

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук**

На правах рукописи

Дучко Мария Александровна

**ГЕОХИМИЯ БИОМАРКЕРОВ В ТОРФАХ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ
ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
д-р хим. наук, профессор
Серебренникова Ольга Викторовна

Томск-2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БИОМАРКЕРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭВОЛЮЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ТОРФЯНЫХ ЗАЛЕЖАХ.....	9
1.1 Биомаркеры торфа.....	9
1.2 Современное состояние изученности состава биомаркеров торфяных залежей в мире и в Западной Сибири	23
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	24
ГЛАВА 3. ГРУППОВОЙ И ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИПИДОВ БОЛОТНЫХ РАСТЕНИЙ- ТОРФООБРАЗОВАТЕЛЕЙ.....	33
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИСХОДНОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ, МИКРОБНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ ТОРФОНАКОПЛЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ.....	44
4.1 Влияние состава исходной растительной биомассы на молекулярный состав органических соединений липидов торфа.....	44
4.2 Влияние микробного воздействия на направленность трансформации органического вещества липидов торфа	47
4.3 Влияние кислотности среды торфообразования на молекулярный состав органических соединений липидов.....	57
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ ТОРФА, СТЕПЕНИ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СУММАРНОЕ СОДЕРЖАНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИПИДОВ	63
5.1 Торфа болота Кирек.....	67
5.2 Торфа болота Тёмное	72
5.3 Торфа болота Средне-Васюганское.....	82
5.4 Торфа болота у пос. Пангоды.....	89
ВЫВОДЫ	93
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	95
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	110
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	112

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ACL – Average Chain Length (средняя длина углеродной цепочки).

CPI – Carbon Preference Index (коэффициент нечётности).

УВ – углеводороды.

ПАУ – полициклоароматические углеводороды.

КОС – кислородсодержащие органические соединения.

ОВ – органическое вещество.

ММР – молекулярно-массовое распределение.

ГХ-МС – газовая хроматография-масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Состав так называемых биомаркеров – химических соединений, сохранивших в своем строении черты биологических предшественников, к которым относятся входящие в состав липидов алканы, стероиды, терпеноиды, токоферолы и родственные им соединения, позволяет фиксировать вклад в состав торфа той или иной группы представителей исходной биомассы, геохимические условия осадконакопления, местные и региональные изменения климата и экологического состояния окружающей среды.

На территории Западной Сибири расположены крупнейшие в мире болотные системы, содержащие огромные запасы торфа. Однако, несмотря на многолетние исследования болот в этом регионе, которым посвящены работы [1-45], сохраняется их недостаточная изученность. В литературе практически отсутствуют данные об особенностях индивидуального состава и содержании в верховых и низинных торфах юго-восточной части Западной Сибири, в произрастающих на соответствующих участках болотных растениях и в биомассе аборигенных бактерий таких органических соединений как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), кислородсодержащие токоферолы, стероиды, сескви-, ди- и тритерпеноиды. Эти данные позволяют уточнить и дополнить геохимические индикаторы палеоклиматических реконструкций, проследить направленность трансформации биомаркеров при переходе их из био- в геосферу и последующую эволюцию в различных геохимических условиях. Кроме того, закономерности формирования состава и распределения в торфах этих биологически активных соединений будут способствовать определению путей рационального использования торфов отдельных залежей. В связи с этим изучение химического состава биомаркеров и ПАУ в болотных растениях, торфах и бактериях представляет собой актуальную задачу.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института химии нефти СО РАН по теме «Комплексное исследование антропогенного воздействия на природные объекты Западно-Сибирского региона с применением данных наземного и дистанционного исследования территорий, биотестирования почв, воды, донных отложений, торфов и состава органического вещества исследуемых объектов» (№ гос. регистрации 0370-2014-0006), поддержана грантами РФФИ 12-05-00870 и 15-05-03910.

Целью работы является определение особенностей индивидуального состава биомаркеров и ПАУ болотных растений, торфа и бактерий и направленности их трансформации в различных видах торфа в зависимости от состава исходной растительной биомассы, микробного воздействия, кислотности среды торфонакопления, глубины залегания торфа, степени его разложения, а также температуры окружающей среды.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать особенности химического состава биомаркеров и ПАУ болотных растений, торфов различного генезиса и аборигенных бактерий.
2. Определить влияние состава исходной растительной биомассы и условий торфонакопления на состав биомаркеров торфа.
3. Изучить микробное воздействие на процессы торфообразования.
4. Определить направленность изменения состава биомаркеров и ПАУ торфа по мере увеличения глубины его залегания и степени его разложения.
5. Определить влияние температуры окружающей среды на содержание и состав биомаркеров торфа.

Объектами исследования являются болотные растения, торфа различного генезиса и биомасса бактерий. **Предметом исследования** – химический состав органических соединений их липидов, а также факторы его формирования.

Фактический материал и методы исследования. В основу работы положены образцы выращенной биомассы бактерий, болотных растений и торфов, отобранных в ходе экспедиций Института почвоведения и агрохимии СО РАН и совместных экспедиций Института Химии Нефти (ИХН) и Института Мониторинга Климатических и Экологических Систем (ИМКЭС) СО РАН в рамках проекта РФФИ № 12-05-00870 и № 11-05-93112, а также торф, подвергнутый стимулированному микробному окислению в течение 150 суток. Всего в работе были проанализированы 13 образцов растений, 51 образец верхового и низинного торфов и биомасса бактерий.

Групповой и индивидуальный состав липидов растений, бактерий и торфов был определен методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Определение ботанического состава торфов и степени их разложения было проведено к.б.н. Ю.И. Прейс. Эксперимент по стимулированному микробному окислению низинного торфа болота Тёмное был проведен к.б.н. Л.И. Сваровской.

Положения, выносимые на защиту:

1. Отдельные классы болотных растений различаются содержанием и составом н-алканов и циклических изопреноидов. Состав преобладающих в растениях н-алканов практически без изменений наследуется торфами соответствующих видов, а циклические изопреноиды претерпевают в процессе торфообразования трансформации с образованием углеводородных, насыщенных или кетозамещенных структур.
2. Микробное окисление торфа приводит к значительному снижению концентраций всех классов биомаркеров и ПАУ, при этом среди них возрастает доля полициклических структур с длинными алкильными заместителями. За счет протекания реакций дегидрирования и микросомального окисления в составе циклических изопреноидов повышается доля ненасыщенных структур и соединений со спиртовыми группами.
3. Образование и последующее разложение торфа в кислой среде стимулирует повышение относительного содержания насыщенных структур и переход спиртовых производных стероидов и пентациклических терпеноидов (ПЦТ) в кетопроизводные за счет внутримолекулярной миграции атомов водорода.
4. Увеличение глубины залегания торфа одного ботанического состава в большинстве сопровождается снижением доли кислородсодержащих соединений среди стероидов, ди- и тритерпеноидов. Понижение температуры окружающей среды способствует консервации биомаркеров в торфе.

Научная новизна работы.

- Получены новые данные о содержании и составе н-алканов, ПАУ, токоферолов, стероидов, сескви-, ди и тритерпеноидов в западносибирских торфах различного генезиса, в болотных растениях и биомассе бактерий.
- Впервые проведена комплексная оценка влияния состава исходной растительной биомассы, микробного воздействия, кислотности среды торфонакопления, глубины залегания торфа и степени его разложения, а также температуры окружающей среды на направленность изменения состава ОВ в болотных фациях.
- Выявлены новые индикаторы температурных условий торфонакопления.

Практическая значимость.

1. Результаты исследования индивидуального и группового состава биомаркеров и ПАУ вносят вклад в понимание процесса торфообразования, а также могут явиться основой для определения оптимальных путей использования торфа исследованных залежей.
2. Идентифицированные в торфе биологически активные соединения, такие как токоферолы, стероиды и терпеноиды, свидетельствуют о целесообразности использования некоторых видов торфа в качестве подкормки для скота и создания на их основе лекарственных препаратов.
3. Полученные данные о влиянии на состав биомаркеров и ПАУ торфа условий его накопления могут упростить задачу исследователей, проводящих палеорекострукции на основе изучения торфяных залежей.

Достоверность результатов подтверждается дополняющими друг друга экспериментальными данными, полученными автором с помощью современного высокочувствительного аналитического метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии.

Обоснованность выводов обеспечивается глубиной проработки фактического материала и литературы по теме диссертации и согласованностью с ними полученных автором данных.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, проведении экспериментальных работ по пробоподготовке и экстракции образцов болотных растений и торфов. Автором лично проведена обработка хроматограмм, идентификация органических соединений и расчет их концентраций, а также дана интерпретация полученных данных и сформулированы защищаемые положения.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации докладывались на следующих научных конференциях: XIX и XX Международном симпозиуме имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2015 и 2016 гг.); на X Сибирском совещании по климато-экологическому мониторингу (Томск, 2013); на IX Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2015); на Третьей международной научно-практической конференции «Проблемы изучения и использования торфяных ресурсов Сибири» (Томск, 2015 г.).

Тексты докладов приняты и опубликованы в сборниках: Всероссийской молодёжной научной конференции с участием иностранных ученых – «Трофимуковские чтения» (Новосибирск, 2013); XVII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2013); 51-ой Международной научной

студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2013); 26th International Meeting on Organic Geochemistry (Costa Adeje, Tenerife – Spain, 2013); Четвертого Международного полевого симпозиума «Торфяники Западной Сибири и цикл углерода: прошлое и настоящее» (Новосибирск, 2014); VI Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2014); Международного симпозиума «Болота Северной Европы: разнообразие, динамика и рациональное использование (Петрозаводск, 2015); VII Международной научно-практической конференции «21 век: фундаментальная наука и технологии» (North Charleston, USA, 2015), 71 International Symposium on Molecular Spectroscopy (Urbana-Champaign, IL, USA, 2016).

Публикации. По теме диссертации всего опубликовано 31 работа (включая тезисы), в том числе в журналах, рекомендованных ВАК – 7.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, 2 приложений и списка литературы, насчитывающего 141 наименование. Материал диссертации изложен на 109 страницах, иллюстрирован 17 рисунками и содержит 25 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность за руководство диссертацией профессору О. В. Серебренниковой, кандидату биологических наук Ю. И. Прейс за предоставленные образцы болотных растений и торфов, а также данные по ботаническому составу торфов и степени их разложения, кандидату биологических наук Н. Г. Коронатовой за предоставленные образцы торфов лесотундры, кандидату биологических наук Л. И. Сваровской за проведение эксперимента по стимулированному микробному окислению торфа, а также всему коллективу лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН за неоценимую помощь в написании диссертации.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БИОМАРКЕРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭВОЛЮЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ТОРФЯНЫХ ЗАЛЕЖАХ

1.1 Биомаркеры торфа

Болото – это экосистема, в которой степень продуцирования органического вещества растениями значительно превышает степень их разложения. Для образования торфа необходимо накопление и сохранение большого количества растительной биомассы. Эффективность процессов торфообразования сравнительно низкая: от 8 до 33% отмерших растений аккумулируются в виде торфа. Остальная часть разлагается до полной минерализации, усваивается живыми растениями, улетучивается в атмосферу или вымывается фильтрационным потоком, в том числе часть органических веществ в виде гуминовых кислот, фульвокислот и других соединений. Для болотных экосистем характерно застойное или слабопроточное увлажнение, определяющее специфический характер растительности и особый болотный тип почвообразования, выражающийся в накоплении торфа. В зависимости от условий водно-минерального питания болота подразделяют [46] на:

- низинные (эвтрофные) – тип болот с богатым водно-минеральным питанием, в основном за счёт грунтовых вод, характерная растительность — ольха, берёза, осока, тростник, рогоз, зелёные мхи;
- верховые (олиготрофные) – расположены обычно на плоских водоразделах, питаются только за счёт атмосферных осадков, где очень мало минеральных веществ, вода в них резко кислая; характерная растительность – сфагновые мхи, кустарнички: вереск, багульник, кассандра, голубика, клюква, пушица, шейхцерия, болотные формы лиственницы и сосны, карликовые берёзки;
- переходные (мезотрофные) – по характеру растительности и умеренному минеральному питанию находятся между низинными и верховыми болотами.

При образовании торфа важнейшее значение имеют уровень эволюции растений, климат и тектоника. Органическое вещество верховых болот хранит информацию о местных гидрологических условиях, влияющих на состав и степень разложения его растительных остатков. Состав растительности на торфяных болотах в значительной степени определяется гидрологическими условиями, в то время как степень разложения в первую очередь зависит от поступления кислорода и микробной активности.

Верховые болота особенно чувствительны к изменениям климата [47]. С повышением температуры и влажности рост растений ускоряется, что приводит к

увеличению количества растительной биомассы. Распределение крупных ископаемых растительных остатков отражает распространенность болотной растительности, чувствительной к изменению климата, поэтому они могут быть использованы для того, чтобы отследить гидрологические изменения, происходившие в болотах в прошлом и, как следствие, получить данные о региональном изменении климата [48].

Понимание механизмов, объединяющих растительность и климат, является одной из важнейших фундаментальных проблем в палеоэкологических и палеоклиматических исследованиях. Это очень важно для предсказания будущего состояния биосферы и оценки влияния на нее антропогенных факторов, которые могут привести к изменению климата [49].

Разложение торфа является сложным биологическим, химическим и физическим процессом. Степень разложения торфа оценивается по процентному содержанию в нем бесструктурной части, включающей гуминовые кислоты и мелкие частицы негумифицированных остатков растений [50]. Изменение степени разложения торфа отражает изменение палеогидрологических условий в верхнем слое торфяной залежи, которая является относительно пористой, сухой и содержит достаточно большое количество корней растений. Этот слой торфа постоянно претерпевает изменения, связанные с колебаниями уровня воды. Поскольку процессы разложения замедляются в анаэробных условиях нижнего слоя залежи, степень разложения позволяет судить о палеоэкологических условиях в период торфообразования. Таким образом, высокие значения степени разложения должны соответствовать глубинам, торфообразование на которых проходило в период сухого и теплого климата.

Устойчивость к разложению у разных растений может сильно различаться [51]. В результате проведения немногочисленных опытов по моделированию начальной стадии торфообразования в естественных условиях торфяной залежи эвтрофного типа было показано, что интенсивность разложения торфообразователей определяется уровнем болотных вод, pH среды, ботанической группой растений, а также длительностью периода вегетации [52, 53]. Основная потеря исходной растительной массы происходит на первых этапах деструкции и обеспечивается интенсивной деятельностью микроорганизмов и выщелачиванием растворимых веществ. В зависимости от исходного материала количество растворимых веществ различно. Так, в древесине современных растений оно не более 5%, а в листьях травянистых растений – 30% и более. У хвойных растений защитных веществ больше и степень их разложения значительно ниже, чем у лиственных растений. Сфагновые мхи, особенно виды верховых болот, чрезвычайно устойчивы к разложению, что объясняется присутствием в их тканях антисептиков (фенолов), а

возможно, и просто особыми свойствами целлюлозы. Некоторые исследователи считают, что ткани сфагновых не гумифицируются, а имеющийся в сфагновых торфах гумус представляет собой продукт разложения сопутствующих растений или самих отмерших микроорганизмов. Наиболее преобразованное органическое вещество характерно для сосново-пушицевого и осокового видов торфа – от осок в торфе остаются почти исключительно корешки, а надземные части разрушаются полностью. Шейхцерия легко поддается бактериальной биодеградациии, пушица разлагается гораздо быстрее, еще быстрее кустарнички, а лишайники исчезают практически бесследно [4].

Основными агентами разложения являются актиномицеты, плесневые грибы и дрожжи. Бактерии тоже принимают участие в этом процессе, но их воздействию недоступен углеводный комплекс растительных остатков. Они участвуют главным образом в последующих процессах гумификации. А так как все эти организмы являются аэробами, то гумусообразование происходит в верхних слоях залежи лишь в периоды их пересыхания. Во влажные периоды деятельность аэробных микроорганизмов приостанавливается. Таким образом, степень разложения каждого слоя торфа определяется двумя факторами: интенсивностью деятельности аэробных микроорганизмов за весь тот период, когда данный слой находится в пределах верхних 50 см залежи, и устойчивостью самих растительных остатков, из которых состоит данный торф.

Однако нельзя проводить реконструкцию палеогидрологических условий, основываясь только на данных по распределению растительности по разрезу, поскольку ботанический состав торфяной залежи неоднороден и растительные остатки часто недостаточно хорошо сохраняются. Поэтому в недавних исследованиях была предпринята попытка использования молекулярных маркеров для воссоздания прошлого состояния растительности.

Молекулярные биологические маркеры, или биомаркеры – это природные соединения, устойчивые к разложению, для которых известен их природный источник. Наиболее эффективные биомаркеры имеют ограниченное число биологических предшественников, не поддаются геохимическим изменениям и легко идентифицируются в природных образцах. Биомаркеры широко применяются для экологических исследований [54], а также для получения информации о структурных и изотопных изменениях, происходивших с органическим веществом осадков в ходе разложения. Биомаркеры, обнаруженные в древних осадках, несут информацию о существовавших в прошлом живых организмах, трофических ассоциациях и условиях окружающей среды,

об изменениях, происходящих с органическими веществами в осадочной толще, об окислительно-восстановительных условиях [55].

Использование биомаркеров для отслеживания процессов трансформации, происходящих с данным видом растений, требует наличия специфического маркера, не склонного к разложению. Помимо определенных соединений для установления конкретных видов растений, повлиявших на формирование торфа в определенный период времени, используются молекулярно-массовое распределение *n*-алканов. Тем не менее, вклад различных растений и растительных тканей [56], а также разложение влияют на распределение *n*-алканов и тем самым усложняют его интерпретацию.

Был проведен ряд исследований, в которых были сделаны попытки охарактеризовать липидную составляющую торфообразующих растений и определить направление глубоких изменений, которые можно было бы отследить по данным об осадочных отложениях. В некоторых случаях было показано, что состав биомаркеров отражает состав доминирующей в определенный период растительности, поэтому их потенциально можно применять для реконструкции растительного покрова. Например, в работе [57] было показано, что между относительным содержанием *n*-алканов и распределением крупных растительных ископаемых остатков существует определенная связь. Однако работы других ученых выявили менее четкие соотношения между распределением алкильных липидов и содержанием ископаемых растительных остатков [58].

Вопрос о том, насколько достоверны сведения, получаемые при использовании сложных углеводородных молекул в качестве биомаркеров, остается не до конца изученным. Более подробная интерпретация этих молекулярных структур осложняется тремя факторами. Во-первых, знания о наличии биомаркеров, в огромном количестве существующих в настоящее время и существовавших в прошлом живых организмов, достаточно фрагментарны. Во-вторых, в осадочных породах часто обнаруживаются соединения, происхождение которых очевидно биогенное, но определить их организм-предшественник довольно сложно. И, в-третьих, при соотнесении биомаркеров с живыми организмами, существовавшими сотни миллионов и миллиарды лет назад, возникает некоторая неопределенность.

В последние годы открытие новых биомаркеров и их источников значительно способствовало развитию союза молекулярных и изотопных методов анализа [59], появлению геномных инструментов для установления доминирующих таксонов природных образцов, а также независимых методов изучения важных биохимических

процессов. Обширный скрининг культивируемых организмов, существовавших в далеком прошлом, показал общие связи между таксонами и их диагностическими маркерами.

Присутствующие в торфах алканы, стероиды и тритерпеноиды являются биомаркерами. Их состав свидетельствует о вкладе в торф той или иной группы торфообразующих растений, условиях торфообразования и о процессах, протекавших при разложении торфа [60].

Для наиболее полного анализа палеоэкологических и палеогидрологических изменений, произошедших с торфом необходимо рассмотреть все биомаркеры в совокупности [61].

1.1.1 н-Алканы

Длинноцепочечные алканы нормального строения являются одними из наиболее широко используемых растительных биомаркеров. Поскольку они не содержат боковых заместителей, эти соединения являются особенно стабильными и могут сохраняться в неизменном виде в осадочной органической материи десятки миллионов лет [62].

Алканы нормального строения формируются во многих организмах путем декарбоксилирования жирных кислот. Поскольку большинство жирных кислот, присутствующих в живых организмах, содержат чётное число атомов углерода, а декарбоксилирование включает в себя удаление одного углеродного атома, то при этом образуются алканы с нечётным числом атомов углерода в цепочке [63]. Молекулярно-массовые распределения н-алканов довольно значительно отличаются для различных видов растений. Наличие н-алканов C_{14} - C_{18} связывают с присутствием микроорганизмов (преимущественно аэробных бактерий и грибов); C_{23} и C_{25} – со сфагновыми мхами, C_{27} – с травянистыми и древесными растениями [58, 64]. Распределение н-алканов часто используется в качестве биомаркера для определения палеоклиматических условий формирования торфяных месторождений.

Некоторые наблюдения показывают, что интерпретацию распределения н-алканов провести не так просто. Некоторые виды растений или растительных тканей являются более важными источниками н-алканов, чем другие, так, что они доминируют в распределении н-алканов, даже когда их крупных ископаемых остатков в торфе содержится мало [58]. Непрерывный вклад листьев древесных пород в условиях, не способствующих быстрому разложению, объясняет доминирование длинноцепочечных н-алканов в верховом сфагновом торфе [65, 66]. Поэтому ботанический состав торфа нужно обязательно принимать во внимание при палеореконструкциях, основанных на молекулярно-массовом распределении н-алканов.

На основании концентраций индивидуальных н-алканов можно рассчитать некоторые индексы, которые могут оказаться очень полезными при реконструкции условий торфообразования. К таким показателям относятся: средняя длина углеродной цепочки (ACL=Average Chain Length), коэффициент нечётности (CPI=Carbon Preference Index), индекс влажности (Paq), а также соотношение концентраций н-алканов, характерных для различных типов растений.

Значения ACL можно рассчитать по формуле [67]:

$$ACL = \frac{23 * C_{23} + 25 * C_{25} + 27 * C_{27} + 29 * C_{29} + 31 * C_{31} + 33 * C_{33}}{C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}$$

В работе [68] был исследован состав н-алканов и стероидов мхов, осок и полукустарников, отобранных на трех болотах Финляндии. Было обнаружено, что значение показателя ACL для мхов (<26) было ниже, чем у сосудистых растений (>26). ACL позволяет судить о сезонных колебаниях температуры. В условиях теплого климата наземные растения биосинтезируют соединения с более длинной углеродной цепочкой, чем в условиях холодного климата. Поэтому повышение значений ACL свидетельствует о потеплении в период формирования данного слоя торфа, увеличении количества растительности [69]. Исходя из того, что распада н-алканов с конкретной длиной цепи не происходит, снижение длины цепи вызовет относительное увеличение содержания н-алканов со средней длиной цепи (при условии, что более длинноцепочечные алканы первоначально доминировали). С возрастанием глубины максимум в распределении н-алканов постепенно должен смещаться в высокомолекулярную область, что связано с избирательной биodeградацией короткоцепочечных н-алканов.

Степень преобладания молекул с нечётным числом атомов углерода можно оценить с помощью индекса CPI – коэффициента нечётности, который представляет собой весовое отношение нечётных гомологов к чётным. Резкое преобладание высокомолекулярных н-алканов с нечётным числом атомов углерода в молекулах и соответственно высокий коэффициент нечётности указывают на основной источник этих соединений – наземные растения и на отсутствие термического воздействия на захороненное в осадке органическое вещество [70].

Коэффициент нечётности (CPI) можно рассчитать по формуле [67, 71]:

$$CPI = \frac{2 * (C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})}{(C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})}.$$

В парафиновых цепях происходит уменьшение отношения нечётных гомологов к чётным от современных осадков к древним отложениям и нефти. Отношения нечётных парафинов к чётным обычно используются для оценки нефтематеринских пород, однако при их интерпретации возникает ряд проблем. Одной из них является изменчивость материнского органического вещества. Значение CPI наземных растений может достигать 20, а образцы, содержащие заметное количество вещества наземного происхождения, будут обладать значениями CPI, значительно превышающими 1.

Влажность климата может оказывать влияние на состав присутствующих в торфе н-алканов – водные растения, по сравнению с произрастающими на суше, отличаются меньшим содержанием в составе н-алканов высокомолекулярных (C_{27} – C_{33}) соединений. Растения, предпочитающие влажные условия не синтезируют длинноцепочечные алканы, поскольку эти соединения не пропускают влагу [72]. Поскольку распределения н-алканов водных и наземных растений отличаются, изменения относительного содержания этих соединений можно использовать для реконструкции водного режима болота [69].

В работе [73] был изучен состав н-алканов плавающих и полупогруженных в воду растений, а также трех образцов деревьев и кустарничков. Наземные и полупогруженные в воду растения имеют схожее распределение н-алканов с максимумом на C_{29} или C_{31} . Для плавающих растений максимум приходится на C_{23} или C_{25} . На основании этих данных был предложен новый коэффициент – индекс влажности (P_{aq}), который позволяет оценить вклад наземных и водных растений в формирование озерных осадков. Индекс влажности представляет собой отношение концентраций н-алканов с длиной цепочки C_{23} и C_{25} к концентрациям длинноцепочечных н-алканов и рассчитывается по формуле [73, 74]:

$$P_{aq} = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}}.$$

Для получения дополнительной информации о водном балансе болота можно использовать и другие индексы, рассчитываемые на основе соотношения концентраций н-алканов. Сильная взаимосвязь между распределением растений и условиями влажности позволяет использовать относительное содержание биомаркеров растений-торфообразователей для реконструкции палеогидрологической истории болота [75].

