitt P. R. A review of factors that regulate carotenoid and chlorophyll deposition and fossil pigment abundance // *J. of Paleolimnology*. 1993. Vol. 9. P. 109–127.

22. Gaevsky N. A., Zotina T. A., Gorbaneva T. B. Vertical structure and photosynthetic activity of Lake Shira phytoplankton // *Aquatic Ecology*. 2002. Vol. 36, N 2. P. 165–178.
23. Grung M., Metzger P., Liaaen-Jensen S. Primary and secondary carotenoids in two races of the green alga *Botryococcus braunii* // *Biochem. System. Ecol.* 1989. Vol. 17. P. 263–269.
24. Гидроминеральные ресурсы района озера Шира. Т. 1. Отчет о работах 1957–1958 гг. М., 1959. 394 с.
25. Dressler M., Hubener T., Gors S., Werner P., Selig U. Multi-proxy reconstruction of trophic state, hypolimnetic anoxia and phototrophic sulphur bacteria abundance in a dimictic lake in Northern Germany over the past 80 years // *J. of Paleolimnology*. 2007. Vol. 37. P. 205–219.
26. Hutchinson G. E. *A Treatise on Limnology*. Vol. 1. Geography, Physics and Chemistry. New York: John Wiley, 1957.
27. Degermendzhy A. G., Belolipetsky V. M., Zotina T. A., Gulati R. D. Formation of vertical heterogeneity in the Lake Shira ecosystem: the biological mechanisms and mathematical model // *Aquatic Ecology*. 2002. Vol. 36, N 2. P. 271–297.

Carotenoids in Bottom Sediments of Lake Shira as a Paleo Indicator for the Reconstruction of the State of the Lake (Russia, Khakasiya)

V. V. ZYKOV¹, D. Yu. ROGOZIN^{1,2}, I. A. KALUGIN³, A. V. DARYIN³, A. G. DEGERMENDZHI¹

¹ *Institute of Biophysics SB RAS
660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 5, build. 50
E-mail: rogozin@ibp.ru*

² *Siberian Federal University
660041, Krasnoyarsk, Svobodniy ave., 79*

³ *M. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS
630090, Novosibirsk, Akademgorodok, Acad. Koptyug ave., 3*

Concentrations of carotenoids buried in the bottom sediments of Lake Shira (Siberia, Khakasiya) were analyzed over the time interval of the last 2300 years. Carotenoids that are molecular markers of the corresponding groups of phototrophic organisms were detected in the bottom sediments. It was shown that the bottom sediments of Lake Shira are a promising object for climatic reconstructions of late Holocene in Southern Siberia.

Key words: ookenone, meromixis, holomixis, anaerobiosis, bottom sediments.