Н-алкан C_{23} , и в меньшей степени н- C_{25} , сравнительно редко встречаются в земных отложениях, но в довольно высоких концентрациях содержатся в различных видах сфагнома. Н-алкан C_{23} может быть использован в качестве диагностического биомаркера для сфагнома в торфах болот, где распространено это растение. Соотношение

концентраций n -алканов $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$ показывает преобладание сфагновых мхов, предпочитающих влажные условия по отношению к мхам, произрастающим в сухих условиях. Так *Sphagnum fuscum*, в котором среди n -алканов доминирует гомолог C_{25} , предпочитает сухие условия, а *Sphagnum magellanicum*, в котором преобладает $n\text{-C}_{23}$ – влажные. Величина $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$ для них составляет <1 и >1 , соответственно.

Для того чтобы оценить содержание сфагноума по сравнению с сосудистыми растениями, можно использовать индекс SVR (sphagnum/vascular ratio), который представляет собой соотношение концентраций n -алканов $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{29}$ [76]. При расчете этого показателя для оценки вклада высших растений лучше использовать не C_{31} , а C_{29} , так как в сфагнуме тоже присутствует гомолог C_{31} , а содержание гомолога C_{29} мало.

Поскольку молекулярные маркеры особенно ценны при исследовании торфа с высокой степенью разложения, где растительные остатки уже трудно идентифицировать, важно учитывать влияние разложения торфа на характер распределения n -алканов и преобладающий тип растительности [77].

Использование для реконструкции палеоклимата только состава n -алканов не всегда правомерно, поскольку в некоторых водных растениях, как и в наземных, среди n -алканов преобладают высокомолекулярные гомологи. n -Алканы позволяют установить источники органического материала и палеоэкологические условия, но по ним нельзя судить о количестве осадков. Кроме того, изменение концентраций биомаркеров в торфяной залежи позволяет провести лишь качественную оценку климатических и растительных изменений [78].

Разложение торфа затрудняет толкование его первоначального химического состава, что может привести к противоречащим гидрологическим интерпретациям. Для правильной интерпретации распределения n -алканов в торфе необходимо рассматривать комбинацию нескольких биомаркеров.

1.1.2 Полициклоароматические углеводороды

Существует несколько точек зрения на источники происхождения полициклоароматических углеводородов (ПАУ), обнаруживаемых в торфах. Первая гипотеза связана с тем, что ПАУ являются продуктами комплексных химических превращений нафтенных и олефиновых биологических предков в процессах диагенеза и катагенеза. Биологическое происхождение ПАУ возможно только в благоприятных условиях, при которых характерные части нафтенных структур сохраняются без изменений.

Изменение функциональных групп в биологических структурах обычно происходит путем декарбоксилирования или дегидратации, за которыми могут последовать циклизация и ароматизация [79]. В работах [80, 81] каротиноиды, терпеноиды и алкалоиды были рассмотрены в качестве возможных предшественников для формирования моно-, ди- и триароматических соединений. Основным источником алкилнафталинов было предложено считать наземные растения. Такие биологические соединения, как циклические сесквитерпеноиды, содержащиеся в смоле хвойных растений, являются потенциальными предшественниками алкилнафталинов, а 1,2,7 - триметилнафталины образуются из соединений, входящих в состав покрытосеменных растений, например из β -амирина [82]. При этом алкилзамещенные ароматические соединения содержатся в органическом веществе осадков в более высоких концентрациях по сравнению с их неалкилзамещенными аналогами [83]. На основании лабораторных экспериментов с геологическими образцами в работе [84] было предложено считать, что определенные изомеры три-, тетра- и пентаметилнафталинов, а также метилированные нафталины и фенантрены формируются в ходе геосинтетических процессов. Обилие определенных изомеров алкилзамещенных фенантронов в геологических пробах указывает на конкретные источники этих соединений – ретен и пимантрен, которые могли образоваться при ароматизации трициклических растительных смол [85] или при дегидрировании алкилированных дигидрофенантронов [86].

К геохимическим источникам природных ПАУ может быть отнесено естественное образование некоторых углеводородных структур в древних и современных отложениях. Хорошо известным путем образования ароматических углеводородов является высокотемпературное воздействие на органическое сырье (нефти, угли, торф, сланцы, растительный материал и т. д.). При высокой температуре образуются незамещенные ПАУ. При средних температурах (сжигание дерева и т. п.) помимо незамещенных ПАУ образуются их замещенные аналоги, в основном с короткими алкильными боковыми цепями. Что касается природных процессов, приводящих к образованию ПАУ, то они, с одной стороны, могут быть связаны с абиогенным синтезом (без участия биомассы) в зоне высоких (порядка 1000°C) и средних (порядка 400-500°C) температур, а с другой стороны – с относительно низкотемпературным преобразованием органических веществ при 100-150°C и ниже [87].

Следует также учитывать, что источники ПАУ могут быть антропогенными. Присутствие ПАУ в химическом составе растений может быть следствием их накопления из водных растворов [88, 89], воздуха [90] и почвы [90, 91]. Торфяные экосистемы очень чувствительны к изменениям окружающей среды, они хранят историю изменений,

которые произошли в течение последних нескольких тысяч лет. Образцы торфа из болот, расположенных вблизи населенных пунктов, железных и автодорог содержат больше соединений антропогенного происхождения по сравнению с торфами из болот, удаленных от населенных пунктов, дорог и окруженных лесами.

Влияние различных факторов на биodeградацию ПАУ были рассмотрено в нескольких исследованиях [92]. В толще осадочных пород биodeградация ПАУ начинается с соединений с меньшим числом ароматических колец: сначала разлагаться начинают производные бензола, затем нафталина, а затем фенантрена [93]. Среди алкилированных ПАУ в целом метилзамещенные изомеры разлагаются предпочтительнее по сравнению с диметил- и триметилзамещенными производными бензола, нафталина и фенантрена [94].

Изучение устойчивости конкретных соединений к биodeградации показало, что алкилбензолы начинают разлагаться одновременно с н-алканами, но сохраняются до полного истощения изопреноидов [95]. Незначительное изменение метил- и диметилнафталинов наблюдается при истощении содержания н-алканов. Тетраметилнафталины сохраняют устойчивость к биodeградации до полного разложения стеранов. Исследование биodeградации алкилфенантронов указывает на то, что разложение метилфенантронов начинается после полного исчезновения н-алканов.

1.1.3 Изопреноидные углеводороды

Изопреноидные углеводороды образуются при связывании от 2 до 10 разветвленных изопреновых звеньев, состоящих из 5 углеродных атомов. При циклизации изопреноидов различной длины может образоваться множество соединений, содержащих от 1 до 5 насыщенных колец – циклических терпеноидов. Классификация терпеноидов основана на количестве изо- C_5 остатков в молекуле, за единицу терпена принята молекула из двух изопреновых звеньев [96-98].

Терпены классифицируются следующим образом: монотерпены ($C_{10}=2 \cdot C_5$), содержащие 10 углеродных атомов, представляют собой легколетучие фракции эфирных масел; сесквитерпены ($C_{15}=3 \cdot C_5$) – тяжелолетучие фракции эфирных масел; дитерпены ($C_{20}=4 \cdot C_5$) – входят в состав ряда смол; тритерпены ($C_{30}=6 \cdot C_5$) – являются агликонами сапонинов; тетратерпены ($C_{40}=8 \cdot C_5$) – образуют разные пигменты каротиноидов.

Многие углеводороды взаимосвязаны и опосредованно участвуют в синтезе других биомолекул. Например, изопреноидный углеводород сквален является предшественником стеролов в большинстве организмов. Ненасыщенные изопреноиды являются частями хлорофилла и каротиноидов фотосинтезирующих пигментов.

Сесквитерпеноиды

Сесквитерпеноиды представляют собой самую обширную группу среди всех терпеноидов как по количеству соединений, обнаруженных в природных источниках (их несколько тысяч), так и по множеству структурных вариантов и разнообразию строения углеродного скелета (к настоящему моменту идентифицировано более 300 типов). Многие сесквитерпены, в том числе кадалены, обычно широко распространены в осадочных породах [99]. Основными источниками геологических сесквитерпеноидов являются наземные растения, эти соединения входят в состав смол и эфирных масел [89]. Наряду с углеводородами во всех тканях растений присутствуют также их кислородные производные.

Соединения серии дримана, повсеместно встречающиеся в породах всех возрастов, считаются продуктами распада бактериогепаноидов [100]. α -Аморфен содержится в некоторых хвойных растениях, α -мууролен – в растениях семейства сосновых, α -селинен – в пихтовых. В работе [101] было предложено использовать кадален в качестве индикатора грибков.

Другим важным классом диагностических растительных терпеноидов являются изомеры кадинена, образующиеся из природных полимеров, содержащихся в смоле покрытосеменных растений. В природных источниках наиболее часто встречается δ -кадинен – один из наиболее распространенных сесквитерпеноидов в мире растений (все изомеры кадинена содержатся в живицах хвойных, в цитрусовых, в сложноцветных, δ -кадинен еще и в насекомых).

Дитерпеноиды

Происхождение дитерпеноидов может быть связано с преобразованием абиетиновой кислоты, широко распространенной в смоле высших растений [102]. Растения, относящиеся к семейству сосновых, характеризуются высоким содержанием таких дитерпеноидов как абиетаны и пимараны. Полярные абиетаны представлены в основном дегидроабиетиновой кислотой и дегидроабиетолом [103]. В работе [101] было предложено использовать ароматизированное производное абиетана – ретен – в качестве индикатора наземных растений, в частности хвойных, поскольку он входит в состав смолы. Таким образом, дитерпеноиды можно считать биомаркерами древесного торфа.

Стероиды

Стероиды менее характерны для высших растений, чем тритерпеноиды [100]. Геостероиды, повсеместно встречающиеся в органическом веществе осадков, происходят от стеринов, которые входят в структуру клеточных стенок эукариотов [104]. Они контролируют проницаемость и жесткость клеточных мембран. Современные осадки характеризуются большим разнообразием стеролов с двойными связями и различными функциональными группами – гидроксигруппами, алкильными и другими заместителями.

Стераны состава C_{26} широко распространены в осадочных породах, хотя обычно их концентрации достаточно низкие. Норхолестаны состава C_{21} и C_{27} не имеют прямых биологических предшественников, вероятнее всего, они являются продуктами деградации стероидов с более высоким числом атомов углерода.

Биологические стероиды обычно содержат 27, 28 и 29 атомов углерода. Стерины C_{27} являются общими у животных и красных водорослей, C_{28} содержатся в микроводорослях (например, диатомовых) и грибах, в то время как стерины C_{29} в основном синтезируются наземными растениями [71]. β -Ситостерол, стигмастерол, кампестерол и брассикостерол содержатся во мхах и высших растениях [105]. α -Амирин и фриделин также были идентифицированы в листьях высших растений. C_{27} -Этилхолестан-3 β -ол, C_{27} -5 α (H)-холестан-3 β -ол и C_{28} -24-метил-5 α (H)-холеста-5,22-диен-3 β -ол типичны для водных организмов [106].

Моноароматические и триароматические стероиды образуются либо при диагенетических превращениях ненасыщенных и полиненасыщенных стероидов либо при дегидрировании стеранов в процессе катагенеза [107]. Присутствие в торфе соединений, имеющих растительное происхождение, в неизменном виде указывает на незрелость органического вещества [108].

Поскольку число атомов углерода часто сохраняется в процессе разложения органического материала, стероидные биомаркеры древних осадков являются потенциально хорошими реперами, позволяющими сделать определенные выводы об источниках формирования торфа, а также о диагенетических условиях (перестановках в структуре, изомеризации, ароматизации и т.д.) [109]. Хотя двойные связи и гетероатомные группы обычно теряются при разложении органического вещества, в зрелых осадочных породах возможно идентифицировать ископаемые стероиды с различными алкильными заместителями [48].

Суммарное содержание стеролов уменьшается с глубиной из-за высокой деградации функциональных компонентов. При деградации органического вещества из стеролов образуются станола.

Тритерпеноиды

Сквален – единственный ациклический тритерпен, являющийся основополагающим тритерпеном всего класса тритерпеноидов. Он присутствует во всех организмах, где были обнаружены тритерпеноиды, так как последние образуются из него по одной общей схеме, в основе которой лежит процесс эпоксидирования терминальной олефиновой связи сквалена, с последующей синхронной многоцентровой циклизацией сквален–оксида в условиях кислотного катализа. Результатом этого процесса являются полициклические конденсированные системы [96].

Большое число важнейших тритерпеноидов, обнаруженных в составе организмов, рассматривается в качестве прямых предшественников углеводов древних осадков и нефтей. Хотя для высших растений весьма характерны различные тритерпеноиды, в клетках бактерий и синезеленых водорослей в относительно высокой концентрации присутствуют лишь соединения ряда гопана. Другие тритерпеноиды встречаются только у высших растений [102].

Гопаны являются одними из важнейших реликтовых углеводов, они сохраняют и структуру, и пространственную конфигурацию своих биологических предшественников [110]. Углеводы ряда гопана являются биомаркерами бактерий. Их источником считается пентациклический четырехатомный спирт бактериотетрол (C_{35}), входящий в состав липидов клеточных мембран аэробных бактерий [48, 111]. Содержание этих соединений характеризует благоприятность условий для размножения микроорганизмов, т.е. уровень болотных вод (влажность климата), определяющий наличие кислорода в придонном слое. В папоротниках и мхах найдены такие структуры как гоп-17(21)-ены и гоп-22(29)-ены [112]. Основная проблема при определении конкретных предшественников гопанов заключается в огромном разнообразии организмов, потенциально способных к биосинтезу гопанов; из них лишь небольшое число было специально культивировано для скрининга. Гопаноиды, обнаруженные в большинстве природных объектов, нельзя однозначно отнести к какому-либо конкретному источнику без дополнительной информации.

К тритерпеноидам растительного происхождения относятся производные олеанана, лупана, и тараксастана. Производные олеан-12-ена – урсены и тараксерон широко распространены в различных растениях, 14-ен производные олеана присутствуют в растениях, произрастающих в условиях жаркого климата. Появление в отложениях олеанана и увеличение его концентрации в кайнозойскую эру связано с появлением

цветковых растений [113]. Фриеделин является типичным биомаркером для лесной болотной растительности [106].

Другими потенциальными биомаркерами могут быть производные тритерпеноидов тараксерола и тараксерона. Исследование хода разложения тритерпеноидов показывают, что вероятнее всего эти соединения трансформируются в более термически устойчивые олеанан и его изомеры. β -Амирин и олеаноновая кислота являются достаточно распространенными и легко идентифицируются во многих современных торфообразующих растениях, поэтому они не так полезны для определения источников формирования торфа. Однако в недостаточно зрелых торфах могут присутствовать более специфические биомаркеры – тараксерол и тараксер-14-ен [58].

После опадания растений, растительные тритерпеноиды довольно быстро превращаются в терпеноидные углеводороды с деградацией А-кольца и/или ароматизацией скелетов за счет микробного окисления [61, 108].

Исследование состава биомаркеров позволяет проследить направленность эволюции органического вещества при переходе из био- в геосферу и его последующей трансформации в толще горных пород. Сведения об индивидуальном составе битуминозных компонентов торфа могут помочь в выявлении особенностей диагенетического этапа в изменении ОВ преимущественно наземного генезиса. Это, в свою очередь, будет способствовать разработке новых химических параметров для генетической классификации ископаемого ОВ и уточнению палеогеографических реконструкций по составу биомаркеров, проводимых для диагностики нефтематеринских отложений при поиске месторождений нефти.

1.2 Современное состояние изученности состава биомаркеров торфяных залежей в мире и в Западной Сибири

Данные об индивидуальном составе отдельных классов биомаркеров в битуминозных компонентах торфа ряда месторождений Китая, Испании, Тибета приведенные в [114-118], а также Западной Сибири [1-45] продемонстрировали значительные различия в их химическом составе. Было показано, что совокупность таких факторов как источник ОВ, условия его накопления и степень разложения оказывают существенное влияние на химический состав торфа [11, 24]. Однако наложение различных факторов (состав исходной биомассы, условия накопления торфа и степень его разложения) не позволило выявить влияние каждого из них на направленность трансформации ОВ в тех или иных обстановках.

Химический состав болотных растений и торфов Западной Сибири в настоящее время изучен слабо. В работе [11] представлены данные об элементном составе и содержании основных групп органических веществ в фускум-торфе и сфагновом мочажинном торфе с низкой степенью разложения, отобранных на южнотаежных верховых болотах Западной Сибири. Были идентифицированы следующие классы соединений: н-алканы, терпеноиды, токоферолы, карбоновые кислоты, кетоны, би- и трициклические ароматические углеводороды.

Работа [13] посвящена сравнительному исследованию различных торфов болота Тёмное. Были идентифицированы различные биологически-активные вещества: фенольные соединения, битумы, гуминовые вещества, гуминовые кислоты, фульвокислоты и др.

В работе [4] проводилось моделирование начальной стадии процесса торфообразования. Определяли содержание липидов, водорастворимых компонентов, легкогидролизуемых компонентов, лигнина в осоке, пушице, *S. fuscum* и *S. magellanicum*.

Данные по составу сесквитерпеноидов в болотных растениях и торфах в литературе практически отсутствуют, однако наше исследование показало, что эти соединения могут быть успешно использованы в качестве биомаркеров.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Западно-Сибирская равнина — одна из самых больших аккумулятивных низменных равнин земного шара. Равнинный рельеф Западной Сибири способствует ярко выраженной зональности в распределении почв и растительного покрова. В пределах страны располагаются постепенно сменяющие одна другую тундровая, лесотундровая, лесоболотная, лесостепная и степная зоны.

Мезозойские свиты Западной Сибири представлены морскими и континентальными песчано-глинистыми отложениями. Общая мощность их в некоторых районах достигает 2500-4000 м. Чередование морских и континентальных фаций указывает на тектоническую подвижность территории и неоднократные смены условий и режима осадконакопления на опустившейся в начале мезозоя Западно-Сибирской плите.

Палеогеновые отложения преимущественно морские и состоят из серых глин, аргиллитов, глауконитовых песчаников, опок и диатомитов. Значительные изменения условий накопления осадочных отложений произошли в неогене. Свиты пород неогенового возраста, выходящие на поверхность главным образом в южной половине равнины, состоят исключительно из континентальных озерно-речных отложений. Они формировались в условиях малорасчлененной равнины, покрытой сначала богатой субтропической растительностью, а позднее — широколиственными листопадными лесами из представителей тургайской флоры (бук, орех, граб, лапина и т. д.).

Особенно большое влияние на формирование ландшафтов Западной Сибири оказали события четвертичного периода. В течение этого времени территория страны испытывала неоднократные опускания и по-прежнему была областью преимущественно аккумуляции рыхлых аллювиальных, озерных, а на севере — морских и ледниковых отложений. Мощность четвертичного покрова достигает в северных и центральных районах 200-250 м. Однако на юге она заметно уменьшается (местами до 5-10 м), и в современном рельефе отчетливо выражены воздействия дифференцированных неотектонических движений, в результате которых возникли валообразные поднятия, нередко совпадающие с положительными структурами мезозойского чехла осадочных отложений [119].

Основная часть Томской области подстилается глинистыми сланцами, представленными черными и темно-серыми глинистыми углисто-глинистыми филлитами, алевроитами и прослойками песчаников и глинистых известняков. В западной части Томской области широко развиты терригенно-карбонатная и карбонатная толщи [120].

Торфяные месторождения Западно-Сибирской равнины чрезвычайно разнообразны по условиям образования и развития, качественно-количественным показателям залежи и другим факторам, в изменении которых прослеживается довольно четкая закономерность, тесно связанная с природной зональностью [121].

Начало и развитие болотообразования на Западно-Сибирской равнине относятся к голоцену. Процесс заболачивания начался 10-12 тыс. лет назад [122]. Начало торфообразования совпало со сменой лесотундры елово-лиственничными лесами, соответствующими современному северотаежному ландшафту. В эту фазу голоцена, длившуюся около 3000 лет, на рассматриваемой территории господствовал климат северной тайги. Затем наалась третья фаза, продолжавшаяся около 2500 лет, в течение которой в составе лесов абсолютно господствовала береза.

Данных о строении деятельного слоя торфяных залежей Западной Сибири очень мало. Практически совсем не изучен деятельный слой болот зоны многолетней мерзлоты. Средняя толщина деятельного слоя торфяной залежи болот в зоне многолетней мерзлоты составляет 32-49 см. В болотных микроландшафтах эта величина составляет примерно 20 см для моховых и мохово-травяных групп, 50 см для мохово-лесных и травяных групп. Таким образом, толщина деятельного слоя в различных микроландшафтах значительно различается [123].

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны основные представители растений-торфообразователей рьяма болота Тёмное: *Scheuchzeria palustris* (Шейхцерия болотная), *Carex globularis* (Осока шаровидная), *Eriophorum vaginatum* (Пушица влагалищная), *Equisetum palustre* (Хвощ болотный), сфагновые мхи (*Sphagnum magellanicum* (Сфагнум магелланский) и *Sphagnum fuscum* (Сфагнум фускум)), древесина хвойных пород с болота Кирек – преимущественно *Pinus sylvestris* (Сосна обыкновенная), зеленые мхи семейства Аулакомниевых – *Aulacomnium palustre* (Аулакомний болотный) с Алтая (болото Ештыкёль) и семейства Амблистегиевых – *Warnstorfia fluitans* (Варнсторфия плавающая), *Calliergon giganteum* (Каллиергон гигантский) с болота Средне-Васюганское, водные и прибрежные растения таежного озера Кирек – *Chara fragilis* (Хара ломкая), *Potamogeton perfoliatus* (Рдест пронзеннолистный) и *Typha latifolia* (Рогоз широколистный).

Кроме того, были исследованы верховые торфа рьяма болота Тёмное, болота Средне-Васюганское, болота вблизи пос. Пангоды, низинные осоковые и древесно-травяные торфа болота Кирек, древесно-травяные торфа согры болота Тёмное, низинный

торф болота Тёмное после проведения эксперимента по стимулированному микробному окислению, а также биомасса аборигенных бактерий низинного торфа болота Тёмное.

Местоположение исследованных болот представлено на карте на рисунке 2.1.

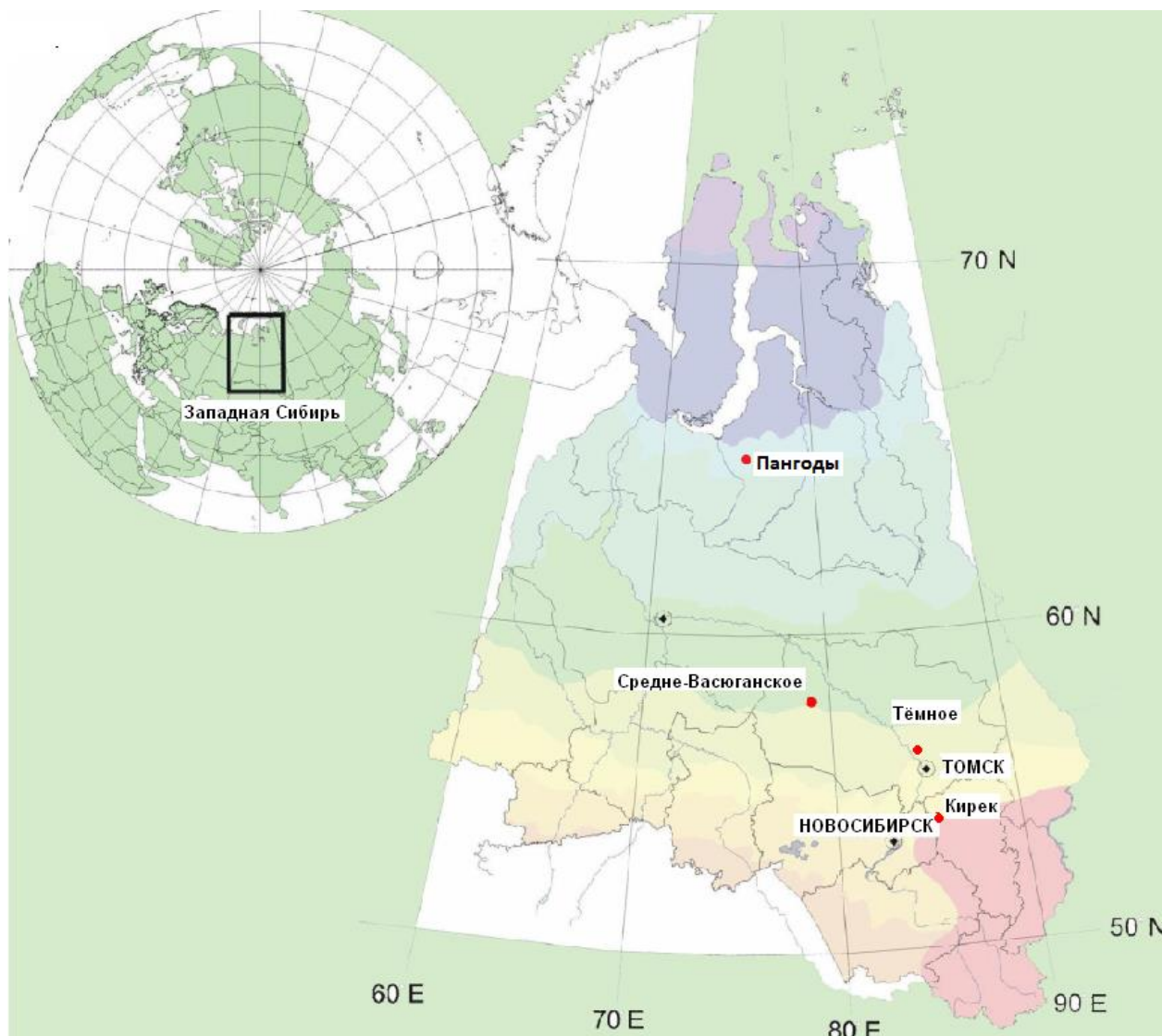


Рисунок 2.1. Площади отбора торфа

Болото Кирек находится в Обь-Томском междуречье (южная тайга, среднегодовая температура $+1^{\circ}\text{C}$), на надпойменной песчаной террасе р. Обь, занимает юго-восточный берег озера Кирек. Обь-Томское междуречье – плоская, слабо расчлененная поверхность, ограничена на востоке р. Томью, на западе – Обью, на юге – левым притоком Томи р. Большая Черная. На низких террасах Оби болота на протяжении почти всего голоцена оставались в евтрофной фазе [121]. Террасовый комплекс Оби и Томи представлен фрагментами первой и второй надпойменных террас, сложенных разнообразными, но преимущественно тяжелого гранулометрического состава породами. В почвенном покрове дренированных местообитаний первой террасы преобладают дерново-глеевые,

реже светло-серые глееватые почвы. Вторые террасы сложены породами более легкого гранулометрического состава, более дренированы. Леса здесь сосново-березовые крупнотравные, под которыми формируются светло-серые и серые лесные почвы.

Леса первой надпойменной террасы смешанные, заболоченные, сосново-кедрово-елово-березовые с примесью лиственницы. К первой надпойменной террасе приурочены наиболее крупные массивы болот. Местами болотные системы выходят за пределы первой террасы и перекрывают часть второй. Мощность торфяной залежи достигает 7–8 м, возраст составляет более 5,5 тыс. лет. Высокая заболоченность связана с подтоплением террасы паводковыми водами, затоплением поверхностными в период весеннего снеготаяния и выклиниванием грунтовых вод из подошвы второй террасы [124].

Растительность представлена эвтрофным сосново-кедрово-елово-березовым болотно-травно-вейниково-кочкарно-осоковым фитоценозом. Торфяные залежи низинного типа. Лесная залежь сложена в основном древесным торфом с прослойками древесно-травяного торфа и имеет озерный генезис. В древесном торфе основной части залежи преобладают остатки хвойных пород, примесь образуют кочкарные (*C. cespitosa*, *C. appropinquata*) и корневищные (*C. lasiocarpa*) осоки. Нижние слои залежи образованы остатками березы, осок и вахты, с примесью рогоза, хвоща, гипновых мхов. Осоковая сплавина сложена остатками осоки дернистой, в приповерхностном слое – осоки придатконосой.

Торф средней степени разложения ($R_{\text{ср}}$ 32%) и нормальной зольности ($A_{\text{ср}}$ 12,7%), $pH=6.9-7.8$. Торфяная залежь сформировалась на слое высокозольного карбонатного сапропеля, подтапливалась и периодически затапливалась водами озера. Питание болота происходит преимущественно за счет карбонатных вод озера. Озеро слабопроточное, водообмен замедленный. Озеро находится на начальной стадии дистрофии: по берегам сформировались сплавины, растительности значительно продвинулась вглубь озера. Заболачивание водоема происходит способом зарастания [125]. Воды озера слабощелочные (pH 8,9) гидрокарбонатного класса, группы кальция [126]. Отмечается повышенное содержание железа (0–10,43 мг/л, в среднем около 2,0 мг/л), марганца (до 4,0 мг/л) и низкое содержание фтора.

В настоящее время поверхность дна оз. Кирек на прибрежных участках покрыта ковром водной растительности (макрофитами), которые исчезают на глубинах в 5–7 м, где накапливается планктоногенный детрит. На прибрежных участках за счет разложения биомассы макрофитов формировался высокоизвестковистый сапропель. Он характеризуется высокими содержаниями Ca, Sr и Ba, $Ca/Fe=150$. Минеральное дно озера представлено среднезернистыми песками [125].

Болото Тёмное расположено в Обь-Чулымском междуречье (южная тайга, среднегодовая температура $+0.6^{\circ}\text{C}$), на II надпойменной песчаной террасе р. Томи, частично на I пойме.

Болото подстилается песками и суглинками [18]. Слабопроницаемые суглинки являются водоупором для болотных вод, которые являются ультрапресными с pH от 3,5 до 6,7 [33].

Верховой участок болота расположен в 70 м на северо-северо-запад от озера Мурашка и является облесенным моховым болотом – рямом с олиготрофным сосново-кустарничково-сфагновым фитоценозом. Микрорельеф волнистый. Залежь верхового торфа имеет озерный генезис. На первых этапах ее формирование происходило за счет как произрастающих в озере водных и прибрежноводных растений, так и переотложения торфов суходольных залежей бортов озера в условиях сравнительно неглубокого и обогащенного кислородом водоема, о чем свидетельствует высокая степень разложения сапропелевидных торфов этой залежи. Суходольный генезис залежи и резко переменный режим увлажнения на ранних стадиях обусловили отложение хорошо разложившихся высокозольных торфов. Повышенная зольность при невысоких pH указывает на привнос минеральных компонентов делювиальными водами с незаболоченных и окружающих озеро суходолов. В последующем значительное влияние на водный режим и, как следствие, свойства торфов оказывали регрессии и трансгрессии озера Мурашка. В периоды регрессий торфа подвергались вторичному разложению и пожарам по причине обсыхания поверхности болота и возрастания толщины аэрируемого деятельного слоя торфа. Подтопление же участка при трансгрессии озера способствовало отложению менее разложившихся торфов [18].

Скважина глубиной 6.5 м, из которой получены образцы верхового торфа, представлена в нижней части гипново-вахтовыми и рогозово-гипново-хвощевыми торфами, выше они сменяются шейхцериевыми, затем пушицево-сфагновыми и в верхней части – сфагновыми торфами. Глубина залегания болотных вод на повышенных участках достигает 0,3 м, на пониженных – болотные воды заливают пространства между кочками или образуют мелкие озёрки площадью до первых десятков м^2 . По химическому составу воды данной территории гидрокарбонатные магниевые-кальциевые, реже хлоридные либо хлоридно-гидрокарбонатные магниевые-кальциевые либо кальциевые-магниевые, по жесткости очень мягкие [126]. Степень разложения торфов составляет от 25 до 85%, зольность — от 3 до 24%.

Низинная часть болота Тёмное представляет собой содру – заболоченную низину с резко дифференцированным микрорельефом, с эвтрофным сосново-березовым вейниково-

кочкарно-осоковым фитоценозом. Микрорельеф формируют приствольные повышения, иногда покрытые пятнами гипновых и сфагновых мхов, вейниковые и осоковые кочки высотой и сильнообводненные межствольные понижения глубиной. Этот участок болота имеет суходольное происхождение, связанное с заболачиванием неглубоких плоских понижений за счет подъема богатых минеральными веществами грунтовых вод. Современная растительность обследованных окраинных участков болота Тёмное преимущественно лиственная (березовые и ивовые вейниково-осоковые фитоценозы). Торф на этом участке накапливался в кислой (рН 4,5–5,1) среде. Торфяные залежи низинные лесо-топяные и лесные, сложены древесно-травяным и древесным торфом средней степени разложения (25–40%) и повышенной зольности (21–43%). В поверхностных слоях торфа преобладают древесные остатки березы и ивы, в более глубоких слоях – хвойных пород.

Болото Средне-Васюганское расположено на I левобережной надпойменной песчаной террасе р. Васюган, в 2 км на север от п. Средний Васюган (средняя тайга, среднегодовая температура -1.7°C). Площадь болота составляет 9619 м².

В южной части на Васюганской равнине широко распространены карбонатные слабоводопроницаемые глины. Для подзолистых и дерново-подзолистых почв Васюганской равнины характерно плитчатое сложение нижней части профиля, для почв Васюганской равнины характерна контрастность кислотно-щелочных условий, что связано их формированием на высококовскипающих почвообразующих породах [127].

Из древесных пород доминируют кедр, ель, развиты сосновые боры и вторичные мелколиственные леса. В надпочвенном покрове характерны зеленые мхи, а также брусника, черника, таёжное мелкотравье: лесной хвощ, майник двулистный, грушанка, линнея, плауны. Заболоченные леса к центральным частям междуречий обычно переходят в болота. По окраинам болот развиты рямы, а в центральных частях болота сильно обводнены и безлесны [128].

Степень разложения торфа колеблется от 10 до 40%, зольность — от 3.2 до 15.4%. Болото сформировалось путем заболачивания леса. Торфяная залежь верхового типа мощностью 4 м расположена в типичном низком ряме и образована сфагновыми и пушицево-сфагновыми торфами.

Болотные воды значительной части Васюганья в основной своей массе кислые или слабокислые, реже околонеутральные, по величине общей минерализации ультра- и умеренно пресные, отличаются повышенным содержанием органических веществ [129].

Болото у пос. Пангоды расположено в пределах водораздела рек Надым и Ныда (лесотундра, среднегодовая температура -7.4°C). Ямало-ненецкий автономный округ

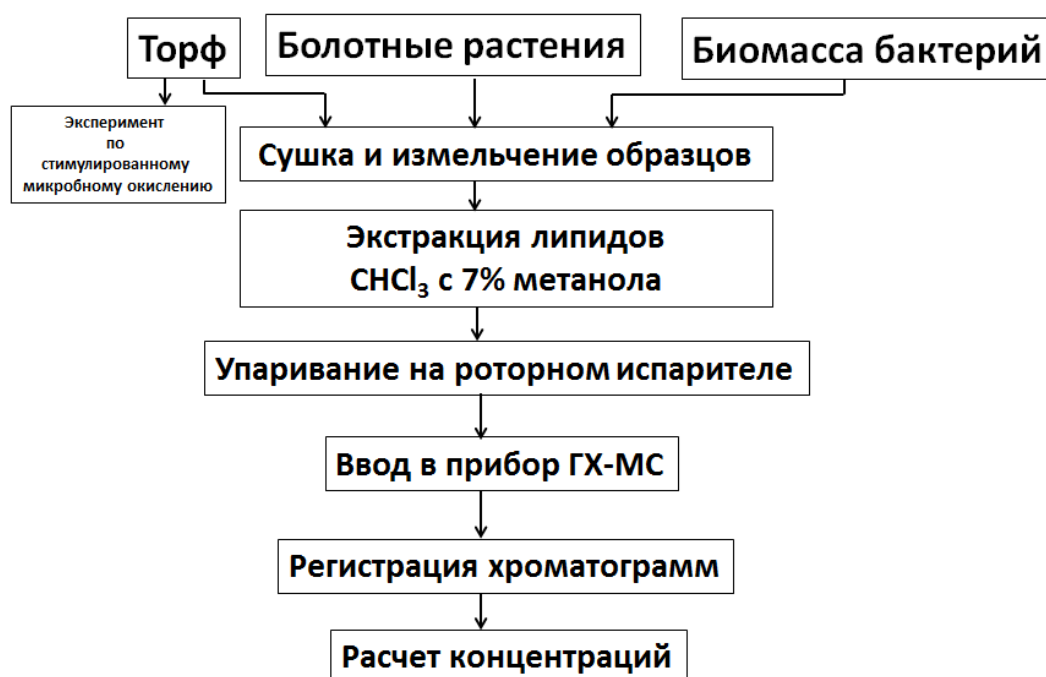
слагается такими осадочными породами как мягкопластичные и слабобдистые суглинки, мелкозернистые песчаники. В районе реки Ныда осадочные отложения перекрыты мощной толщей морских глин [130]. В геологическом строении территории участвуют аллювиальные отложения поймы, подстилающиеся песками с пропластками алевроитов, суглинков и супесей [131].

Ключевой участок верхового болота включает две экосистемы – плоские мерзлые бугры и талые мочажины. Глубина талого слоя на буграх в летнее время колеблется от 30 до 50 см ниже поверхности мхов и лишайников. Торфяной слой, начинающийся от отмерших частей мхов и лишайников обладает плотным сложением и высокой степенью разложения. Мочажины за вегетационный период оттаивают на глубину более 1 м. Уровень залегания болотных вод варьирует от 0 до 15 см ниже поверхности мохового покрова. Растительность представлена на буграх кустарничково-лишайниковыми и кустарничково-моховыми сообществами [132].

Методы исследования

Групповой и индивидуальный состав торфов определяли методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы "Thermo Scientific" (Германия). Непосредственно перед анализом все образцы были высушены и измельчены. Отдельные части растений (стебли, корни и листья) были объединены, а для *T. latifolia* корни и листья анализировали отдельно.

Схема исследования



Липиды были сконцентрированы путем экстракции 7% раствором метанола в хлороформе при 60°C. Режим работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка фирмы “Thermo Scientific” с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщина фазы 0.25 мкм, неподвижная фаза – TR-5MS; газ-носитель – гелий, температура испарителя 250°C, температура интерфейса 250°C; программа нагрева термостата хроматографа: $t_{\text{нач}}=80^\circ\text{C}$, изотерма в течение 2 минут, затем нагрев со скоростью 4 град/мин. до $t_{\text{макс}}=300^\circ\text{C}$. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250°C; диапазон регистрируемых масс – 50-500 а.е.м.; длительность развертки спектра – 1 сек.

Индивидуальные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам, для этого использовали спектро-структурные корреляции программы X-Calibur 10, имеющиеся в литературе, а также компьютерную библиотеку масс-спектров NIST, насчитывающую более 163 тыс. наименований. Содержание отдельных структур определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта (дейтероацетонафтена $\text{C}_{12}\text{D}_{10}$) и поправочных коэффициентов, определенных для каждого класса соединений.

Для исключения погрешностей, связанных с тем, что различные образцы торфа и растений анализировали в разное время на разных колонках, большинство концентраций были пересчитаны в относительные единицы. Исключение составили низинный торф болота Тёмное до и после эксперимента по стимулированному микробному окислению и биомасса бактерий. Концентрации органических соединений для этих образцов приведены в абсолютных концентрациях для количественной оценки степени протекания биodeградации.

Ботанический состав и степень разложения торфов были определены к.б.н. Ю.И. Прейс микроскопическим методом и методом центрифугирования соответственно. Определение ботанического состава имеет определенную погрешность, связанную с тем, что при проведении анализа оператор случайным образом выбирает кусочек торфа, а ботанический состав очень неоднороден.

Эксперимент по стимулированному микробному окислению был проведен к.б.н. Л.И. Сваровской на низинном торфе болота Тёмное. Для моделирования процессов биодеструкции навеску торфа (48 г) помещали в колбу, содержащую 1 дм³ минеральной среды Раймонда с pH 7.0-7.2. Состав среды, г/дм³: Na_2CO_3 – 0.1, MgSO_4 – 0.2, $\text{MnSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ – 0.02, KH_2PO_4 (I замещ.) – 0.5, Na_2HPO_4 (II замещ.) – 0.7, $\text{CaCl}_2 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ – 0.01, NH_4Cl

– 2.0, NaCl – 2.0, вода – 1дм³. Для стимуляции процесса дополнительно вводили микробную взвесь в объеме 7.5 см³, предварительно выделенную из пробы исследуемого торфа. Для этого 1 г исходного торфа смешивали с 9 мл физ. раствора с добавлением ПАВ для отделения микроорганизмов от частичек торфа. После отстаивания раствор с бактериями высеивали на питательной агаровой среде. Численность микрофлоры при этом увеличилась на три порядка.

Биодеструкция проходила при постоянной температуре 20-23°C и перемешивании на магнитной мешалке при 250 об/мин в течение 150 суток. В конце эксперимента остаточный торф отделяли от культуральной среды центрифугированием, высушивали до постоянного веса и экстрагировали липиды хлороформом с добавлением 7% метанола.

ГЛАВА 3. ГРУППОВОЙ И ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИПИДОВ БОЛОТНЫХ РАСТЕНИЙ- ТОРФООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Основные торфообразующие растения характеризуются различным суммарным содержанием липидов (от 1.3 до 7% от массы торфа) с максимальным содержанием в травянистых разностях, а из них – в *Sch. palustris*.

В составе липидов болотных растений были идентифицированы следующие группы соединений: н-алканы, полициклоароматические углеводороды (ПАУ), сескви-, ди- и тритерпеноиды, стероиды, а также токоферолы (табл. 3.1).

Среди идентифицированных групп соединений в большинстве болотных растений, за исключением *P.sylvestris*, существенно преобладают н-алканы (табл. 3.1). В *P.sylvestris* доминируют циклические изопреноиды с преобладанием стероидных структур и тритерпеноидов (на долю н-алканов приходится только 11%). Преобладанием тритерпеноидов в составе циклических изопреноидных структур характеризуется *S. fuscum*, сесквитерпенов – *C. globularis*, *P. perfoliatus* и листья *T. latifolia*, в остальных растениях доминируют стероиды (табл. 3.1).

Таблица 3.1 Содержание идентифицированных классов органических соединений в растениях болот, % отн.

	н-Алканы	Сквален	Токоферолы	ПАУ	Сесквитерпены	Дитерпеноиды	Стероиды	Пентациклические терпеноиды	Сумма циклических изопреноидов	Соотношение стероидов C ₂₇ : C ₂₈ : C ₂₉ , % отн.
<i>Sphagnum magellanicum</i>	55.1	0	31.0	0.3	4.0	0.2	8.8	0.4	13.5	0.2:33:67
<i>Sphagnum fuscum</i>	60.5	0.9	0.1	0.05	5.3	3.2	8.7	21.4	38.5	1:12:87
<i>Warnstorfia fluitans</i>	59.7	2.6	22.0	0.2	0	2.8	11.5	1.2	15.5	2:41:57
<i>Calliergon giganteum</i>	60.4	1.0	12.2	0.6	0	6.9	15.9	3.0	25.8	5:34:61
<i>Aulacomnium palustre</i>	45.1	3.5	28.5	0.4	0	4.8	11.4	6.3	22.5	2:40:58
<i>Scheuchzeria palustris</i>	91.9	0	0.2	0.1	0.4	0.04	7.1	0.3	7.8	0.1:28:72
<i>Pinus sylvestris</i>	11.1	0.5	0.9	0.0	10.6	18.6	29.4	28.9	87.5	0.3:0.9:99
<i>Equisetum palustre</i>	46.0	2.2	12.0	0.1	0.9	0.3	37.5	0.9	39.7	0:44:56
<i>Carex globularis</i>	48.2	0	0.8	0.4	26.6	2.3	14.3	7.4	50.6	0.1:11:89
<i>Eriophorum</i>	88.9	0	0.4	0.3	1.4	0.1	7.6	1.2	10.4	1:12:87

<i>vaginatum</i>										
<i>Chara fragilis</i>	61.6	0	17.6	2.4	4.4	0.9	13.2	0	18.5	5:1:94
<i>Typha latifolia</i> (листья)	87.4	0	3.7	0.8	5.0	1.4	1.2	0.5	8.1	9:4:86
<i>Typha latifolia</i> (корни)	87.6	0.1	4.2	1.0	1.4	0.01	5.7	0	7.1	2:8:90
<i>Potamogeton</i> <i>perfoliatus</i>	90.8	0	0.8	0.2	3.4	0.9	3.0	0.8	8.1	1:6:93

Самое высокое содержание сквалена было зафиксировано в *W. fluitans* (1.29 мкг/г), его концентрация также высока в других листостебельных мхах и в *E. palustre*. В *P. sylvestris*, *S. fuscum* и корнях *T. latifolia* сквален был обнаружен в следовых количествах, а в листьях *T. latifolia*, *P. perfoliatus*, *Ch. fragilis* и *S. magellanicum* сквален отсутствует.

Содержание токоферолов достигает максимальных значений (до 10.88 мкг/г) в *W. fluitans* и *A. palustre*. В составе токоферолов во всех растениях доминирует α -форма, δ -форма присутствует в следовых количествах, ее содержание максимально в *S. fuscum*. Доля β - и γ -токоферолов повышена в *E. palustre* и *S. fuscum*, ацетата α -токоферола – в *E. palustre* и во всех зеленых мхах.

н-Алканы

Исследованные болотные растения характеризуются различным содержанием индивидуальных н-алканов. Среди н-алканов листьев *T. latifolia* и *Ch. fragilis* преобладает гомолог C_{17} , в *Ch. fragilis* дополнительный максимум приходится на C_{29} . В *S. magellanicum* преобладает гомолог C_{23} , а в *S. fuscum* – C_{25} , что согласуется с литературными данными [74]. В *Sch. palustris*, *P. sylvestris* и зеленых мхах доминирует гомолог C_{27} . В *W. fluitans* повышено содержание гомолога C_{29} , а в *C. giganteum* и *A. palustre* – C_{29} и C_{16} . *C. globularis* содержит близкие концентрации н-алканов с нечётным числом атомов углерода в молекулах в области C_{21} - C_{31} с преобладанием гомолога C_{29} , C_{29} преобладает также в *E. palustre* и корнях *T. latifolia*. Таким образом, корни *T. latifolia* характеризуются большей длиной углеродной цепочки н-алканов по сравнению с листьями, что согласуется с литературными данными [133]. *P. perfoliatus*, а также *E. vaginatum* отличаются доминированием в составе н-алканов гомолога C_{31} . Эти особенности молекулярно-массового распределения н-алканов позволяют в первом приближении идентифицировать основной источник органического вещества торфа (рис 3.1).

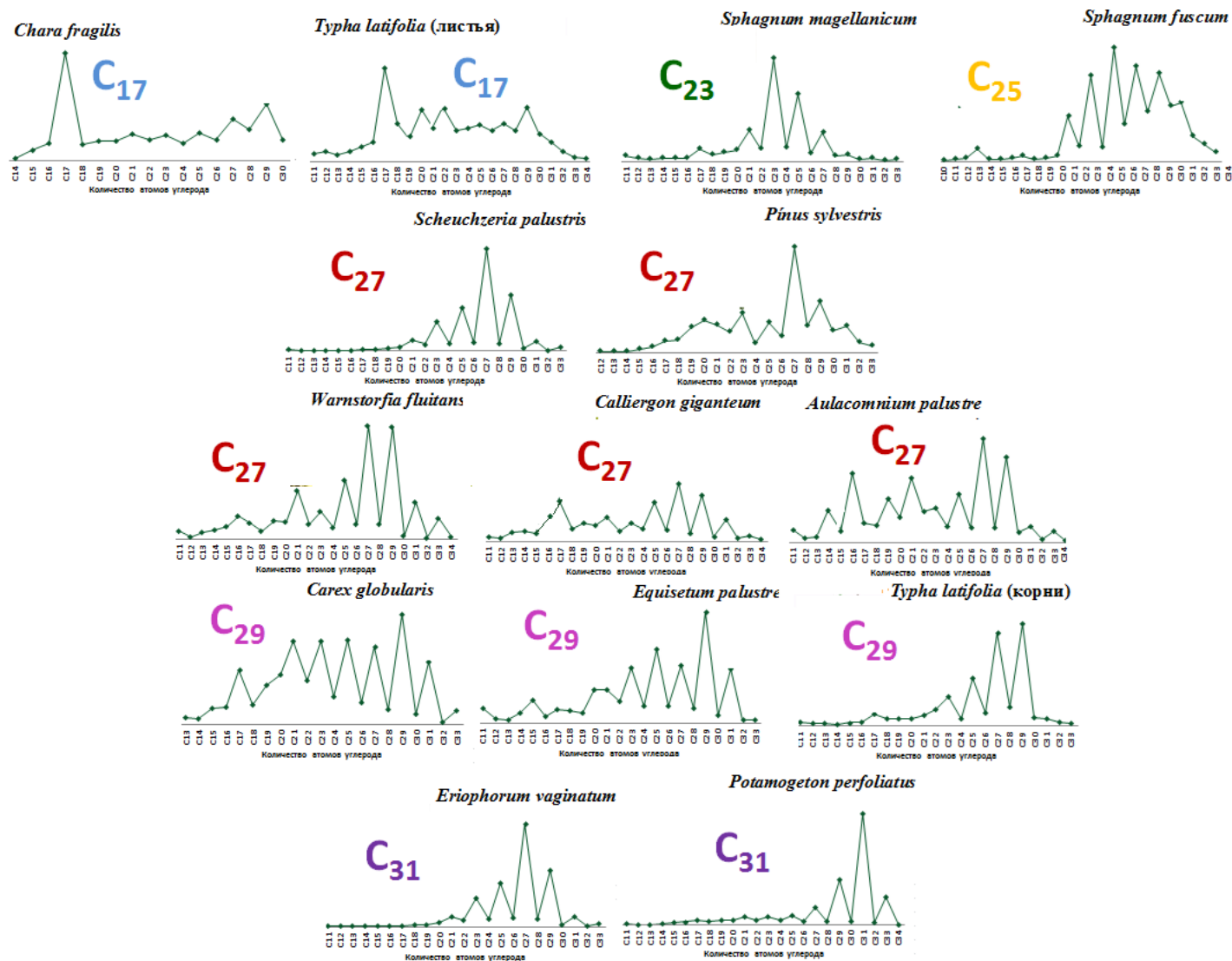


Рисунок 3.1. Молекулярно-массовые распределения н-алканов в болотных растениях

На основании концентраций индивидуальных н-алканов были рассчитаны индексы ACL, CPI, Paq и соотношение концентраций н-алканов C_{23}/C_{25} и C_{23}/C_{29} , представленные в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Индексы CPI, ACL, Paq, C_{23}/C_{25} и C_{23}/C_{29} для растений

Растение	Paq	C_{23}/C_{25}	C_{23}/C_{29}	CPI	ACL
<i>Sphagnum magellanicum</i>	0.95	1.54	16.20	5.05	24.57
<i>Sphagnum fuscum</i>	0.58	0.75	0.97	2.62	26.88
<i>Warnstorfia fluitans</i>	0.37	0.46	0.24	5.73	27.72
<i>Calliergon giganteum</i>	0.46	0.47	0.40	3.68	27.32
<i>Aulacomnium palustre</i>	0.45	0.71	0.40	3.47	27.23
<i>Scheuchzeria palustris</i>	0.52	0.66	0.51	7.39	26.87
<i>Pinus sylvestris</i>	0.47	1.34	0.78	2.41	27.12
<i>Equisetum palustre</i>	0.44	0.75	0.50	4.01	27.25
<i>Carex globularis</i>	0.49	0.98	0.76	3.42	27.12
<i>Eriophorum vaginatum</i>	0.31	0.67	0.56	6.61	28.70
<i>Chara fragilis</i>	0.48	0.90	0.43	1.46	26.73
<i>Typha latifolia</i> (листья)	0.48	0.86	0.58	0.95	27.08
<i>Typha latifolia</i> (корни)	0.41	0.61	0.28	4.27	27.13
<i>Potamogeton perfoliatus</i>	0.10	0.96	0.18	9.39	29.97

Для *S. magellanicum*, развивающегося преимущественно во влажных условиях, характерны самые высокие значения индекса влажности и C_{23}/C_{25} , что свидетельствует об эффективности использования этих показателей для оценки уровня влажности в процессе торфообразования. Самыми высокими значениями коэффициентов ACL отличаются *P. perfoliatus* и *E. vaginatum*, среди н-алканов в этих растениях преобладает гомолог с самой длинной углеродной цепочкой среди исследованных растений – C_{31} . Максимальные значения CPI наблюдаются для *P. perfoliatus* и *Sch. palustris*, а минимальные – для листьев *T. latifolia*.

Значения индекса н- $C_{23}/$ н- C_{25} в образце *A. palustre* значительно выше, чем в других исследованных зеленых мхах. Образец мха *A. palustre* отобран у основания мерзлого бугра, на оттаявшем, сухом слое гиттии. В летний период основание бугра является талым и хорошо прогревается, поэтому *A. palustre* можно рассматривать как индикатор влажных и очень влажных почв.

Наименьшая средняя длина углеродной цепочки н-алканов среди исследованных зеленых мхов была зафиксирована в *A. palustre*, предпочитающем холодные климатические условия, что согласуется с литературными данными [75]. В то же время, несмотря на то, что исследованный мох *W. fluitans* произрастал над слоем вечной мерзлоты, т.е. в более холодных условиях по сравнению с остальными, он характеризуется наибольшей величиной ACL. Таким образом, индекс ACL следует с

осторожностью использовать для оценки палеотемпературы формирования торфов, в составе которых присутствуют изученные разновидности мхов.

Аналогично, индекс влажности Раq не адекватно отражает условия обитания исследованных разновидностей зеленых мхов. Минимальное значение Раq зафиксировано в *W. fluitans*, отобранном с сильно обводненного участка топи. Таким образом, видимо генетический код отдельных видов мхов играет более существенную роль в образовании в них набора н-алканов по сравнению с современными условиями их произрастания.

Полициклоароматические углеводороды

Присутствие ПАУ в болотных растениях может быть обусловлено абсорбцией ими техногенных загрязнений из воздуха, воды и почвы.

Среди полициклоароматических углеводородов в исследованных болотных растениях были идентифицированы би- и трициклические. Бициклические ароматические углеводороды представлены метил-, диметил-, триметил- и тетраметилзамещенными производными нафталина, трициклические – фенантrenom, его метил- и диметилзамещенными. Относительные концентрации ПАУ в болотных растениях приведены в таблице 1 Приложения 2.

В составе ПАУ всех исследованных растений преобладают трициклические фенантрен и его алкилпроизводные. Содержание алкилпроизводных нафталина повышено в *S. fuscum*, *C. giganteum*, *Sch. palustris* и *C. globularis*.

Сесквитерпеноиды

В исследованных болотных растениях был идентифицированы частично ненасыщенные и ароматизированные сесквитерпеноиды. Их концентрации в болотных растениях приведены в таблице 2 Приложения 1.

Наиболее распространенными сесквитерпенами в большинстве растений являются изомеры кадинена. В *S. fuscum* и *P. perfoliatus* в близкой концентрации с кадиненами присутствует β-калакорен. Доминирующим сесквитерпеном *E. vaginatum* является каламенен, в *S. magellanicum* в равных соотношениях обнаружены α-аморфен и β-селинен. В зеленых мхах сесквитерпены представлены только 1,1,4α-триметил-5,6-диметилендекагидронафталином (в *W. fluitans* и *C. giganteum*) и эремофиленом – в *A. palustre*. В *P. sylvestris* были также обнаружены α-сантален и бергамотены, являющиеся преобладающими.

В *C. globularis*, сфагновых мхах, *P. perfoliatus* и листьях *T. latifolia* в следовых количествах было обнаружено трициклическое соединение состава C₁₇ – амбреинолид.

Дитерпеноиды

В составе дитерпеноидов исследованных болотных растений были идентифицированы производные абиединовой кислоты и маноилоксид. Концентрации дитерпеноидов в болотных растениях представлены в таблице 3 Приложения 2.

Среди дитерпеноидов в *P. sylvestris*, сфагновых мхах и водных растениях преобладают производные абиединовой кислоты (в *P. sylvestris*, *Ch. fragilis* и листьях *T. latifolia* – 18-норабиетан, в корнях *T. latifolia* – 18-норабиета-8,11,13-триен, в *P. perfoliatus* и сфагновых мхах – метилдегидроабиеднат). В зеленых мхах в составе дитерпеноидов был обнаружен только метилдегидроабиеднат. В остальных растениях доминирует маноилоксид. Значимая концентрация ретена зафиксирована в *Sch. palustris* и еще большая – в *P. sylvestris*.

Стероиды

Стероиды в исследованных болотных растениях представлены преимущественно спиртами и кетонами рядов холестана, эргостана и стигматана. В *S. fuscum* были зафиксированы также производные ланостана, а в *P. sylvestris*, *C. globularis*, *E. vaginatum*, *P. perfoliatus* и в зеленых мхах – 24-метиленициклоартан-3-он. Относительные концентрации стероидов в болотных растениях представлены в таблице 3.3, а также в таблице 4 Приложения 2.

Таблица 3.3. Состав стероидов болотных растений, % отн

	Производные холестана	Производные эргостана	Производные стигматана	Производные ланостана	24-метиленициклоартан-3-он	Насыщенные	Ненасыщенные	УВ	Кетоны	Спирты	Эфиры
<i>Sphagnum magellanicum</i>	0.2	32.4	67.3	0	0	0.4	99.6	0	8.4	91.6	0
<i>Sphagnum fuscum</i>	0.9	7.8	59.6	31.7	0	17.8	82.2	0	61.5	20.8	17.7
<i>Warnstorfia fluitans</i>	2.0	40.9	56.6	0	0.5	9.0	91.1	1.5	47.5	50.2	0.8
<i>Calliergon giganteum</i>	4.4	33.0	59.5	0	3.0	17.5	82.6	1.9	61.6	34.9	1.6
<i>Aulacomnium palustre</i>	1.2	40.4	58.2	0	0.2	10.7	89.3	2.3	46.9	50.6	0.2
<i>Scheuchzeria palustris</i>	0.1	27.5	72.4	0	0	9.3	90.7	0	44.2	55.8	0
<i>Pinus sylvestris</i>	0	0	97.7	0	2.3	19.4	80.6	0	90.0	10.1	0
<i>Equisetum palustre</i>	0	44.3	55.7	0	0	0.6	99.4	3.6	38.7	50.5	7.2

<i>Carex globularis</i>	0.03	10.1	85.8	0	4.0	15.8	84.3	0	88.3	11.7	0
<i>Eriophorum vaginatum</i>	1.1	10.8	82.0	0	6.1	25.1	75.0	0	90.8	9.2	0
<i>Chara fragilis</i>	5.0	1.2	93.8	0	0	1.1	98.94	9.0	38.8	49.3	2.9
<i>Typha latifolia</i> (листья)	9.4	4.4	86.2	0	0	0	100	43.7	56.3	0	0
<i>Typha latifolia</i> (корни)	2.4	7.5	90.1	0	0	1.9	98.1	6.6	52.7	39.6	1.1
<i>Potamogeton perfoliatus</i>	1.4	5.7	89.2	0	3.7	2.2	97.8	8.2	72.3	18.3	1.2

В составе стероидов в большинстве исследованных растений преобладают ненасыщенные кето- и спиртовые производные стигмастана (C₂₉). В зеленых мхах и *E. palustre* содержание производных эргостана (C₂₈) также высоко. Относительное содержание производных холестерана максимально в листьях *T. latifolia*.

Sch. palustris и *S. magellanicum* характеризуются доминированием стигмастерола, *C. fragilis* – ситостерола, листья *T. latifolia* – стигмаст-3,5-диена, *E. palustre* и все зеленые мхи – кампестерола (C₂₈). В остальных растениях среди стероидов преобладает стигмаст-4-ен-3-он.

Спиртовые производные стероидов представлены только ненасыщенными структурами (стеролами), а в составе кетонов были обнаружены насыщенные и ненасыщенные (станоны и стеноны). Кетопроизводные стероидов преобладают в *S. fuscum*, в *C. giganteum*, *P. sylvestris*, *C. globularis*, *E. vaginatum*, корнях и листьях *T. latifolia*, а также в *P. perfoliatus*; спиртовые производные – в *S. magellanicum*, *E. palustre* и *Ch. fragilis*. В *W. fluitans*, *A. palustre* и *Sch. palustris*, содержание кетонов и спиртов в составе стероидов приблизительно одинаково. В листьях *T. latifolia* повышено содержание углеводов в составе стероидов, относительное содержание простых эфиров максимально в *S. fuscum*.

Среди зеленых мхов наиболее высокой долей кампестерола в смеси стеролов характеризуется *A. palustre*. В свою очередь *C. giganteum* и *W. fluitans* при одинаковом высоком относительном содержании кампестерола, различаются повышенной долей стигмастерола, и ситостерола, соответственно. В индивидуальном составе *A. palustre*, в отличие от амблистегиевых мхов отсутствуют β-изомеры холест- и эргостанонов, а также производные эргостана с двумя кетогруппами в молекулах. Полученные результаты согласуются с литературными данными: ситостерол и стигмастерол являются основными стеролами, содержащимися в высших растениях [105], а кампестерол обычно содержится во мхах [105].

В *A. palustre* и *W. fluitans*, обитавших в более холодных условиях Горного Алтая, преобладают стеролы. В *C. giganteum*, развивавшемся в климатически более мягких условиях (Западная Сибирь) доминируют ненасыщенные соединения с кетогруппой. В нем, кроме того, отмечена максимальная среди исследованных мхов относительная концентрация станонов – насыщенных стероидов. Возможно, более мягкие температурные условия произрастания способствовали изменению количественного состава стероидов – трансформации стеролов с образованием стенонов и станонов, а наличие многолетнемерзлых грунтов в Горном Алтае привела к замедлению этого процесса.

Тритерпеноиды

В составе тритерпеноидов болотных растений были идентифицированы пентациклические структуры с различными функциональными группами – производные гопана и лупана, а также олеанены и урсены. Внутри каждого ряда присутствуют насыщенные структуры, а также соединения с различным положением двойной связи в молекулах. В качестве заместителей выступают метильные, изопропильные группы, а также спиртовая, кето- или эфирная группы.

Относительные суммарные концентрации тритерпеноидов в болотных растениях представлены в таблице 3.4, а относительные концентрации индивидуальных соединений – в таблице 5 Приложения 2.

Таблица 3.4. Содержание групп тритерпеноидов в болотных растениях, % отн.

	Производные олеана	Производные урсана	Производные лупана	Производные гопана	Насыщенные	Ненасыщенные	УВ	Кетоны	Спирты
<i>Sphagnum magellanicum</i>	41.1	58.9	0	0	25.3	74.7	0	54.8	45.2
<i>Sphagnum fuscum</i>	85.0	15.0	0	0	0	100	0	75.5	24.5
<i>Warnstorfia fluitans</i>	5.7	11.1	0	83.2	0	100	83.2	16.8	0
<i>Calliergon giganteum</i>	25.7	28.1	0	46.2	0	100	46.2	53.8	0
<i>Aulacomnium palustre</i>	1.5	3.2	0	95.3	0	100	95.3	4.7	0
<i>Scheuchzeria palustris</i>	79.2	20.8	0	0	0	100	0	70.6	29.4
<i>Pinus sylvestris</i>	0	0	100	0	0	100	0	18.0	82.0
<i>Equisetum palustre</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Carex globularis</i>	53.6	46.4	0	0	0	100	0	44.1	55.9

<i>Eriophorum vaginatum</i>	66.5	33.5	0	0	0	100	0	65.8	34.2
<i>Chara fragilis</i>	0	0	0	100	0	100	100	0	0
<i>Typha latifolia</i> (листья)	0	0	0	100	0	100	100	0	0
<i>Typha latifolia</i> (корни)	70.8	29.2	0	0	0	100	0	58.9	41.1
<i>Potamogeton perfoliatus</i>	38.7	48.9	0	12.5	12.5	87.5	12.5	52.7	34.8

В *E. palustre* пентациклические терпеноиды обнаружены не были. В *S. fuscum*, *Sch. palustris*, *E. vaginatum* и корнях *T. latifolia* доминируют соединения серии олеана, представленные преимущественно кетопроизводными. В *S. magellanicum* преобладают производные урсана, а в *C. globularis* и *P. perfoliatus* – содержание производных олеана и урсана одинаково. В зеленых мхах, *Ch. fragilis* и листьях *T. latifolia* максимально содержание производных гопана. Производных лупана были обнаружены только в *P. sylvestris*, где они доминируют, при этом в максимальной концентрации присутствует луп-20(29)-ен-3-ол. В *S. fuscum*, *E. vaginatum* и *Sch. palustris* в максимальной концентрации присутствует D-фриедеолеан-14-ен-3-он, его содержание высоко также в *C. globularis*. В корнях *T. latifolia* преобладает олеан-12-ен-3-он, в *S. magellanicum* и *C. globularis* – урс-12-ен-3-ол и урс-12-ен-3-он соответственно, в *P. perfoliatus* – урс-12-ен-3-он. Во всех зеленых мхах доминирует диплоптен, в *Ch. fragilis* и листьях *T. latifolia* – гопены C₃₀ и C₂₇ соответственно. Полученные данные о содержании урс-12-ен-3-ола (α -амирина) и фриедеолеана в высших растениях [109] и диплоптена в зеленых мхах [134] согласуются с литературными данными.

Содержание ненасыщенных соединений в составе тритерпеноидов болотных растений значительно превышает содержание насыщенных структур. Пентациклические спирты в болотных растениях представлены только ненасыщенными структурами, кетоны – преимущественно ненасыщенными.

Сравнение химического состава различных растений-торфообразователей

Различные виды растений характеризуются совокупностью преобладающих специфических биомаркеров. В составе н-алканов *Ch. fragilis* и листьев *T. latifolia* доминирует гомолог C₁₇, в *S. magellanicum* – C₂₃, в *S. fuscum* – C₂₅, в *Sch. palustris*, *P. sylvestris* и зеленых мхах – C₂₇, в *C. globularis*, *E. palustre* и корнях *T. latifolia* – C₂₉, в *E. vaginatum* и *P. perfoliatus* – C₃₁. Эти особенности молекулярно-массового распределения н-алканов позволяют в первом приближении идентифицировать основной источник ОБ торфа.

Ch. fragilis и листья *T. latifolia*, в составе н-алканов которых преобладает гомолог C_{17} , схожи по составу сескви- и дитерпеноидов, среди которых доминируют кадинены и 18-норабиетан соответственно. В то же время они различаются составом ПЦТ и стероидов. В *Ch. fragilis* преобладают C_{30} гоп-22(29)-ен (диплоптен) и ситостерол, в листьях *T. latifolia* – C_{27} гоп-17(21)-ен и стигмаст-3,5-диен, соответственно.

Отдельные представители сфагновых мхов различаются по преобладанию в составе н-алканов гомологов C_{25} в *S. fuscum* и C_{23} в *S. magellanicum*. В составе сесквитерпеноидов *S. fuscum* доминируют кадинены и β -калакорен, а в *S. magellanicum* – α -аморфен и β -селинен. Среди дитерпеноидов в обоих видах сфагнума максимально содержание метилдегидроабиетата. В составе стероидов и ПЦТ *S. fuscum* преобладают стигмаст-4-ен-3-он и D-фриедеолеан-14-ен-3-он соответственно, в *S. magellanicum* – стигмастерол, урс-12-ен-3-он и урс-12-ен-3-ол.

Среди растений, характеризующихся преобладанием в составе н-алканов гомолога C_{27} , зеленые мхи, *Sch. palustris* и *P. sylvestris* различаются составом стероидов и всех групп терпеноидов. Сесквитерпены в зеленых мхах представлены 1,1,4 α -триметил-5,6-диметилендекагидронафталином (в *W. fluitans* и *C. giganteum*) и эремофиленом – в *A. palustre*. В *Sch. palustris* доминируют кадинены, высоко содержание каламенена. В *P. Sylvestris* были обнаружены α -сантален и бергамотены, являющиеся преобладающими. В составе дитерпеноидов зеленых мхов присутствует только метилдегидроабиетат, в *Sch. palustris* доминирует маноилоксид, а в *P. sylvestris* – 18-норабиетан, при этом в обоих последних растениях зафиксирована значимая концентрация ретена. Зеленые мхи отличаются от *Sch. palustris* и *P. sylvestris* преобладанием среди стероидов кампестерола, а среди ПЦТ – диплоптена. Отличительными признаками *P. sylvestris*, в свою очередь, является доминирование в составе стероидов и ПЦТ стигмаст-4-ен-3-она и лупенола соответственно. В *Sch. palustris* среди стероидов преобладает стигмастерол, а среди тритерпеноидов – D-фриедеолеан-14-ен-3-он.

В группе растений с преобладанием среди н-алканов гомолога C_{29} и кадиненов в составе сесквитерпеноидов, корни *T. latifolia* отличаются от остальных доминированием среди дитерпеноидов 18-норабиета-8,11,13-триена, в то время как в *E. palustre* и *C. globularis* преобладает маноилоксид. *E. palustre*, в свою очередь, отличается составом стероидов, основным среди которых является кампестерол, а в *C. globularis* и корнях *T. latifolia* преобладает стигмаст-4-ен-3-он. В *C. globularis* среди ПЦТ преобладает урс-12-ен-3-он, в корнях *T. latifolia* – олеан-12-ен-3-он, а в *E. Palustre* присутствуют только следы ПЦТ.

Отличительными особенностями *E. vaginatum* и *P. perfoliatus* (преобладает н-алкан C₃₁) является состав сескви-, ди- и тритерпеноидов – в *E. vaginatum* доминируют каламенен, маноилоксид и D-фриедеолеан-14-ен-3-он, соответственно, в *P. perfoliatus* – кадинены, метилдегидроабиетат и урс-12-ен-3-он. Среди стероидов обоих растений максимально содержание стигмаст-4-ен-3-она.

В составе ПАУ всех исследованных растений преобладают трициклические фенантрен и его алкилпроизводные. Содержание алкилпроизводных нафталина повышено в *S. fuscum*, *C. giganteum*, *Sch. palustris* и *C. globularis*.

Совокупность полученных данных показывает, что отдельные виды торфообразующих растений различаются набором и содержанием биомаркеров и ПАУ. Это указывает на необходимость учитывать вид торфа при анализе изменения состава его липидных компонентов при накоплении и последующей трансформации в диагенезе.

Сравнение состава растений-торфообразователей и торфа будет проведено в главе 4.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИСХОДНОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ, МИКРОБНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ ТОРФОНАКОПЛЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

Исследование состава биомаркеров позволяет проследить направленность эволюции органического вещества при переходе из био- в геосферу и его последующей трансформации в толще горных пород. Сведения об индивидуальном составе битуминозных компонентов торфа могут помочь в выявлении особенностей диагенетического этапа в изменении ОВ преимущественно наземного генезиса. Состав исходной биомассы растений-торфообразователей, воздействие микроорганизмов, а также кислотность среды торфонакопления являются одними из основных факторов, влияющих на молекулярный состав органических соединений липидов торфяной залежи.

4.1 Влияние состава исходной растительной биомассы на молекулярный состав органических соединений липидов торфа

Влияние исходной растительной биомассы на состав биомаркеров и ПАУ торфов различного ботанического состава рассмотрено на примере торфов, сформированных преимущественно остатками древесины, осоковых, сфагновых, сфагново-пушицевых, сфагново-шейхцериевых, древесно-травяных торфов, а также торфов с преобладанием остатков рогоза и зеленых мхов.

Состав торфообразующих растений находит свое отражение в молекулярно-массовом распределении (ММР) *n*-алканов, составе ПЦТ и сесквитерпенов сфагновых торфов. Среди *n*-алканов преобладают гомологи C_{25} или C_{23} (рис. 4.1.1), в составе сесквитерпенов – кадинены или калакорены, ПЦТ – производные D-фридеолеан-14-ена. Состав дитерпеноидов и стероидов сфагновых мхов наследуется только торфом приповерхностного слоя залежи, в котором доминируют метилдегидроабиетат и стигмаст-4-ен-3-он (*S. fuscum*) или стигмастерол (*S. magellanicum*). В более глубоко залегающих сфагновых торфах они присутствуют в подчиненной концентрации, уступая место маноилоксиду и стигмаст-3,5-диену. Это может быть следствием меньшей устойчивостью метилдегидроабиетата по сравнению с маноилоксидом в условиях торфяной залежи (во мхах маноилоксид присутствует в меньшей концентрации, чем метилдегидроабиетат), а доминирование стигмаст-3,5-диена – с восстановлением стигмаст-3,5-диен-7-она, повышенная концентрация которого присуща *S. magellanicum*.

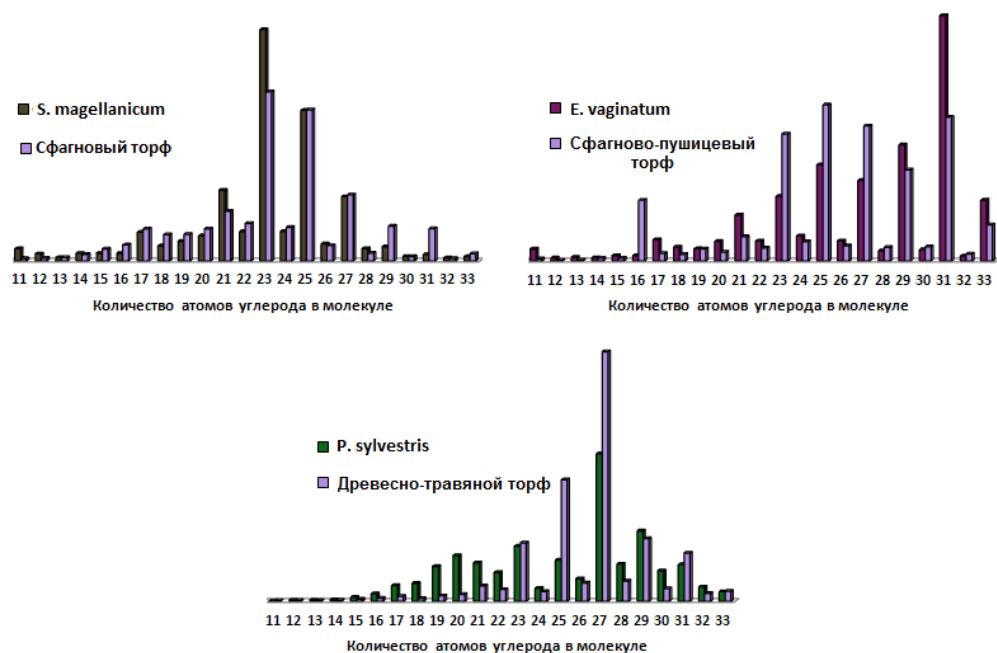


Рисунок 4.1.1. Молекулярно-массовое распределение (ММР) н-алканов в *S. magellanicum*, *E. vaginatum*, *P. sylvestris*, а также в сфагновом, пушицевом и древесном торфах.

Присутствие в торфе, наряду со сфагновыми, остатков пушицевых разностей и *Sch. palustris*, мало отличающихся по составу циклических изопреноидов от сфагновых мхов, в сфагново-пушицевых торфах выразилось только в незначительном изменении состава н-алканов – наряду с преобладающими гомологами C_{23} или C_{25} несколько повышено содержание доминирующего в *E. vaginatum* гомолога C_{31} (рис. 2). В большинстве сфагново-шейхцериевых торфов среди н-алканов доминирует преобладающий в *Sch. palustris* гомолог C_{27} , в других – характерный для *S. magellanicum* гомолог C_{23} .

В рогозово-гипново-хвощевом торфе (615-635 см) от *T. latifolia* сохранилось преобладание среди дитерпеноидов 18-норабиета-8,11,13-триена, а среди стероидов – стигмаст-3,5-диена, хотя наличие последнего может быть также следствием восстановления кислородсодержащих стероидов C_{29} . Присутствие стероидов C_{27} в этой разновидности торфа также согласуется с наличием среди растений-торфообразователей *T. latifolia*, отличающегося от остальных максимальной, хотя и не преобладающей долей C_{27} стероидов. Доминирующие в зеленых мхах среди стероидов и ПЦТ кампестерол, ситостерол и диплоптен в этих торфах не сохранились

В торфе с существенным вкладом остатков зеленых (гипновых) мхов, залегающем на глубине 150 см, среди органических соединений только состав н-алканов и ПЦТ согласуется с исследованными зелеными мхами – в торфе и мхах повышено содержание н-алкана C_{27} и диплоптена, соответственно. Среди стероидов торфа преобладает ситостерол, а кампестерол, доминирующий во мхах, присутствует в торфе в существенно более низкой концентрации.

Состав *n*-алканов и циклических изопреноидов торфов, сложенных остатками *C. appendiculata* (Осоки придатконосой), во многом близок исследованной нами *C. globularis*. В составе *n*-алканов торфа высоко содержание гомолога C_{27} , в составе стероидов доминирует стигмаст-4-ен-3-он, сесквитерпенов – изомеры кадинена. Однако, в отличие от *C. globularis*, среди тритерпеноидов которой высоко содержание D-фриедеолеан-14-ена со спиртовой группой, в торфе доминирует его кетопроизводное. Во всех исследованных осоковых торфах среди дитерпеноидов доминирует 18-норабиетан, в то время как в *C. globularis* – маноилоксид, хотя содержание в ней 18-норабиетана также довольно велико.

Торфа, сложенные *C. cespitosa* (Осокой дернистой), отличаются как по составу *n*-алканов (преобладает C_{23}), тритерпеноидов (преобладают голеновые структуры), так и стероидов (преобладает стигмастан-3-он, ниже – стигмастан-3,5-диен). Эти отличия могут быть связаны с большей близостью состава липидных компонентов *C. cespitosa* к водным растениям, чем к *C. globularis*, произрастающей на менее увлажненных кислых почвах, а также трансформацией некоторых соединений в процессе торфообразования.

Среди *n*-алканов во всех образцах древесных и древесно-травяных торфов, как и в *P. sylvestris*, доминирует гомолог C_{27} (рис. 4.1.1), в составе сесквитерпеноидов преобладают изомеры кадинена, дитерпеноидов – 18-норабиетан. Среди стероидов в верхней части разрезов древесного и древесно-травяного торфа, как и в древесине, доминирует стигмаст-4-ен-3-он. Высокое содержание ситостерола в нижней части обоих разрезов может являться результатом диагенетического преобразования липидов торфа. В составе тритерпеноидов высоко содержание производных лупана, но, в отличие от *P. sylvestris*, в которой доминирует лупенон, в торфе это лупенон. Доминирование среди тритерпеноидов в верхней части разреза древесно-травяных торфов D-фриедеолеан-14-ен-3-он может быть связано с повышенным вкладом в исходную биомассу травянистых растений.

Таким образом, в процессе формирования торфа *n*-алканы и характерные для растительной биомассы наиболее устойчивые стероиды, такие как стигмастеноны, в большинстве переходят в торф практически без изменения, а другие циклические изопреноиды уже в приповерхностном слое торфяной залежи частично разрушаются или трансформируются в насыщенные, кетозамещенные структуры или УВ.

Одним из основных воздействий на ОВ в диагенезе является микробное окисление. Для определения направленности изменения состава липидов торфа в результате биodeградации был проведен эксперимент по стимулированному микробному окислению низинного древесного торфа болота Тёмное аборигенной микрофлорой.

4.2 Влияние микробного воздействия на направленность трансформации органического вещества липидов торфа

Почти сразу же после отложения остатков отмерших растений начинаются их биохимические и геохимические изменения, а также механическое измельчение и уплотнение. Разложение растительных остатков в торфяной залежи, интенсивность процессов минерализации и трансформации ОВ, уровень активности ферментов определяется ботаническим составом торфов, микробиологическим разнообразием и экологическими факторами [135]. Наибольшее влияние на направление почвообразовательного процесса оказывают живые организмы, при этом основную роль в глубоком и полном разрушении органических веществ играют бактерии, использующие их в качестве источника углерода и энергии.

Легче всего биodeградации подвергаются органические соединения с наименьшей энергией связи углерод-углерод, например, алканы нормального строения. Большинство микроорганизмов осуществляют терминальное окисление алканов или разрыв цепочки в нескольких местах. В результате снижается содержание высокомолекулярных и повышается содержание низкомолекулярных УВ. Окисление бактериальными ферментами циклических соединений с небольшими боковыми группами начинается с гидроксирования ароматического кольца или с окисления боковой группы. Конечными продуктами разложения являются углекислый газ и вода, промежуточными – кислородсодержащие органические соединения (карбоновые кислоты, их эфиры, альдегиды, кетоны).

Изучению состава органических соединений липидов нативных и осушенных участков торфа и микробиологической активации деструктивных процессов посвящено небольшое количество работ, проведенных в разные годы [135-138]. Однако, несмотря на многолетние исследования, химический состав бактерий, активность процессов разложения и трансформации биомолекул в торфе до сих пор мало изучены. В связи с этим актуальным является исследование участия аборигенной микрофлоры в процессах биодеструкции ОВ торфа.

Поскольку в естественных условиях микробная деструкция протекает медленно, для определения вклада микробного воздействия в формирование состава торфа был проведен эксперимент по стимулированному микробному окислению низинного торфа болота Тёмное аборигенной микрофлорой, в состав которой входят различные микроорганизмы. В этом эксперименте к навеске низинного древесно-травяного торфа болота Тёмное добавляли предварительно выделенную из него и размноженную микробную взвесь. Через 150 суток биodeградируемый торф отделяли от культуральной среды, высушивали до постоянного веса

и экстрагировали липиды, как и из исходного торфа хлороформом с добавлением 7% метанола. Аналогично выделяли липиды из биомассы бактерий.

В составе бактериального сообщества аммонификаторов, усваивающих органический азот и активно участвующих в процессах деструкции и минерализации ОВ торфа, определены представители родов *Arthrobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium* и *Pseudomonas*. Особым разнообразием характеризуется спорообразующий род *Bacillus*, насчитывающий 6 видов: *B. subtilis*, *B. mesentericus*, *B. polymyxa*, *B. micoides*, *B. megatherium*, *B. Licheniformis*. При анализе бактериального разнообразия, полученного при посеве на глюкозо-аспарагиновую среду и крахмало-аммиачный агар, обнаружены актиномицеты рода *Streptomyces*.

Хромато-масс-спектрометрический анализ экстрактов позволил впервые определить особенности состава биомаркеров, характерных для ассоциации присущих торфу бактерий, а также основные изменения в составе липидных компонентов торфа при микробном воздействии. В таблице 4.2.1 приведены абсолютные концентрации идентифицированных групп соединений в исходном торфе, торфе, подвергнутом биodeградации и бактериях.

Таблица 4.2.1 – Суммарные концентрации органических соединений липидов в торфах и бактериях

Группы органических соединений липидов	Исходный торф	Торф после биodeградации	Бактерии
Содержание, мкг/г сухой массы			
н-Алканы	47.6	4.30	0.58
Сквален	0.44	0.006	0.20
ПАУ	0.45	0.07	0.14
Сесквитерпеноиды	0.95	0.03	0
Дитерпеноиды	9.95	0.55	0.06
Стероиды	9.46	1.65	0.11
ПЦТ	6.74	1.62	0.14

Исходный низинный торф характеризуется высоким содержанием н-алканов и минимальным содержанием ПАУ и сквалена. После биodeградации значительно снизилась (на 75% и более) концентрация всех классов соединений, особенно – ациклических. При этом наиболее устойчивыми к микробному окислению среди ациклических органических соединений липидов торфа являются н-алканы, биodeструкция которых составила 91%.

н-Алканы

В исходном и биodeградированном торфах преобладают высокомолекулярные н-алканы состава C_{21} - C_{31} с максимальным содержанием гомолога н- C_{27} , что согласуется с преимущественным вкладом в состав торфа древесной составляющей [44]. В составе н-алканов

бактерий доминируют низкомолекулярные н-алканы с преобладанием C_{16} , что согласуется с меньшим значением средней длины углеродной цепочки для бактерий по сравнению с исходным торфом (табл. 4.2.2).

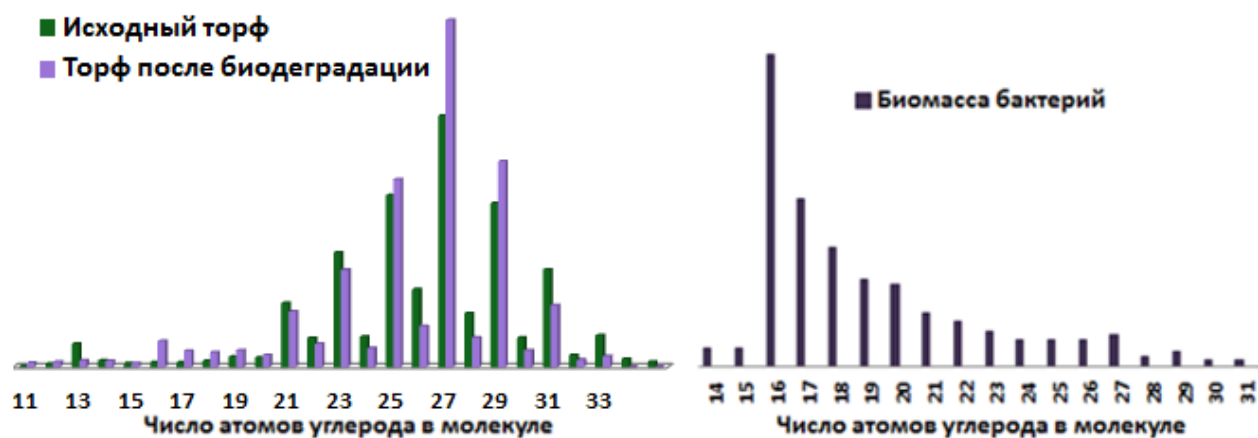


Рисунок 4.2.1. Молекулярно-массовое распределение н-алканов в пробах низинного торфа и бактерий.

После микробного окисления в составе н-алканов незначительно снизилась доля гомологов C_{21} - C_{25} , несколько возросло относительное содержание более высокомолекулярных н-алканов C_{27} - C_{34} , а также гомологов C_{16} - C_{19} , доминирующих в составе н-алканов бактерий (рис. 4.2.1). Средняя длина углеродной цепочки н-алканов после биодegradации снижается с 27.13 до 26.95 (табл. 4.2.2). Это согласуется с обычно наблюдаемым при биодеструкции углеводородных систем преимущественным разложением более низкомолекулярных н-алканов [103].

Таблица 4.2.2. Индексы CPI, ACL, Paq , C_{23}/C_{25} и C_{23}/C_{29} в торфах и биомассе бактерий

	Исходный торф	Торф после биодegradации	Биомасса бактерий
Paq	0.52	0.52	0.74
C_{23}/C_{25}	0.67	0.52	1.36
C_{23}/C_{29}	0.70	0.47	2.32
CPI	3.75	6.95	1.09
ACL	27.13	26.95	25.82

Для биомассы бактерий значение коэффициента нечётности составляет всего 1.04, поскольку они характеризуются отсутствием резкого преобладания нечётных гомологов н-алканов над чётными. Однако после биодegradации значения CPI торфа возрастают с 3.75 до 6.95. Это может указывать на то, что микробному окислению подвергаются преимущественно чётные гомологи.

Полициклоароматические углеводороды

Среди органических соединений липидов исследованных проб в небольшой концентрации определены полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Концентрации ПАУ приведены в таблице 6 Приложения 2.

Распределение би-, три- и тетрациклических ароматических углеводородов в исходном и биodeградированном торфах, а также в бактериях представлено на рисунке 4.2.2.

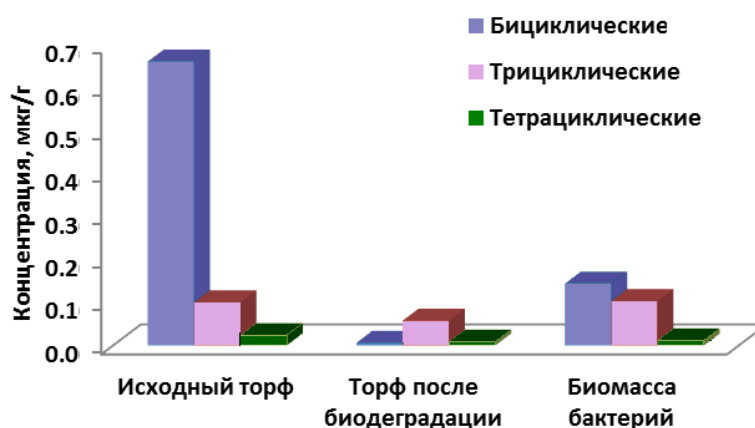


Рисунок 4.2.2. Распределение ПАУ в исходном низинном торфе, торфе после биodeградации и в бактериях

Среди ПАУ в исходном торфе преобладают бициклические соединения, а в индивидуальном составе – метил- и диметилнафталены. После микробного воздействия содержание бициклических структур уменьшилось на 96%, трициклических – на 22%, суммарное содержание тетрациклических флуорантена и пирена не изменилось. Исчезли присутствующие в исходном торфе тетраметилнафталены и кадален. Преимущественное удаление из торфа бициклических представителей ПАУ согласуется с данными [92-94] о последовательной биodeградации ПАУ начинающейся с соединений с меньшим числом ароматических колец, на распад которых затрачивается меньше энергии.

В бактериях среди ПАУ также доминируют бициклические соединения, а в индивидуальном составе – триметилнафталены, но отсутствуют ди-, триметилфенантроны и пирен.

Сесквитерпеноиды

В составе сесквитерпеноидов исходного торфа были идентифицированы α -кубебен, β -селинен, α -мууролон, γ - и δ -кадинены, каламенен, α - и β -калакорены, а также производные гексагидронафталина. Концентрации сесквитерпеноидов в торфах и в бактериях представлены в таблице 7 Приложения 2.

В исходном торфе преобладают изомеры кадинена, высоко также содержание α -мууролена, β -селинена и β -калакорена. После биodeградации суммарная концентрация сесквитерпенов снизилась на 97%. Исчезли α -кубебен, γ -кадинен и 1-изопропил-4,7-диметил-1,2,3,4,5,6,8,9-гексагидронафталин; концентрации остальных соединений снизились в десятки раз. Наиболее устойчивыми к воздействию микроорганизмов среди сесквитерпенов являются калакорены – соединения с ароматическим циклом в молекуле, деструкция которых составила 92%.

В составе биомассы бактерий сесквитерпеноиды обнаружены не были.

Дитерпеноиды

В составе дитерпеноидов низинного торфа были идентифицированы производные абиетиновой кислоты и лабдена. Концентрации дитерпеноидов в торфах и в бактериях приведены в Таблице 4.2.3 и в Таблице 8 Приложения 2.

Таблица 4.2.3. Содержание дитерпеноидов в торфах и в бактериях

Соединение	Исходный торф	Торф после биodeградации	Бактерии
	Содержание, мкг/г сухой массы		
Производные абиетиновой кислоты	9.19	0.49	0.06
Производные лабдена	0.76	0.07	0
Углеводороды	9.13	0.48	0
КОС	0.82	0.09	0.06

Концентрация бициклических дитерпеноидов (C_{20}), представленных в торфе лабда-8(20),12,14-триеном и лабд-14-ен-8,13-дионом, после биodeградации торфа снизилась на 86 и 81%, соответственно. Таким образом, структуры содержащие в молекулах длинный (C_6) боковой заместитель, более устойчивы к воздействию на торф бактерий, чем сесквитерпены, длина боковых заместителей которых не превышает трех атомов углерода. В бактериальной массе бициклические терпеноиды обнаружены не были.

В составе ТЦТ исходного торфа значительно преобладает 18-норабидан. Воздействие микроорганизмов привело к снижению содержания большинства дитерпеноидов – после биodeградации суммарная концентрация ТЦТ снизилась на 95%. Полностью исчезли 10,18-биснорабидан-5,7,9(10),11,13-пентаен, абидан-8,11,13-триен, метил-6,8,11,13-абидантетраен-18-оат и 8,13-эпоксилабд-14-ены. После биodeградации в торфе появилась дегидроабидановая кислота, метиловый эфир которой является единственным представителем трициклических терпеноидов в бактериях.

На фоне общего снижения концентраций большинства компонентов в торфе после биodeградации вещества, обнаруженные в исходном торфе в следовых количествах (18-

норабиета-5,7,9(10),11,13-пентаен, ретен и лабда-8(20),12,14-триен), стало лучше видно на хроматограмме.

В бактериях среди дитерпеноидов были обнаружены только ретен и метиловый эфир дегидроабиетиновой кислоты.

Стероиды

В исследованных образцах было идентифицировано около 20 стероидов состава C_{27} - C_{29} , содержащих два метильных заместителя и один *изо*- C_8 (холестаны), *изо*- C_9 (эргостаны), или *изо*- C_{10} (стигмастаны) заместитель, а также карбонильную или спиртовую группы. Отдельные представители различаются также наличием и положением двойных связей в молекулах или их отсутствием. Наряду с этими стероидами, в исходном торфе был зафиксирован ацетат ланоста-8,24-диен-3-ола (C_{30}) и следовые количества стероида C_{31} – 24-метиленциклоартан-3-она (табл. 2).

Относительные суммарные концентрации стероидов в торфах и в бактериях приведены в таблице 4.2.4, а относительные концентрации индивидуальных соединений – в таблице 9 Приложения 2.

Таблица 4.2.4. Содержание групп стероидов в торфах и в бактериях

Соединение	Исходный торф	Торф после биodeградации	Бактерии
	Содержание, мкг/г сухой массы		
Производные холестерина	0.51	0.05	0.04
Производные эргостана	0.98	0.11	0.003
Производные стигмастана	7.84	1.55	0.07
24-Метилциклоартанол	следы	0	0
Ланоста-8,24-диен-3-он	0.15	0	0
Состав стероидов, % отн			
Насыщенные структуры	53.3	23.9	11.0
Ненасыщенные структуры	46.7	76.1	89.0
Кетоны	68.8	36.9	21.1
Спирты	31.2	63.1	78.9

В составе стероидов исходного низинного и биodeградиrowанного торфов значительно преобладают производные стигмастана, в индивидуальном составе доминирует ситостерол и высоко содержание стигмастан-3-она (5 α), что согласуется с литературными данными [105, 108]. В результате микробного окисления торфа суммарная концентрация стероидов снизилась на 82% преимущественно за счет производных холестерина и эргостана. Возросло относительное содержание в смеси производных стигмастана (C_{29}), характеризующихся наиболее длинной боковой цепочкой, видимо, за счет большей доступности воздействию бактерий структур с более короткими заместителями. Соотношение суммарного содержания C_{27} : C_{28} : C_{29} стероидов в

исходном торфе составляло 5:11:84, а в торфе после микробного окисления – 3:6:91. Исчезновение стероидов можно объяснить тем, что их концентрация в исходном низинном торфе была невысока, а биodeградация протекала достаточно долго.

В результате биodeградации в торфе снизилось относительное содержание стероидов с карбонильной группой: соотношение спиртов и кетонов, составлявшее в исходном торфе 30:70, после микробного окисления изменилось на 63:37. В исходном торфе насыщенные стероиды присутствовали в близких концентрациях с ненасыщенными, соотношение их концентраций составляло 1.1, а после биodeградации эта величина снизилась до 0.3.

Набор стероидов в бактериях по сравнению с торфом значительно уже: среди стероидов состава C_{27} был обнаружен только холестерол и незначительное количество холеста-3,5-диен-7-она, среди C_{28} – только эргоста-3,5-диен-7-он. Стероиды состава C_{29} представлены более широким набором соединений – среди них доминирует ситостерол, присутствуют также стигмастан-3-ол (5 α), стигмаста-3,5-диен-7-он и стигмаст-4-ен-3-он. В целом в бактериях, как и в торфе, преобладают производные стигмастана, но повышена и относительная концентрация производных холестана. Соотношение суммарного содержания стероидов $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ в бактериях составляет 36:3:61. Среди них доминируют ненасыщенные структуры (89%), преимущественно со спиртовыми группами (79%).

Тритерпеноиды

В составе тритерпеноидов торфа были идентифицированы сквален и пентациклические структуры (ПЦТ) с различными функциональными группами – производные гопана и лупана, а также олеанены, урсены и др. Источником соединений ряда гопана, как считают некоторые исследователи, является пентациклический четырехатомный спирт бактериотетрол (C_{35}), входящий в состав липидов клеточных мембран аэробных бактерий [141], а также мхи, в которых присутствует гоп-22(29)-ен (диплоптен) [134]. Суммарные концентрации тритерпеноидов в торфах и в бактериях приведены в таблице 4.2.5, а относительные концентрации индивидуальных соединений – в таблице 10 Приложения 2.

Таблица 4.2.5. Содержание тритерпеноидов в торфах и в бактериях.

Соединение	Исходный торф	Торф после биodeградации	Бактерии
	Содержание, мкг/г сухой массы		
Сквален	0.44	0.01	0.120
Производные гопана	1.99	0.83	0.05
Производные лупана	1.57	0.14	0.09
Производные олеана	1.86	0,31	0.01
Производные урсана	1.31	0,34	0.001
Состав тритерпеноидов, % отн			
Насыщенные структуры	28.1	24.6	44.2

Ненасыщенные структуры	71.9	75.4	55.8
Углеводороды	28.5	42.3	32.8
Кетоны	51.6	36.7	3.7
Спирты	18.8	21.0	52.1
Эфиры	1.1	0	11.4

В составе тритерпеноидов бактерий повышено относительное содержание производных гопана и лупана, доминирует бетулин (луп-20(29)-ен-3,28-диол), представители олеаненов и урсенов присутствуют в следовых концентрациях. Соотношение ПЦТ рядов гопана, лупана и производных пергидропицена составляет 33:63:4. В сумме ПЦТ преобладают соединения со спиртовыми группами, содержание которых составляет 52% отн., несколько ниже доля УВ (33% отн.). На эфиры уксусной кислоты приходится 11% отн., на кетоны — 4% отн.

В составе тритерпеноидов исходного низинного торфа преобладают производные гопана и олеана, среди индивидуальных соединений доминирует луп-20(29)-ен-3-он. После биodeградации концентрации всех групп тритерпеноидов снижаются, возрастает доля производных гопана.

Наряду со снижением содержания большинства представителей ПЦТ после биodeградации, в их составе появились соединения, отсутствовавшие в исходном торфе. Это бетулин, гоп-22(29)-ен-3-он, 17 α ,21 β -гопаны C₂₉ и C₃₀, возросло содержание 17 β ,21 β -гопана C₃₀. Появление этих соединений свидетельствует о частичном участии тритерпеноидов бактерий в формировании химического состава биodeградированного торфа. При этом общая доля насыщенных структур снизилась.

Среди всех ПЦТ, также как и среди стероидов, хотя и в меньшей степени, снизилась доля насыщенных структур с 28% до 25%. Однонаправлено со стероидами, но не так значительно изменилось соотношение кетонов и спиртов, составлявшее в исходном торфе 73:27, в биodeградированном торфе – 64:36.

Особенности химического состава бактерий, а также низинного торфа до и после биodeградации

Состав липидов аборигенной микрофлоры низинного торфа характеризуется преобладанием н-алканов C₁₆-C₂₀. Трициклические терпаны представлены метилдегидроабиеатом. В составе стероидов доминируют ситостерол и холестерол, среди пентациклических терпеноидов – ненасыщенные структуры преимущественно со спиртовыми группами. В химическом составе бактерий отсутствуют бициклические терпеноиды.

В липидах низинного торфа доминируют н-алканы. Торф характеризуется преобладанием гомолога C₂₇ в составе н-алканов, метил- и диметилнафталинов в составе ПАУ, ситостерола

среди стероидов, изомеров кадинена в составе бициклических, 18-норабиетана – в составе трициклических, и луп-20(29)-ен-3-она в составе пентациклических терпеноидов.

В результате биodeградации торфа в нем значительно снижаются концентрации всех классов биомаркеров и ПАУ, при этом устойчивость к биodeградации возрастает с усложнением структуры молекул. Показано, что для ПАУ и циклических изопреноидов устойчивость к микробному воздействию повышается по мере увеличения числа конденсированных циклов в молекулах. После микробного воздействия содержание бициклических структур в составе ПАУ уменьшилось в 6.5, трициклических – в 1.3 раза, а содержание тетрациклических структур не изменилось. Содержание бициклических сескви- и трициклических дитерпеноидов снизилось на 95%, тетрациклических стероидов – на 83%, а пентациклических терпеноидов – на 76% (табл. 2).

Наряду с количеством циклов в молекулах, на интенсивность трансформации и удаления из состава липидов торфа при его биodeградации отдельных соединений оказывает влияние длина алкильных заместителей. Так бициклические структуры дитерпеноидов, содержащие в молекулах длинный (C_6) боковой заместитель, более устойчивы к ферментативному воздействию на торф бактерий, чем сесквитерпены, длина боковых заместителей которых не превышает трех атомов углерода (снижение концентрации в 18 и 7 раз, соответственно).

Анализ наблюдаемых изменений состава биомаркеров и ПАУ при микробном окислении торфа показывает, что они обусловлены несколькими одновременно протекающими процессами. Во-первых, бактерии проявляют ферментативную активность по отношению к тому или иному классу соединений. Ациклические соединения в большей степени подвержены микробному воздействию. Для циклических изопреноидов и ПАУ устойчивость к микробному воздействию повышается по мере увеличения числа конденсированных циклов в молекулах и длины алкильных заместителей.

Во-вторых, возможно протекание химических реакций между продуктами, образующимися в ходе биodeградации и содержащими дополнительные реакционноспособные группы, а также между ними и молекулами, оставшимися незатронутыми процессом биodeградации. Такие реакции приводят к укрупнению входящих в состав торфа органических молекул с образованием полимерных структур, не поддающихся идентификации методом ГХ-МС. Как следствие, снижается содержание большинства групп идентифицируемых биомаркеров и ПАУ.

В-третьих, в результате жизнедеятельности микроорганизмов в торфе протекают внутримолекулярные превращения органических соединений липидов, к которым относятся реакции дегидрирования и микросомального окисления. Суть такого окисления заключается в гидроксировании вещества типа R-H с использованием одного атома молекулы кислорода O_2 ,

второй атом соединяется с протонами водорода H^+ с образованием воды. В результате протекания таких реакций в составе циклических изопреноидов повышается доля ненасыщенных структур и соединений со спиртовыми группами.

И, наконец, бактерии при отмирании приносят в торф дополнительные липидные компоненты. Так торф после биodeградации обогащается *n*-алканами C_{16} - C_{20} , в его составе появляются характерные для бактерий и отсутствующие в исходном торфе производные гопана, бетулин, дегидроабиетиновая кислота.

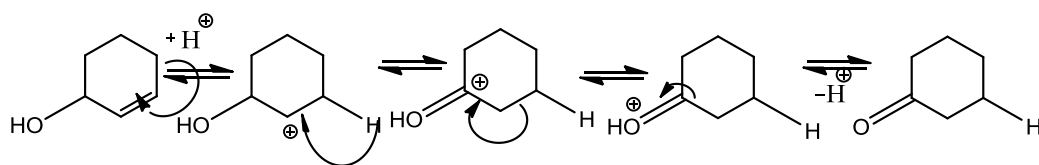
Одну из определяющих ролей в интенсивности и направленности трансформации биомолекул при образовании и последующем разложении торфа наряду с микробным воздействием играет кислотность среды.

4.3 Влияние кислотности среды торфообразования на молекулярный состав органических соединений липидов

Для определения влияния кислотности среды накопления и последующего преобразования торфа на состав ОВ был проведен сравнительный анализ состава биомаркеров и ПАУ низинных древесных и древесно-травяных торфов, формировавшихся в кислой и нейтральной среде болот Тёмное и Кирек, соответственно.

Одним из важнейших факторов, влияющих на трансформацию ОВ, является кислотность среды. Кислая среда является источником протонов и поэтому способствует протеканию реакций гидрирования в процессе торфообразования. Кислотность среды, в которой формировался торф, не влияет на состав *n*-алканов, поскольку в их молекулах нет атомов кислорода и ненасыщенных связей, по которым могло бы идти гидрирование. Полициклоароматические углеводороды за счет структуры с несколькими конденсированными ароматическими кольцами подвергаются гидрированию только в присутствии катализатора и при повышенных температурах (50-100°C), а в условиях торфяной залежи эти условия не выполняются. Стероиды и терпеноиды, содержащие нафтеновые кольца с одной или несколькими кратными связями могут гидрироваться в более мягких условиях – при температуре около 20°C в присутствии переходных металлов, их оксидов или сульфидов. Таким образом, гидрирование стероидов и терпеноидов может проходить при температуре торфяной залежи и атмосферном давлении с участием микроэлементов, накопленных торфом из растений-торфообразователей и питающих болото вод. В условиях залежи также может проходить некаталитическое гидрирование, при этом донорами водорода выступают спирты и кислоты.

Под влиянием pH среды форма нахождения кислорода в ОВ торфа может меняться. За счет миграции атомов водорода в кислой среде может осуществляться переход спиртов в кетоны. Протон формально играет роль катализатора: он присоединяется к ненасыщенной связи в кольце, его положительный заряд передается по кольцу, затем к атому кислорода с последующим отщеплением протона от гидроксильной группы.



Таким образом, в кислой среде из спиртовых будут образовываться кетопроизводные стероидов и терпеноидов. В то же время, кислая среда ограничивает протекание реакции омыления сложных эфиров, присутствующих в растительной биомассе.

В таблице 4.3.1 представлено суммарное содержание групп органических соединений липидов исследованных торфов.

Таблица 4.3.1. Содержание органических соединений липидов в торфах, мкг/г

Болото	Кирек			Тёмное		
Глубина отбора торфа, см	25	100	130	5	15	25
pH	6.3	6.6	6.4	5.0	5.1	4.5
н-Алканы	11.89	2.10	4.34	12.4	78.7	54.8
ПАУ	0.18	0.02	0.01	0.14	0.14	0.23
Сесквитерпеноиды	1.78	3.03	0.07	1.68	2.38	2.6
Дитерпеноиды	20.7	22.4	0.87	1.84	14.5	15.3
Стероиды	0.53	0.58	0.45	3.59	15.6	4.37
Тритерпеноиды	0.24	0.16	0.12	1.94	8.90	4.77

В образцах низинного торфа болота Тёмное с кислым pH в максимальном количестве присутствуют н-алканы (табл. 4.3.1). В торфе болота Кирек н-алканы преобладают только в нижней части исследованного разреза, а в верхней части, где среди древесных остатков высока доля хвойных, доминируют дитерпеноиды. Это согласуется с общепринятым взглядом на происхождение дитерпеноидов в осадках, которое связывают преимущественно со смолой хвойных растений [15]. Вверх по разрезу наблюдается постепенное увеличение содержания этих соединений. Параллельно возрастает содержание сесквитерпеноидов, характерных для живицы хвойных пород. В образцах торфа болота Тёмное содержание ди- и сесквитерпеноидов мало в приповерхностном слое торфа, что находится в соответствии с малой долей хвойных растений, произрастающих в настоящее время на этом участке.

В целом «кислый» торф болота Тёмное, за исключением приповерхностного слоя, характеризуются повышенным содержанием суммы всех идентифицированных соединений по сравнению с торфом болота Кирек.

В составе н-алканов и дитерпеноидов во всех исследованных торфах преобладают гомолог C_{27} и 18-норабиетан, соответственно, но содержание н-алканов и дитерпеноидов по отношению к остальным группам биомаркеров в большинстве торфов выше по сравнению с *P.sylvestris*, причем увеличение относительного содержания н-алканов в торфе в пределах обоих разрезов происходит параллельно со снижением pH среды. Аналогичное увеличение содержания дитерпеноидов при изменении pH от 5.0 до 4.5 зафиксировано в разрезе «кислых» торфов, а в торфах, формировавшихся в среде, близкой к нейтральной, при снижении pH от 6.6 до 6.3 содержание дитерпеноидов, наоборот, падает. Во всех исследованных торфах по сравнению с *P.sylvestris* существенно снижено относительное содержание стероидов и ПЦТ, при этом содержание их в торфах с кислым pH выше, чем в залегающих в нейтральных условиях.

Среди сесквитерпеноидов в торфе идентифицированы частично ненасыщенные структуры, а также нафтоароматические соединения, представленные каламененом, α - и β -калакоренами (таблица 11 Приложения 2). Во всех торфах среди сесквитерпеноидов доминируют кадинены. Содержание сесквитерпеноидов при переходе от *P.sylvestris* к торфу также снижается. Это обусловлено исчезновением из состава сесквитерпеноидов санталенов и бергамотена, составляющих 45% от суммы сесквитерпеноидов в *P.sylvestris*.

Концентрации дитерпеноидов в торфах представлены в таблице 12 Приложения 2. В составе дитерпеноидов были идентифицированы производные абиетиновой кислоты и маноилоксида. Параллельно снижению pH среды в торфах с $\text{pH} < 5$ среди дитерпеноидов возрастает относительное содержание 18-норабиетана (рис. 4.3.1). Увеличение его относительной концентрации может быть следствием гидрирования присутствующих в *P.sylvestris* ароматизированных молекул дитерпеноидов, наиболее интенсивно протекающее в кислой среде. В целом для этих торфов характерно более высокое относительное содержание в составе дитерпеноидов соединений с меньшей степенью ненасыщенности.

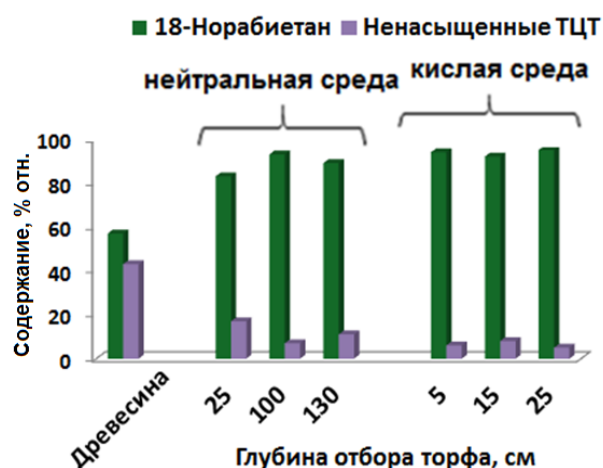


Рисунок 4.3.1. Относительное содержание основных представителей в составе трициклических терпеноидов в торфах, формировавшихся в кислой и нейтральной среде

Моноароматическая дегидроабиетиновая кислота присутствует только в торфах с $\text{pH} \geq 6.3$. Ее отсутствие в торфах с более низким pH может быть связано с нейтрализацией гидроксильных групп, необходимых для омыления присутствующего в *P.sylvestris* эфира дегидроабиетиновой кислоты. Нейтральные условия в залежи, напротив, препятствуют протеканию реакций этерификации, способствуя тем самым сохранению в торфе этой кислоты. В то же время, наличие дегидроабиетиновой кислоты, как было показано выше, может быть следствием более интенсивной деятельности бактерий в залежи торфа с нейтральным pH.

Относительное содержание стероидов и ПЦТ во всех исследованных торфах существенно ниже, чем в исходной древесине, но в «кислых» торфах их содержание выше, чем в залегающих в нейтральных условиях.

Концентрации стероидов в древесных и идревесно-травяных торфах представлены в таблице 13 Приложения 2. В составе стероидов торфов обоих разрезов преобладают соединения состава C_{29} . В древесине и верхних частях обеих залежей среди стероидов максимально содержание стигмат-4-ен-3-она. Но если в нейтральной среде преобладание в торфе среди стероидов стигмат-4-ен-3-она сохраняется до глубины 100 см, в кислой – уже на глубине 15 см он находится в подчиненной концентрации, доминирует насыщенный стигмастан-3-он (рис. 4.3.1).

Погружение торфа, находящегося в нейтральных условиях, на глубину 130 см сопровождается резким возрастанием в составе стероидов абсолютного и относительного содержания ситостерола. Высокое относительное содержание стеролов в нижней части разреза может быть обусловлено их хорошей сохранностью в нейтральных условиях залежи, но может быть также следствием более активного развития в этой залежи микроорганизмов.

В торфах с кислым pH на фоне снижения концентрации основного представителя стероидов (стигмат-4-ен-3-она) относительное содержание суммы кетозамещенных структур с увеличением глубины практически не меняется, хотя в целом они отличаются повышенной долей молекул с кетонной группой. Эти отличия могут быть следствием более интенсивно протекающих в кислой среде процессов гидрирования и миграции водорода в молекулах стероидов.



Рисунок 4.3.2. Относительное содержание основных представителей в составе стероидов и ПЦТ в *P.sylvestris*, древесных и древесно-травяных торфах

Концентрации ПЦТ в древесных и идревесно-травяных торфах представлены в таблице 14 Приложения 2.

В составе ПЦТ в верхних частях обоих разрезов преобладает луп-20(29)-ен-3-ол. Воздействие кислой среды на торф приводит к преобразованию луп-20(29)-ен-3-ола в луп-20(29)-ен-3-он и значительному повышению суммарного относительного содержания кетопроизводных тритерпеноидов. С увеличением глубины залегания «кислого» торфа в составе липидов возрастает относительное содержание насыщенных структур стероидов и ПЦТ.

Повышенная доля насыщенных стероидов и молекул с кетонной группой в торфах с кислым рН может быть следствием более интенсивно протекающих в кислой среде процессов гидрирования и миграции водорода в молекулах стероидов: более интенсивно протекающая в кислой среде трансформация спиртовой группы в кетонную является следствием внутримолекулярной миграции атомов водорода, катализируемой наличием дополнительных протонов.

Результаты исследования состава ОВ торфов схожего ботанического состава, накопление которых происходило в различных средах, показали, что кислая среда в процессе торфообразования оказывает большее влияние на состав органических соединений, чем нейтральная. Снижение значений рН приводит к гидрированию ненасыщенных структур и, следовательно, к повышению относительного содержания насыщенных соединений. Кроме того, в кислых условиях в торфе происходит образование из спиртовых производных кетозамещенных стероидов и тритерпеноидов, в то же время, затруднено омыление сложных эфиров. В нейтральных условиях в торфе образование стенонов и станонов ограничено.

Таким образом, в процессе формирования торфа н-алканы и характерные для растительной биомассы наиболее устойчивые стероиды, такие как стигмастеноны, в большинстве переходят в торф практически без изменения, а другие циклические изопреноиды уже в приповерхностном слое торфяной залежи частично разрушаются или трансформируются в насыщенные, кетозамещенные структуры или УВ.

В результате микробного окисления снижаются суммарные концентрации всех классов биомаркеров и ПАУ торфов; за счет протекания реакций дегидрирования и микросомального окисления в составе циклических изопреноидов повышается доля ненасыщенных структур и соединений со спиртовым заместителем. За счет присутствующих в бактериях липидных компонентов в составе н-алканов торфа возрастает относительное содержание гомологов C_{16} - C_{20} , появляется бетулин. Кроме того, возрастает содержание стигмастерола, α -стигмастан-3-ола, дегидроабетиновой кислоты и производных гопана. Одновременно с биodeградацией протекают и другие конкурирующие и дополняющие ее процессы.

Так в результате воздействие кислой среды в процессе торфообразования происходит гидрирование ненасыщенных структур и преобразование спиртовых производных стероидов и

терпеноидов в кетопроизводные. Нейтральная среда накопления ОВ, напротив, способствует сохранению в торфе кислот и спиртовых производных циклических изопреноидов.

Комплексное воздействие рассмотренных факторов приводит к формированию специфического состава органического вещества липидов торфа различных залежей.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ ТОРФА, СТЕПЕНИ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СУММАРНОЕ СОДЕРЖАНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИПИДОВ

Влияние глубины залегания торфа и степени его разложения на молекулярный состав биомаркеров и ПАУ рассмотрено на примере «кислых» торфов (рН 2.6-3.8) верховых болот Средне-Васюганское, Тёмное и болота у пос. Пангоды, приуроченных к различным природно-климатическим зонам Западной Сибири, а также торфов сплавины низинного болота Кирек (рН 7.0-7.4). Основное внимание уделено структурам, непосредственно присутствующим в живых организмах, а также их распознаваемым производным.

Выход липидных компонентов для торфов болота Кирек составил 1.9-2.9%, для торфа болота Тёмное – 1.3-22%, а для торфа болота Средне-Васюганское – 1.3-8.7%.

Для залежи торфа болота Средне-Васюганское характерно постепенное повышение степени разложения с глубиной от 0 до 38%. Степень разложения торфа болота Тёмное по глубине разреза в большинстве меняется незначительно, не превышая 20%, и резко возрастает только на глубине 5.5 м, где преимущественно сфагновый вид торфа меняется на сапропелевидный сложного ботанического состава с преобладанием рогоза, гипновых мхов и хвоща в том или ином соотношении.

Различия в характере изменения степени разложения торфов двух верховых болот связаны с различиями в их генезисе, характере торфонакопления, а также с тем, что низкие и рослые ряды по-разному реагируют на климатические изменения. Болото Средне-Васюганское является типичным низким рядом с достаточно стабильным водным режимом и минимальным откликом на климатические изменения. В периоды регрессий озера Мурашка, расположенного в центре болота Тёмное, торфа подвергались вторичному разложению и пожарам по причине обсыхания поверхности болота и возрастания толщины аэрируемого слоя торфа. Подтопление участка при трансгрессии озера способствовало отложению менее разложившихся торфов. Все это повлияло на незакономерное изменение степени разложения торфа по разрезу залежи болота Тёмное.

Степень разложения торфов сплавины болота Кирек и торфов болота у пос. Пангоды не была определена.

Торфа болота Средне-Васюганское характеризуются более высоким суммарным содержанием биомаркеров и ПАУ по сравнению с торфами болот Тёмное и Кирек: эта величина в торфе болота Средне-Васюганское в 4.6 раз выше, чем в торфе болота Тёмное и более чем на два порядка выше, чем в торфе болота Кирек. Это, вероятнее всего, обусловлено более

низкими температурами на болоте Средне-Васюганское, что не благоприятствовало развитию микроорганизмов и, как следствие, способствовало консервации органических соединений липидов, присутствующих в растениях-торфообразователях. В исследованных сфагновых торфах лесотундры суммарное содержание биомаркеров и ПАУ также высоко и составляет 220 и 155 мкг/г.

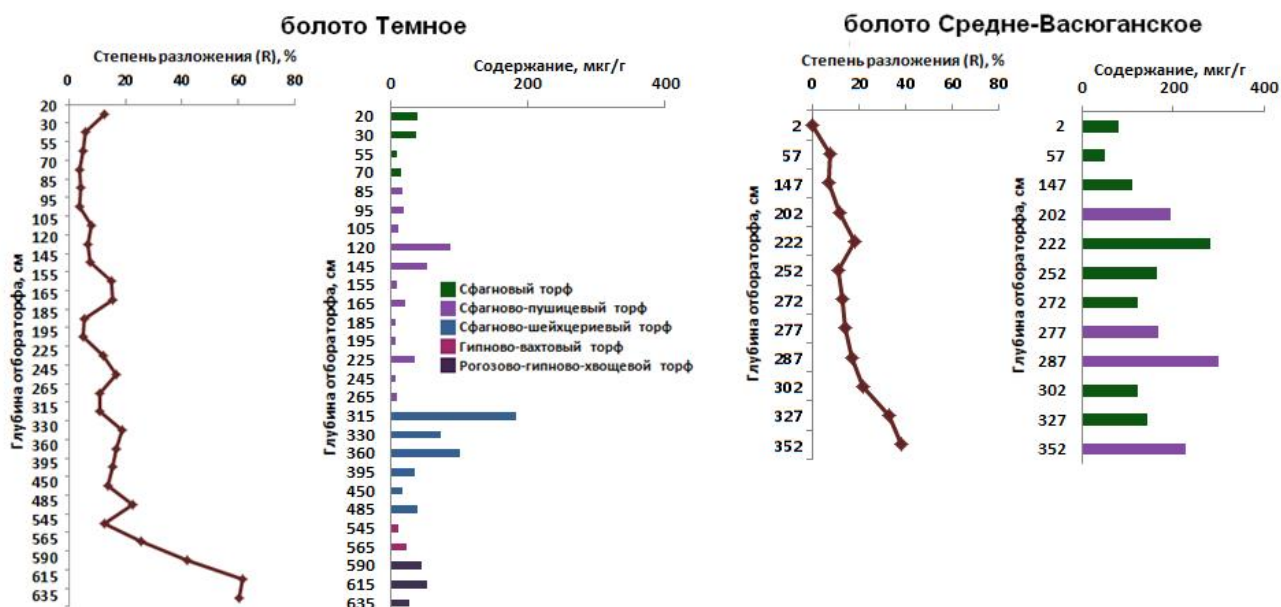


Рисунок 5.1 Суммарное содержание органических соединений липидов в торфах и степень разложения торфа болот Тёмное и Средне-Васюганское.

Максимальное суммарное содержание органических соединений липидов в торфах болот Тёмное и Средне-Васюганское наблюдается в образцах, содержащих в своем составе остатки травянистых и древесных растений (рис. 5.1). Вероятно, период отложения торфов с повышенными концентрациями липидов характеризовался сменой климатических условий с сухих и холодных на теплые и влажные, вызвавших повышение доли трав и древесных растений в растительном сообществе болота. Повышенная влажность, замедляющая разложение ОВ, также способствовала сохранению высоких концентраций липидов в торфе.

Несмотря на различия в ботаническом составе торфов исследованных залежей и суммарном содержании липидов, наиболее представительной группой биомаркеров в торфах всех трех разрезов являются алканы нормального строения. Единственным исключением является слой сфагнового верхового торфа в разрезе залежи болота Средне-Васюганское, в котором преобладают ПЦТ.

ММР н-алканов в большинстве торфов однородного ботанического состава согласуется с ММР торфообразующих растений (рис. 5.2). Исключение составляет торф болота Кирек, образованный осокой дернистой, в котором доминирует гомолог C_{23} , а также торфа нижней

части болота Тёмное, в которых преобладают более низкомолекулярные гомологи (C_{21} и C_{23}) по сравнению с основными исходными торфообразователями. Но на этих глубинах в формирование торфа большой вклад внесли неидентифицированные водные растения, вероятно характеризующиеся преобладанием среди н-алканов этих гомологов.

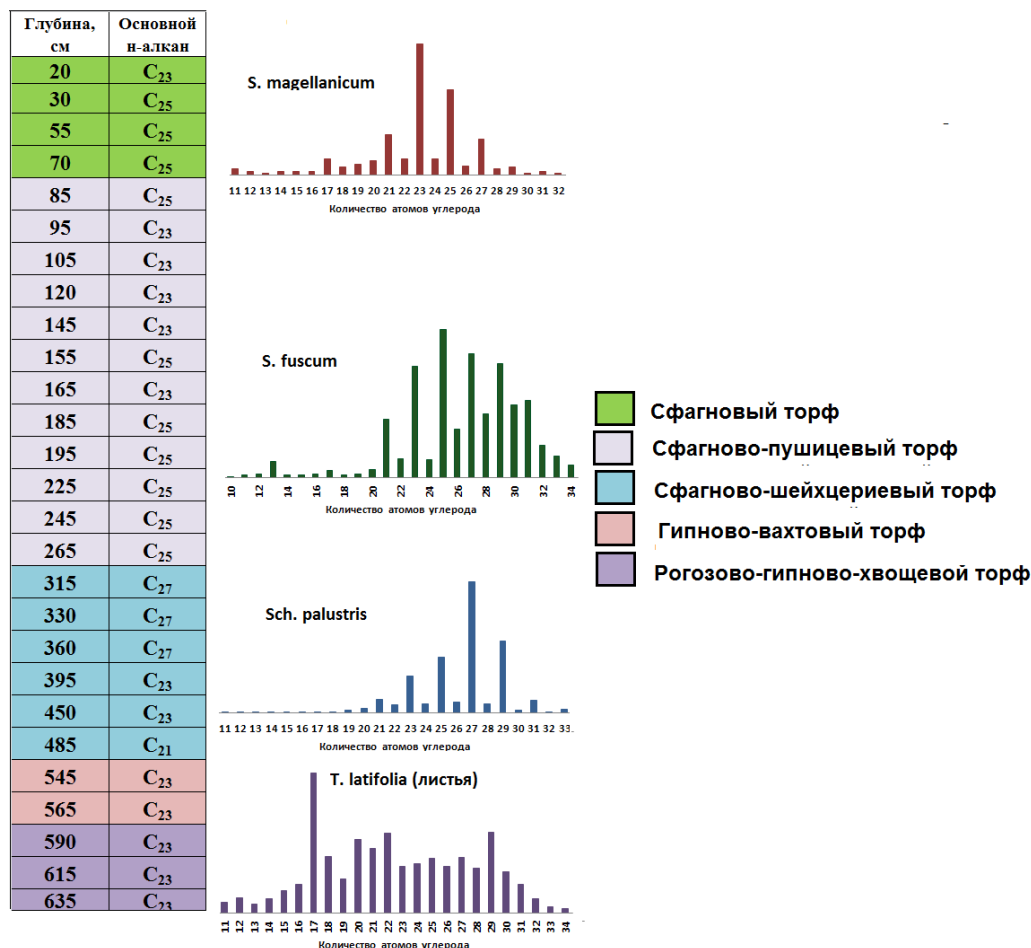


Рисунок 5.2 н-Алканы, доминирующие в торфах разреза болота Тёмное и ММР н-алканов в основных растениях-торфообразователях

Ациклический тритерпеноид сквален был обнаружен во всех торфах болота Средне-Васюганское, в сфагновых и сфагново-пушицевых торфах верхней части разреза болота Тёмное а также в торфах, отобранных у пос. Пангоды. Содержание сквалена в сфагново-пушицевых торфах болота Средне-Васюганское снижается с увеличением степени их разложения и возрастает с увеличением степени разложения сфагновых мочажинных и фускум торфов. Максимальная концентрация сквалена в торфяной залежи болота Тёмное приурочена к торфам с повышенным суммарным содержанием исследованных липидных компонентов. В торфах болота Кирек сквален отсутствует.

Среди токоферолов во всех торфах значительно преобладает α -форма, среди других изомеров повышено содержание γ -формы, ацетат α -токоферола был обнаружен только в

торфах, отобранных у пос. Пангоды. Содержание токоферолов в исследованных торфах прямо пропорционально общему содержанию липидов ($R^2 = 0.89$).

Анализ индивидуального состава циклических изопреноидных структур в торфах исследованных залежей показал черты сходства и особенности в распределении этих компонентов по каждому из разрезов.

5.1 Торфа болота Кирек

Торфяная залежь сплавины болота Кирек на глубине 2 м и выше сложена остатками *S. cespitosa* (Осоки дернистой), в приповерхностном слое – *S. appendiculata* (Осоки придатконосой).

Основными представителями органических соединений в липидах исследованных торфов являются н-алканы, основную массу которых составляют нечётные гомологи C_{21} – C_{31} .

н-Алканы

В составе н-алканов осоковых торфов велико относительное содержание н- C_{23} , а в торфе, отобранном на глубине 30 см, практически в равной с ним концентрации содержится н- C_{27} . Молекулярно-массовое распределение н-алканов в осоковых торфах представлено на рисунке 5.1.1.

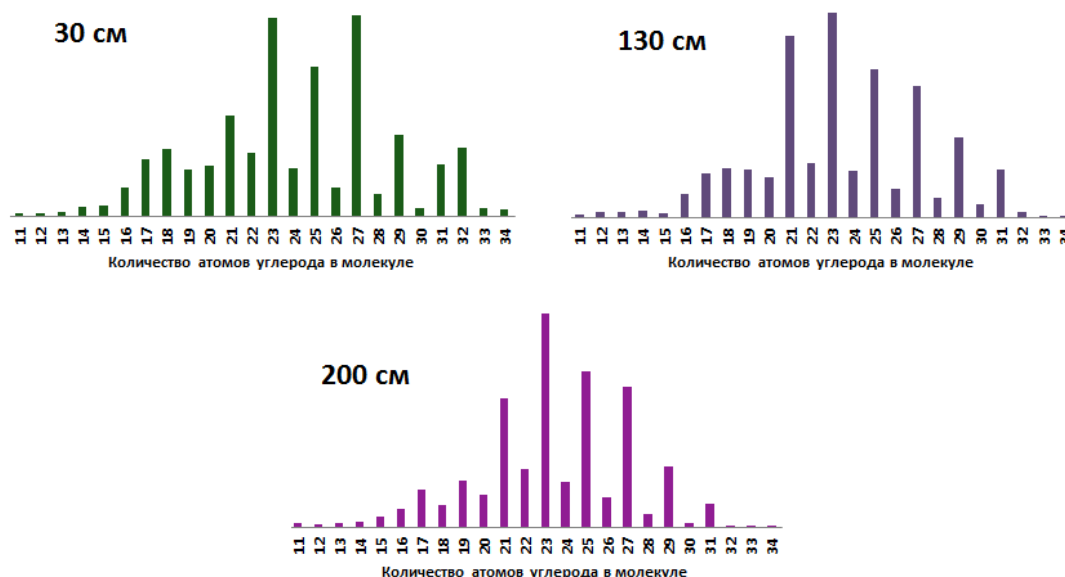


Рисунок 5.1.1. Молекулярно-массовое распределение н-алканов низинных торфов болота Кирек

Доминирующий н-алкан, индексы CPI, ACL, коэффициент влажности (Pac), а также значения соотношений C_{23}/C_{25} и C_{23}/C_{29} представлены в таблице 5.1.1.

Таблица 5.1.1. Доминирующий н-алкан, индексы Pac, C_{23}/C_{25} , C_{23}/C_{29} , CPI и ACL для торфа болота Кирек

Глубина отбора торфа, см	Доминирующий н-алкан	Pac	C_{23}/C_{25}	C_{23}/C_{29}	CPI	ACL
30	C_{23}, C_{27}	0.72	1.32	0.85	3.38	26.04
135	C_{23}	0.73	1.38	0.07	4.32	25.78
200	C_{23}	0.82	1.37	0.02	4.35	25.41

Значения индексов ACL меняются незначительно по глубине разреза, значения CPI увеличиваются с увеличением глубины отбора и, соответственно, зрелости торфа [138].

Значения коэффициента влажности R_{aq} и соотношения $n-C_{23}/n-C_{25}$ практически не меняются в осоковых торфах. Значение соотношения $n-C_{23}/n-C_{29}$ возрастает вверх по разрезу, максимального значения $n-C_{23}/n-C_{29}$ достигает в гипновом торфе на глубине 150 см.

Полициклоароматические углеводороды

Среди полициклоароматических углеводородов в торфах болота Кирек были идентифицированы бициклические (нафталин, его метил-, диметил-, триметил-, тетраметилзамещенными производные и кадален), трициклические (фенантрен, его метил-, диметил-, триметил- и тетраметилзамещенные) и тетрациклические (флуорантен и пирен). Относительные суммарные концентрации ПАУ в торфе болота Кирек приведены в таблице 5.1.2, а относительные концентрации индивидуальных соединений – в таблице 15 Приложения 2.

Таблица 5.1.2. Суммарное содержание полициклоароматических соединений в торфах болота Кирек, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Сумма бициклических	Сумма трициклических	Сумма тетрациклических
Осоковый торф			
30	56.5	39.6	3.9
135	62.2	35.2	2.7
200	47.4	51.0	1.7

Во всех исследованных осоковых торфах преобладают бициклические ароматические углеводороды, на глубине 25 и 130 – трициклические. Тетрациклические ароматические углеводороды присутствуют в низких концентрациях во всех торфах. В осоковом торфе с глубины 30 см доминируют триметилнафталины, на глубине 135 см – фенантрен, а на глубине 200 см – диметилфенантрены.

Сесквитерпеноиды

В торфах болота Кирек были идентифицированы те же сесквитерпеноиды, что и в исходных растениях-торфообразователях, а также тжоппсен. Концентрации сесквитерпеноидов в торфе болота Кирек приведены в таблице 26 Приложения 2.

Несмотря на снижение вниз по разрезу содержания суммы органических соединений липидов, состав сескви- и дитерпеноидов практически не меняется. Среди сесквитерпенов во всех торфах преобладают изомеры кадинена, высоко также содержание калакоренов.

Дитерпеноиды

Дитерпеноиды в торфах болота Кирек представлены преимущественно продуктами преобразования абиетиновой кислоты, ее моноароматического аналога, а также 8,13R-эпоксилабд-14-еном. Концентрации дитерпеноидов в торфе болота Кирек приведены в таблице 5.1.3 и в таблице 17 Приложения 2.

Таблица 5.1.3. Содержание дитерпеноидов в торфах болота Кирек, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Производные абиетиновой кислоты	Производные лабдена	Насыщенные	Ненасыщенные	УВ	КОС
30	61.8	38.2	52.2	47.8	61.3	38.7
135	96.9	3.1	89.7	10.3	96.5	3.5
200	95.7	4.3	76.7	23.3	95.0	5.0

Все исследованные торфа отличаются значительным преобладанием производных абиетиновой кислоты над лабденами, при этом содержание углеводов превышает содержание КОС. Все осоковые торфа характеризуются доминированием насыщенного углеводорода – 18-норабиетана, в приповерхностном слое торфа повышена концентрация маноилоксида.

Стероиды

Стероиды в торфах болота Кирек представлены набором производных холестерина, эргостана, стигмастана и циклоартана. Суммарные концентрации производных холестерина, эргостана, стигмастана и циклоартана в торфе болота Кирек представлены в таблице 5.1.4, а относительные концентрации индивидуальных соединений – в таблице 18 Приложения 2.

Таблица 5.1.4. Содержание групп стероидов в торфах болота Кирек, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Производные холестерина	Производные эргостана	Производные стигмастана	Производные циклоартана	Насыщенные структуры	Ненасыщенные структуры	Углеводороды	Кетоны	Спирты
30	1.3	6.0	91.4	1.4	15.6	84.4	24.1	65	10.9
135	0.3	13.3	86.5	0	53.7	46.3	9.4	82.2	8.4
200	4.1	0.1	95.9	0	22.2	77.8	54.9	45.1	0

Среди стероидов во всех исследованных образцах торфа болота Кирек преобладают производные стигмастана. Холестерол и его производные (C₂₇) были обнаружены в верхней и

нижней частях разреза в невысоких концентрациях. Наличие в торфе стероидов этой группы может быть следствием участия в составе растений-торфообразователей микроводорослей, в частности, *Botryococcus braunii*. Эти водоросли характеризуются преобладанием среди *n*-алканов высокомолекулярных гомологов и содержат в своем составе C_{27} , C_{28} , C_{29} стеролы.

В составе стероидов в верхней части разреза доминируют стигмаст-4-ен-3-он и стигмастан-3,5-диен, в заметной концентрации присутствует также стигмастан-3-он. Содержание стигмастан-3,5-диена и стигмаст-4-ен-3-она вниз по разрезу постепенно снижается (рис. 5.1.2). При этом снижение содержания стигмаст-4-ен-3-она выражено более ярко. К средней части исследованного разреза возрастает доля стигмастан-3-она, затем его концентрация резко падает.

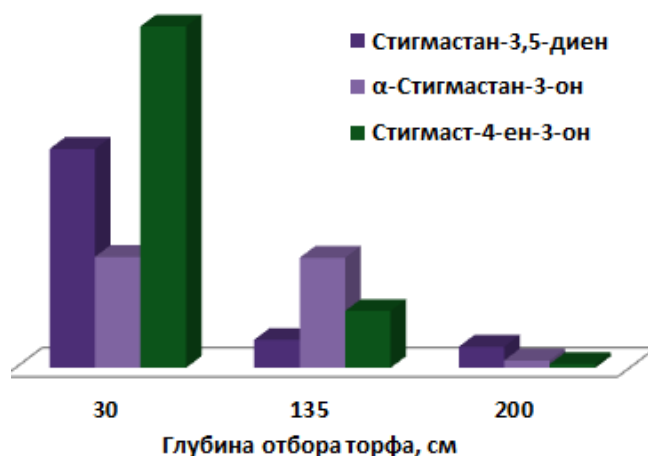


Рисунок 5.1.2. Распределение основных представителей стероидов в торфах разреза сплавины болота Кирек

По-видимому, в процессе залегания торфа на фоне снижения общего содержания стероидов имеет место гидрирование стигмаст-4-ен-3-она с образованием его насыщенного производного. Незначительное преобладание стигмаст-3,5-диена в нижней части разреза можно объяснить близостью состава липидных компонентов осоки дернистой, из остатков которой преимущественно сложен торф на этой глубине, к водным растениям, а возможно дополнительному вкладу неидентифицированных растительных разновидностей, в которых высоко содержание этого углеводорода.

Тритерпеноиды

Тритерпеноиды в исследованных образцах торфа представлены соединениями рядов циклопентахризена (производные гопана и лупана), а также пергидропицена (производные олеана и урсана) с различными боковыми заместителями и положениями ненасыщенных связей в молекулах. Структурные аналоги олеанана и лупана включают кетоны и спирты состава C_{30} с

одной-двумя ненасыщенными связями в молекулах. Среди производных урсана был идентифицирован только урс-12-ен-3-он в древесно-травяном торфе на глубине 130 см.

В отличие от стероидов, содержание ПЦТ в торфе в приповерхностном слое невелико (отношение ПЦТ к стероидам составляет 0.5), резко возрастает на глубине 130 см, в 1,5 раза превышая в этой точке концентрацию стероидов, затем снижается до уровня стероидов.

Относительные суммарные концентрации насыщенных и ненасыщенных структур, углеводов, кетонов и спиртов в торфе болота Кирек представлены в таблице 5.1.5, а индивидуальные концентрации тритерпеноидов – в таблице 19 Приложения 2.

Таблица 5.1.5. Содержание групп тритерпеноидов в низинных торфах болота Кирек. % отн.

Глубина отбора торфа, см	Производные олеана	Производные урсана	Производные лупана	Производные гопана	Насыщенные структуры	Ненасыщенные структуры	Углеводы	Кетоны	Спирты	Эфиры
30	62.9	11.5	1.5	24.2	18.0	82.0	24.7	54.3	4.5	4.8
135	69.8	10.2	4.9	15.1	15.2	84.8	15.7	73.1	0	9.2
200	0	0.6	24.9	74.5	57.9	42.1	74.5	16.3	0	9.2

Среди ПЦТ до глубины 135 см преобладают производные олеана, а среди них – D-фриедеолеан-14-ен-3-он. На глубине 200 см соединения с олеановой структурой исчезают, а среди производных лупена и гопаноидов доминируют последние. Соотношение насыщенных и ненасыщенных структур с глубиной практически не меняется.

5.2 Торфа болота Тёмное

В таблице 5.2.1 указан вид торфа, определенный по максимальному вкладу конкретных растений в формирование торфа на данной глубине.

Таблица 5.2.1. Виды исследованных торфов болота Тёмное по ботаническому составу и доминирующий н-алкан

Глубина отбора торфа, см	Вид торфа	Доминирующий н-алкан
20	Сфагновый	C ₂₃
30	Сфагновый	C ₂₅
55	Сфагновый	C ₂₅
70	Сфагновый	C ₂₅
85	Сфагново-пушицевый	C ₂₅
95	Сфагново-пушицевый	C ₂₃
105	Сфагново-пушицевый	C ₂₃
120	Сфагново-пушицевый	C ₂₃
145	Сфагново-пушицевый	C ₂₃
155	Сфагново-пушицевый	C ₂₅
165	Сфагново-пушицевый	C ₂₃
185	Сфагново-пушицевый	C ₂₅
195	Сфагново-пушицевый	C ₂₅
225	Сфагново-пушицевый	C ₂₅
245	Сфагново-пушицевый	C ₂₅
265	Сфагново-пушицевый	C ₂₅
315	Сфагново-шейхцериевый	C ₂₇
330	Сфагново-шейхцериевый	C ₂₇
360	Сфагново-шейхцериевый	C ₂₇
395	Сфагново-шейхцериевый	C ₂₃
450	Сфагново-шейхцериевый	C ₂₃
485	Сфагново-шейхцериевый	C ₂₁
545	Гипново-вахтовый	C ₂₃
565	Гипново-вахтовый	C ₂₃
590	Гипново-вахтовый	C ₂₃
615	Рогозово-гипново-хвощевой	C ₂₃
635	Рогозово-гипново-хвощевой	C ₂₃

На глубине до 315 см в ботаническом составе торфа преобладают различные виды сфагнома – *S. fuscum*, *S. angustifolium* и *S. magellanicum* с небольшой примесью *E. vaginatum* и *Sch. palustris*. Высокое содержание сфагнома в ботаническом составе торфа можно объяснить не только его широкой распространенностью, но и его относительной устойчивостью к разложению. После 330 см встречаются в основном растительные остатки *Sch. palustris*, *C. globularis* и *E. vaginatum*, а после 540 см начинает преобладать *A. palustre*. На самых высоких глубинах (ниже 600 см) встречаются также *E. palustre*, *T. latifolia* и остатки *P. sylvestris*. Таким образом, среди исследованных торфов можно выделить 6 типов по ботаническому составу:

сфагновый, сфагново-пушицево-древесный, сфагново-пушицевый, сфагново-шейхцериевый, гипново-вахтовый и рогозово-гипново-хвощевой.

н-Алканы

Наиболее представительной группой углеводородов (УВ) во всех исследованных торфах являются алканы нормального строения. Изменение индексов CPI, ACL, Paq, $C_{23}/n-C_{25}$ и $C_{23}/n-C_{29}$ для торфа по глубине разреза представлено на рисунке 5.2.1.

Скачкообразные изменения индекса влажности и C_{23}/C_{25} для торфяного разреза болота Тёмное подтверждают периодическое обсыхание этого болота. В периоды обсыхания в торфе болота Тёмное могло происходить более интенсивное развитие микроорганизмов, что согласно данным, полученным нами в модельном эксперименте, должно было привести к возрастанию содержания ненасыщенных структур и спиртов в составе циклических изопреноидов. В отличие от растений бактерии характеризуются отсутствием резкого преобладания нечётных н-алканов над чётными.

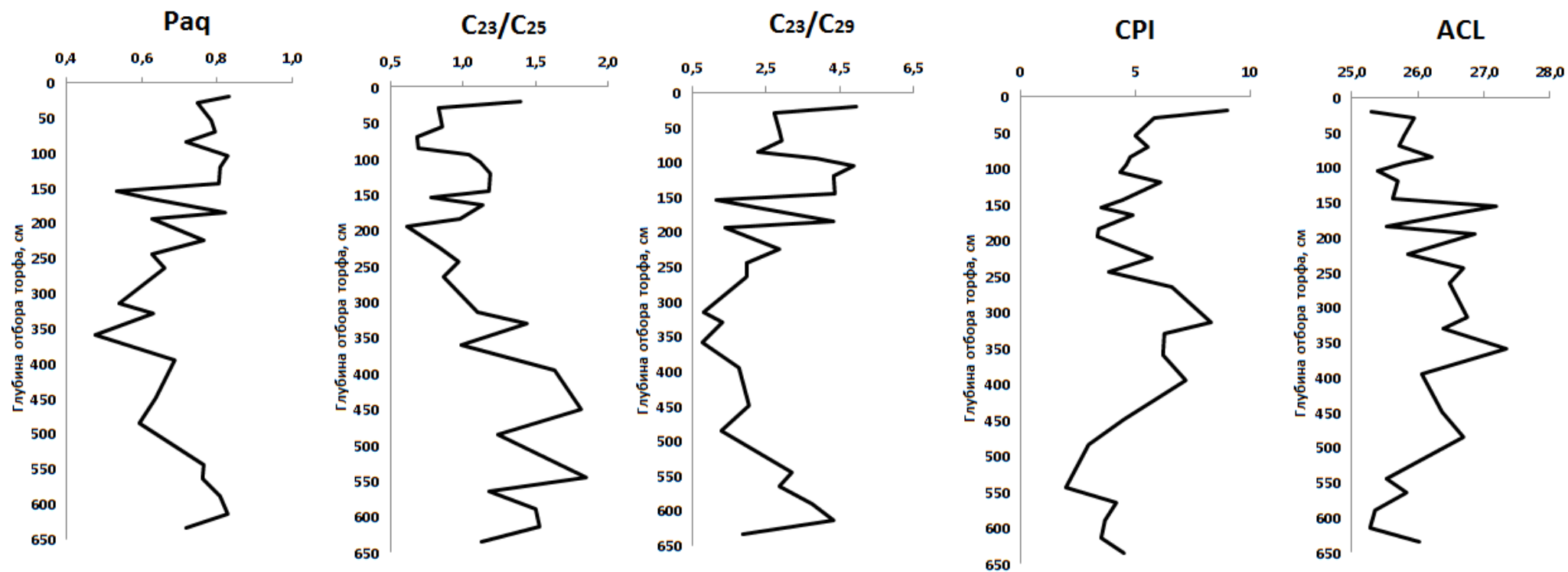


Рисунок 5.2.1. Изменение индексов CPI, ACL, P_{aq} , $n-C_{23}/n-C_{25}$ и $n-C_{23}/n-C_{29}$ по глубине разреза болота Тёмное.

В высокомолекулярной части хроматограмм отмечено заметное преобладание нечётных *n*-алканов над чётными. В торфах самые низкие значения CPI наблюдаются на высоких глубинах – 485-590 см. Величины CPI, близкие наблюдаемым в растениях на малых глубинах, свидетельствуют о невысокой микробной переработке торфа.

За счет поступления *n*-алканов, присущих бактериям и нивелирующих преобладание нечётных гомологов, в торфе происходит снижение индекса нечётности *n*-алканов в области C₂₀-C₃₂. Поэтому низкие значения CPI также могут указывать на интенсивное развитие микроорганизмов на отдельных участках залежи [69].

Алканы в липидах торфов представлены преимущественно высокомолекулярными гомологами C₁₉-C₂₆, средняя длина углеводородной цепочки (ACL) меняется от 25,3 до 27,3. Значения ACL возрастают при переходе от сфагнового торфа к сфагново-пушицевому на глубине 155 см и снова уменьшаются при переходе к торфу, сформированному в основном остатками гипнового мха на глубине 545 см. Такой сдвиг обусловлен тем, что в сфагновых и гипновых мхах преобладают низкомолекулярные *n*-алканы, а в *C. globularis* и *E. vaginatum* – более высокомолекулярные.

Значения Raq меняются от 0,48 до 0,83. Высокие значения этого показателя свидетельствуют о том, что торфяная залежь формировалась в достаточно влажных условиях. Отсутствие резких скачков в значениях и их относительно узкий интервал позволяют сделать вывод о том, что водный режим в процессе формирования болота был относительно стабильным. Однако можно выделить глубины 105-145, 185, 225 и 545-615 см, характеризующиеся относительно высокими значениями Raq и, следовательно, условиями повышенной влажности в период торфообразования. Максимальные коэффициенты влажности наблюдаются для торфа, отобранного на глубине 20, 105-145, 185, 565, 590 и 615 см. Торфа с высокими значениями коэффициента влажности характеризуются низкой степенью разложения, поскольку влажность не способствует разложению органического материала.

Значения *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ от 0,6 до 0,8 указывают на преобладание *S. fuscum* на глубине 30-85, 155 и 195-265 см, что согласуется с данными ботанического состава. Большинство образцов торфа характеризуется высокими значениями *n*-C₂₃/*n*-C₂₅, что указывает на большой вклад влаголюбивых растений в формирование торфа [61]. Достаточно высокие значения *n*-C₂₃/*n*-C₂₉ для торфов подтверждают вклад сфагноума в формирование торфа по всей глубине разреза, низкие значения *n*-C₂₃/*n*-C₂₉ указывают на вклад высших растений, таких как *E. vaginatum* и *Sch. palustris*. Повышение значений Raq и *n*-C₂₃/*n*-C₂₅ на высоких глубинах связано с тем, что в этот период происходило формирование болота за счет зарастания озера, и влажность была очень высокой.

Выводы, сделанные на основании анализа таких показателей как Paq , $\text{n-C}_{23}/\text{n-C}_{25}$ и $\text{n-C}_{23}/\text{n-C}_{29}$ могут быть искажены на участках, где по ботаническому составу много березы и *S. fuscum*. Эти растения предпочитают сухой климат, в них содержится много n-alkanes состава C_{23} и C_{25} , поэтому значения всех показателей могут повышаться [139]. Кроме того, значения относительных индексов могут быть искажены тем, что в сфагнуме содержится небольшое количество C_{29} , а в несфагновых растениях – небольшое количество C_{23} [140].

Полициклоароматические углеводороды

Достаточно высокое содержание ПАУ в торфах болота Тёмное можно объяснить их присутствием в болотных растениях, которые могли абсорбировать техногенные загрязнения из воздуха, поскольку болота расположено недалеко от дороги и от города Северск. Концентрации ПАУ в торфе болота Тёмное приведены в таблице 20 Приложения 2.

В верхней части разреза преимущественно преобладают трициклические ароматические углеводороды, а среди них – метилфенантрены. В нижней части разреза начинают доминировать бициклические ароматические углеводороды (триметил- и тетраметилнафталины). Доминирование алкилзамещенных нафталинов может быть связано с их происхождением из бициклических терпенов, содержащихся в покрытосеменных растениях, например из β -амирина [83]. Источником алкилзамещенных фенантронов может быть ретен, который образуется при ароматизации трициклических растительных смол [89] или при дегидрировании алкилированных дигидрофенантронов [86].

Сесквитерпеноиды

Концентрации сесквитерпеноидов в торфе болота Тёмное представлены в таблице 21 Приложения 2.

Среди сесквитерпенов в большинстве «кислых» торфов болота Тёмное доминируют изомеры кадинена, в нескольких пропластках сфагново-пушицевых торфов максимально содержание α -мууролена.

Дитерпеноиды

Концентрации дитерпеноидов в торфе болота Тёмное представлены в таблице 5.2.2 и в таблице 22 Приложения 2.

Таблица 5.2.2. Содержание дитерпеноидов в торфах болота Тёмное, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Производные абитиновой кислоты	Производные лабдена	Насыщенные	Ненасыщенные	УВ	КОС
20	76.2	12.7	12.7	87.3	9.1	90.9
30	44.0	56.0	56.0	44.0	14.7	85.3
55	45.8	54.3	54.3	45.7	14.5	85.5
70	34.3	65.7	65.7	34.3	9.5	90.5
85	47.2	52.8	52.8	47.2	14.0	86.0
95	32.1	67.9	67.9	32.1	5.9	94.1
105	32.1	67.9	67.9	32.1	5.9	94.1
120	43.7	56.3	56.3	43.7	17.7	82.4
145	37.6	62.4	62.4	37.6	11.2	88.8
155	75.7	15.4	15.4	84.6	38.1	61.9
165	74.2	25.8	25.8	74.2	22.3	77.7
185	35.3	64.7	64.7	35.3	8.2	91.9
195	61.1	38.9	38.9	61.1	27.8	72.2
225	40.7	59.3	59.3	40.7	10.5	89.5
245	25.6	74.4	74.4	25.6	3.2	96.8
265	46.6	53.4	53.4	46.6	15.7	84.3
315	27.3	72.7	72.7	27.3	15.1	84.9
330	62.1	38.0	38.0	62.1	37.6	62.4
360	65.1	34.9	34.9	65.1	33.7	66.3
395	86.8	13.2	13.2	86.8	61.2	38.8
450	88.2	11.8	11.8	88.2	75.6	24.4
485	87.5	12.5	12.5	87.5	51.5	48.5
545	48.8	51.2	51.2	48.8	48.8	51.2
565	24.9	75.1	75.1	24.9	12.5	87.5
590	45.8	54.2	54.2	45.8	45.8	54.2
615	83.8	16.2	16.2	83.8	58.6	41.4
635	52.8	47.2	47.2	52.8	31.4	68.6

По всей глубине разреза относительное содержание КОС превышает содержание углеводов, с глубиной эта разница становится менее значительной.

Преобладание отдельных представителей дитерпеноидов напрямую связано с ботаническим составом торфа: в сфагновых и сфагново-пушицевых торфах доминирует манноиллоксид, высоко также содержание метилдегидроабитата. В нижней части разреза в

сфагново-шейхцериевых, гипново-вахтовом торфе (590 см) и в рогозово-гипново-хвощевом (615 см) доминирует 18-норабиета-8,11,13-триен. Это соединение присутствует в рогозе и, возможно, некоторых других водных растениях, которые могли внести вклад в образование торфа нижней части залежи, сформированной на сплавине озера Мурашка. Кроме того, 18-норабиета-8,11,13-триен может являться продуктом гидролиза и последующего декарбоксилирования метилдегидроабьетата.

Стероиды

В исследованных образцах торфа присутствуют спирты и кетоны рядов эргостана, стигмастана и ланостана, на глубине 195 см зафиксирован также холестерин-3,5-диен-7-он. Относительные суммарные концентрации стероидов в торфе болота Тёмное представлены в таблице 5.2.3, а относительные концентрации индивидуальных соединений – в таблице 23 Приложения 2.

Таблица 5.2.3. Содержание групп стероидов в торфах болота Тёмное, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Производные холестерина	Производные эргостана	Производные стигмастана	Производные ланостана	Насыщенные структуры	Ненасыщенные структуры	Углеводороды	Кетоны	Спирты
20	0	14.1	85.9	0	14.5	85.5	10.9	89.1	0
30	0	12.6	87.1	0.3	5.7	94.3	2.7	71.8	25.2
55	0	20.3	79.7	0	11.5	88.5	3.7	96.3	0
70	0	5.4	94.5	0.3	18.6	81.4	1.8	78.8	19.3
85	0	3.5	96.4	0.1	14.0	86.0	4.7	62.5	32.8
95	0	15.4	84.6	0	10.5	89.5	20.9	79.1	0
105	0	0	99.9	0.1	7.9	92.1	22.2	60.1	17.6
120	0	10.8	86.4	2.9	13.3	86.7	2.8	59.0	35.4
145	0	10.8	87.8	1.4	4.3	95.7	3.7	50.0	44.9
155	0	16.1	83.9	0	13.9	86.1	18.0	82.0	0
165	0	11.9	87.8	0.3	9.1	90.9	5.7	69.2	24.8
185	0	9.2	90.8	0.1	18.4	81.7	19.2	66.8	14.0
195	5.8	8.7	85.5	0	9.6	90.4	37.0	63.0	0
225	0	12.1	87.8	0.1	8.1	91.9	5.5	75.4	19.1
245	0	0	99.96	0.04	1.9	98.1	40.2	59.3	0.51
265	0	12.2	87.8	0	6.9	93.1	33.1	61.2	5.71
315	0	18.3	81.7	0	29.2	70.9	2.1	97.9	0
330	0	13.9	86.2	0	48.8	51.2	3.9	96.1	0
360	0	21.1	78.9	0	44.4	55.6	3.6	96.4	0
395	0	14.8	85.2	0	51.6	48.4	6.4	93.6	0

450	0	11.9	88.1	0	46.9	53.1	5.0	95.0	0
485	0	10.6	89.4	0	59.7	40.4	0	100	0
545	0	10.1	89.9	0	63.3	36.7	16.8	83.2	0
565	0	12.7	87.3	0	65.9	34.1	5.2	94.8	0
590	0	9.3	90.7	0	35.5	64.6	10.1	89.9	0
615	0	6.2	91.1	0	18.6	78.7	41.1	58.9	0
635	0	16.8	81.9	0	23.1	75.6	30.8	69.2	0

Среди идентифицированных в болотных растениях и торфах стероидов наибольшей распространенностью характеризуются производные стигматана. Производные ланостана зафиксированы в очень низких концентрациях. В составе стероидов в верхнем слое сфагнового торфа болота Тёмное преобладает стигмаст-4-ен-3-он, ниже начинает доминировать стигмаст-3,5-диен-7-он и ситостерол, а содержание стигмаст-4-ен-3-она снижается и остается практически на одном уровне по всему разрезу (рис. 5.2.2). В сфагново-пушицевых торфах преобладают ситостерол, стигмаст-3,5-диен-7-он и стигмаст-3,5-диен, но в их нижней части на границе со слоем сфагново-шейхцериевых торфов доля стигмаст-3,5-диен-7-она и ситостерола в составе стероидов снижается. Возрастает содержание стигмастан-3,5-диена.

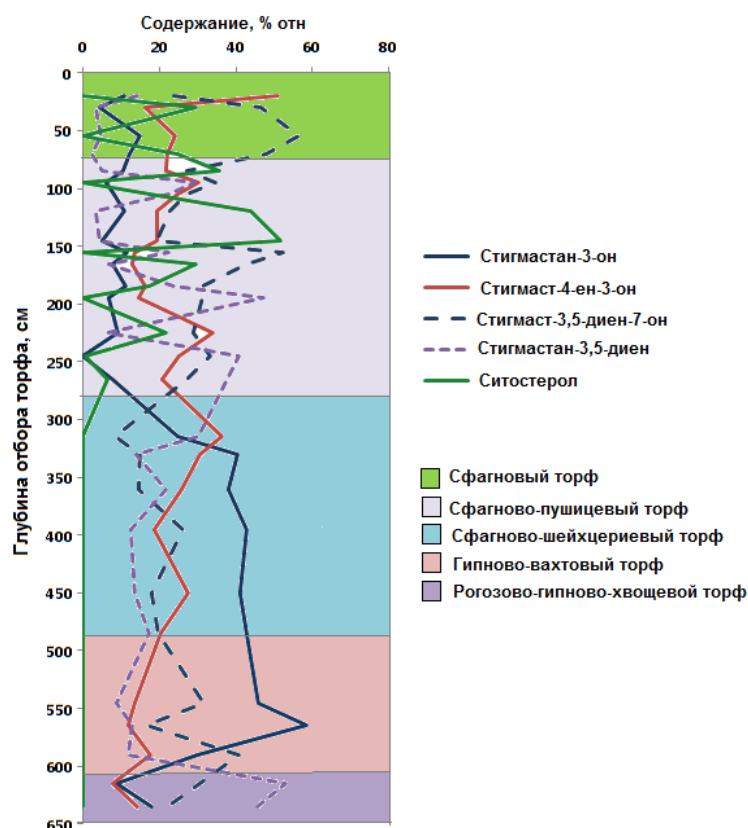


Рисунок 5.2.2. Изменение содержания стероидов, доминирующих в торфах болота Тёмное, по глубине

В сфагново-шейхцериевых торфах ситостерол исчезает, резко возрастает относительное содержание стигмастан-3-она, продолжающего доминировать и в нижележащих торфах, в которых преобладают остатки зеленых мхов и вахты. Стигмастан-3-он присутствует в *E. vaginatum*, *C. globularis*, зеленых мхах и водных растениях, но его концентрация в них невелика. Высокая относительная концентрация стигмастан-3-она в торфах свидетельствует о большей устойчивости этого соединения по сравнению с другими стероидами в условиях торфяной залежи, а приуроченность его высоких концентраций к нижней части разреза указывает на то, что стигмастан-3-он дополнительно образуется при трансформации стероидов в диагенезе. В рогозово-гипново-хвощевых торфах нижней части разреза содержание стигмастан-3-она значительно снижается, начинает доминировать стигмаст-3,5-диен.

В составе стероидов в верхней части разреза болота Тёмное преобладают ненасыщенные структуры преимущественно с кето-группами. Содержание кислородсодержащих стероидов значительно выше по сравнению с углеводородами, при этом кетоны преобладают над спиртами, и с глубиной эта тенденция становится более выраженной. В нижней части разреза в результате протекания реакций гидрирования повышается содержание насыщенных стероидов преимущественно за счет преобладания стигмастан-3-она.

Тритерпеноиды

Относительные суммарные концентрации тритерпеноидов в торфе болота Тёмное приведены в таблице 5.2.4, а относительные концентрации индивидуальных соединений – в таблице 24 Приложения 2.

Таблица 5.2.4. Содержание групп тритерпеноидов в торфах болота Тёмное, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Производные олеана	Производные лупана	Производные урсана	Производные гоана	Насыщенные структуры	Ненасыщенные структуры	Углеводороды	Кетоны	Спирты
20	35.2	23.1	0	41.7	37.3	62.8	74.8	6.2	19.0
30	69.3	9.2	11.6	10.0	6.5	93.5	65.3	16.9	16.1
55	69.0	12.1	0	18.9	10.0	90.0	65.7	16.5	16.4
70	72.2	4.6	8.5	14.8	11.5	88.5	67.4	19.3	12.2
85	67.4	8.6	7.3	16.7	12.2	87.9	72.6	16.6	9.1
95	64.9	7.2	0	28.0	18.3	81.7	56.9	32.7	10.5
105	64.5	4.2	2.71	28.5	19.2	80.8	57.9	25.8	14.1
120	54.7	20.7	13.1	11.5	8.3	91.7	39.6	13.3	43.2
145	37.8	23.1	21.1	18.0	10.0	90.0	46.1	20.8	30.6

155	59.3	6.9	0	33.8	22.7	77.3	49.9	39.4	10.8
165	56.6	8	5.2	30.2	5.3	94.7	57.9	26.9	13
185	54.4	7.6	9.0	29	14.8	85.2	54.4	29.3	11.7
195	63.9	7.2	7.7	21.2	13.0	87.0	68.1	20.6	7.9
225	72.8	0.6	2.9	23.8	12.8	87.2	73.1	26.2	0.4
245	69.1	1.6	1.8	27.5	23.6	76.4	87.2	5.5	3.8
265	69.8	1.9	0	28.4	25.6	74.4	95.8	4.2	0
315	70.0	0	0	30.0	28.4	71.6	94.9	0.7	3.4
330	39.3	1.2	0	59.6	56.2	43.8	90.0	0.7	7.9
360	25.7	0.6	0	73.8	71.9	28.1	96.1	0.4	3.3
395	28.7	0	0	71.3	65.9	34.1	92.6	1.5	5.9
450	78.8	0	0	21.2	20.5	79.5	98.2	0	0.7
485	67.0	0	0	33.0	30.1	69.9	95.1	0	3.6
545	56.6	3.5	0	39.9	26.7	73.3	88.7	0	11.3
565	49.0	3.6	0	47.5	10.0	90.0	86.7	1.5	11.9
590	60.5	0	0	39.5	24.1	75.9	92.9	0	7.1
615	56.0	1.1	0	42.9	19.3	80.7	90.8	0	9.2
635	24.9	1.4	0	73.7	63.5	36.5	94.8	0	5.2

Состав ПЦТ в сфагновых и сфагново-пушицевых торфах верхней части разреза соответствует составу растений-торфообразователей – высоко содержание D-фриедеолеан-14-ен-3-она, но преобладает продукт его восстановления и последующей дегидратации D-фриедеолеан-14-ен. Ниже по разрезу в сфагново-шейхцериевых, гипново-вахтовых и рогозово-гипново-хвощевых торфах содержание соединений со структурой олеана значительно снижается, на глубине > 2 м исчезают соединения со спиртовым заместителем, возрастает относительное содержание соединений ряда гопана с преобладанием гопана $C_{31} R$, характерного для «кислых» торфов сплавин.

Для верхней части разреза характерно преобладание ненасыщенных структур, а для нижней – насыщенных, что можно объяснить длительным воздействием кислой среды. При этом практически на всех глубинах содержание углеводов превышает содержание КОС, с глубиной КОС практически исчезают. Среди кислородсодержащих тритерпеноидов кетоны преобладают над спиртами практически во всех образцах.

5.3 Торфа болота Средне-Васюганское

По ботаническому составу торф на исследованных глубинах является преимущественно сфагновым с примесями пушицы на глубине 202, 277-297 и 347 см.

Таблица 5.3.1. Виды исследованных торфов болота Средне-Васюганское по ботаническому составу и доминирующий н-алкан

Глубина отбора, см	Вид торфа	Доминирующий н-алкан
2	Фускум	C ₂₅
57	Фускум	C ₂₅
147	Сфагновый мочажинный	C ₂₃
202	Пушицево-сфагновый	C ₂₃
222	Сфагновый верховой	C ₂₅
247	Комплексный верховой	C ₂₅
272	Ангустифолиум	C ₂₃
277	Пушицево-сфагновый	C ₂₃
287	Пушицево-сфагновый	C ₂₃
302	Сфагновый мочажинный	C ₂₅
327	Комплексный верховой	C ₂₅
352	Пушицевый	C ₂₅

н-Алканы

Наиболее представительной группой углеводородов (УВ) во всех исследованных торфах являются алканы нормального строения. Исключение составляет торф, отобранный на глубине 222 см, в котором преобладают пентациклические терпеноиды. Максимальные концентрации отмечены в торфах, в ботаническом составе которых присутствует пушица. Изменение индексов CPI, ACL, Paq, C₂₃/н-C₂₅ и C₂₃/н-C₂₉ для торфа по глубине разреза представлено на рисунке 5.3.1.

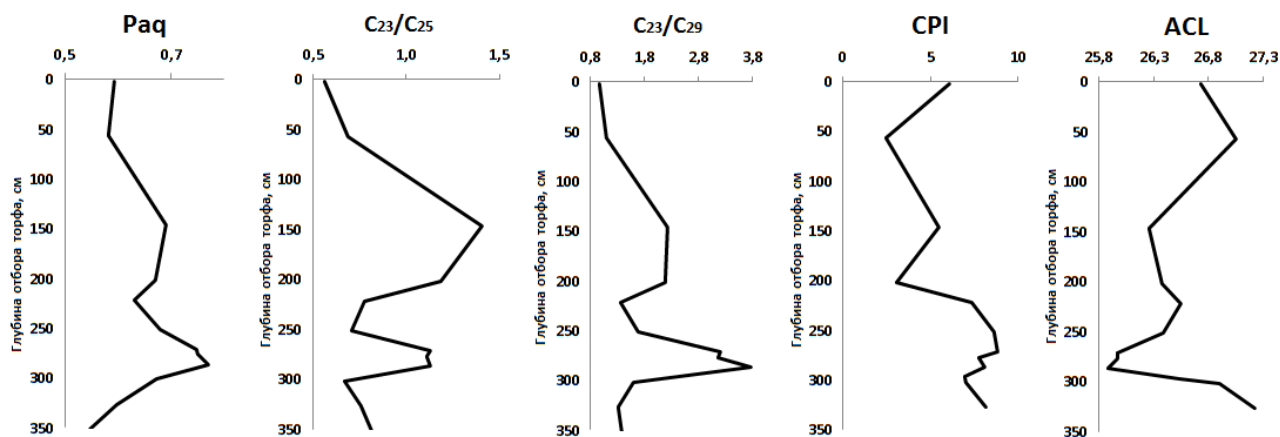


Рисунок 5.3.1. Изменение индексов CPI, ACL, Paq, н-C₂₃/н-C₂₅ и н-C₂₃/н-C₂₉ по глубине разреза болота Средне-Васюганское.

Индекс влажности меняется от 0,55 до 0,75. Наблюдается постепенное увеличение значений R_{aq} с увеличением глубины отбора торфа до глубины 287 см и резкое снижение ниже по разрезу. Изменение индекса влажности достаточно хорошо коррелирует с изменением индексов C_{23}/C_{25} и C_{23}/C_{29} . Высокие значения R_{aq} и C_{23}/C_{25} указывают на формирование торфа в условиях повышенной влажности.

Значения CPI с глубиной меняются незначительно, что может быть обусловлено устойчивостью сфагновых мхов, преимущественно слагающих торф, к разложению. Отмечено резкое снижение CPI на глубине 57 и 202 см, что может указывать на высокую степень микробной переработки торфа на этих глубинах.

Алканы в исследованных торфах болота Средне-Васюганское представлены высокомолекулярными гомологами с нечётным числом атомов углерода. Средняя длина углеводородной цепочки меняется от 25,9 до 27,2, при этом доминирующими являются гомологи C_{23} и C_{25} . Это согласуется с ботаническим составом торфа, в котором преобладают преимущественно сфагновые мхи. Значения ACL возрастают при переходе от сфагнового к сфагново-пушицевому торфу, что характерно и для исследованного торфа болота Тёмное. В торфе с преобладанием пушицы, отобранном на глубине 347 см, повышено содержание гомолога C_{31} .

Содержание токоферолов в составе идентифицированных соединений меняется по разрезу в пределах 3.2–7.0 % отн. Максимальные абсолютные концентрации отмечены в одном из образцов пушицевых и комплексных верховых торфов, а также в сфагновом верховом торфе. Среди токоферолов во всех торфах значительно преобладает α -форма, повышено содержание γ -формы, ацетат α -токоферола обнаружен не был.

Полициклоароматические углеводороды

Доля ПАУ в составе липидных компонентов торфов невелика (0.18-0.33% отн.). Концентрации ПАУ в торфе болота Средне-Васюганское приведены в таблице 5.3.2 и в таблице 25 Приложения 2.

Таблица 5.3.2. Суммарное содержание полициклоароматических соединений в торфах болота Средне-Васюганское, % отн.

Глубина отбора, см	Бициклические ароматические углеводороды	Трициклические ароматические углеводороды	Тетрациклические ароматические углеводороды
2	40.8	52.5	6.7
57	18.4	77.8	3.8
147	22.2	70.3	7.5
202	35.1	59.4	5.5
222	40.6	56.3	3.2
252	43.8	53.2	3.0
272	40.1	56.4	3.5
277	41.0	52.9	6.0
287	25.4	72.3	2.4
302	36.7	60.5	2.9
327	40.7	57.0	2.3
352	25.4	74.6	0

Максимальная концентрация ПАУ зафиксирована в сфагновом верховом торфе. В составе ПАУ преобладают трициклические соединения, среди которых в большинстве максимальна концентрация незамещенного фенантрена. Тетрациклические ароматические углеводороды, представленные флуорантеном и пиреном, присутствуют в торфах разреза в следовых концентрациях.

Сесквитерпеноиды

Концентрации сесквитерпеноидов в торфе болота Средне-Васюганское приведены в таблице 26 Приложения 2.

В составе сесквитерпеноидов в большинстве торфов разреза преобладают калакорены и высока концентрация кадиненов. В отдельных пропластках торфа нижней части разреза, наряду с кадиненами, отмечена повышенная доля кадалена.

Дитерпеноиды

Концентрации дитерпеноидов в торфе болота Средне-Васюганское приведены в таблице 5.3.3 и в таблице 27 Приложения 2.

Таблица 5.3.3. Суммарное содержание дитерпеноидов в торфах болота Средне-Васюганское, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Производные абиетиновой кислоты	Производные лабдена	Углеводороды	КОС
2	41.0	57.4	25.4	74.6
57	65.4	23.3	48.2	51.8
147	12.7	83.4	6.4	93.6
202	90.7	6.9	39.4	60.6
222	94.3	4.6	92.3	7.7
252	92.8	4.9	83.8	16.2
272	93.8	3.5	92.6	7.4
277	97.7	0.8	97.4	2.6
287	95.5	3.5	96.6	3.5
302	88.6	7.7	92.3	7.7
327	93.8	2.8	97.2	2.8
352	97.1	0.5	99.2	0.8

В верхней части разреза до глубины 202 см доминируют КОС. Ниже по разрезу начинают значительно преобладать производные абиетиновой кислоты.

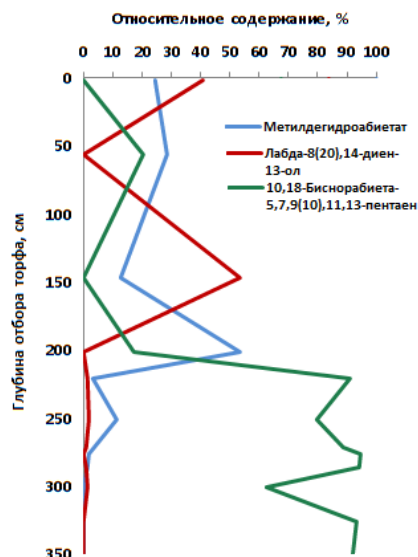


Рисунок 5.3.2. Изменение содержания дитерпеноидов, доминирующих в торфах болота Средне-Васюганское по глубине

Среди дитерпеноидов в торфах верхней части разреза преобладают кислородсодержащие преимущественно лабда-8(20),14-диен-13-ол, а среди УВ – ретен. На глубине, превышающей 2 м, доля кислородсодержащих и ретена резко падает, начинает значительно преобладать 10,18-биснорбиета-5,7,9(10),11,13-пентаен (рис. 5.3.2.2), отсутствующий в биопродуктах, но являющийся возможным продуктом частичного гидрирования молекул присутствующего в растительной биомассе ретена за счет продолжительного воздействия кислой среды болота.

Стероиды

Концентрации стероидов в торфе болота Средне-Васюганское приведены в таблице 5.3.4 и в таблице 28 Приложения 2.

Таблица 5.3.4. Суммарное содержание стероидов в торфах болота Средне-Васюганское, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Производные холестана	Производные эргостана	Производные стигматана	Производные ланостана	Производные циклоартана	Насыщенные структуры	Ненасыщенные структуры	Углеводороды	Кетоны	Спирты
2	0.5	15.5	81.9	0	2.2	2.2	97.8	4.9	39.9	55.1
57	0	8.1	85.0	3.7	3.2	11.1	88.9	3.1	42.0	54.9
147	2.1	22.2	75.5	0	0.2	16.4	83.6	5.1	39.3	54.1
202	8.9	9.4	81.2	0.5	0	20.3	79.7	11.0	46.3	42.7
222	0	14.6	84.7	0.7	0	25.1	74.9	7.9	45.3	45.8

252	0	13.3	86.0	0.7	0	17.4	82.6	9.7	41.5	48.2
272	7.4	15.5	76.9	0.2	0	2.3	97.7	15.5	36.8	47.7
277	4.6	22.3	72.9	0.2	0	8.9	91.2	12.7	37.3	50.0
287	5.3	17.4	77.3	0.1	0	8.4	91.6	10.5	36.5	53.0
302	8.9	9.21	81.6	0.4	0	3.0	97.0	11.8	30.8	57.4
327	0.4	13.8	83.7	0.9	1.3	10.1	89.9	3.0	34.4	60.1
352	0	16.7	80.7	1.1	1.6	9.3	90.8	3.3	34.6	62.1

Концентрация стероидов в фускум торфе, комплексном и сфагновом верховых ниже, чем ПЦТ. В сфагновых мочажинных торфах их относительная концентрация существенно выше, а в большинстве торфов с преобладанием пушицы они содержатся в близкой концентрации с ПЦТ. По всему разрезу в составе стероидов доминируют производные стигмастана (C_{29}). При этом в составе стероидов большинства торфов преобладает ситостерол, образующийся в результате частичного гидрирования стигмастерола, доминирующего в *S. magellanicum* и в приповерхностном слое сфагнового торфа.

Производные холестана (C_{27}) в заметных количествах (до 10 % от суммы стероидов) присутствует в сфагновых мочажинных, пушицево-сфагновых торфах и в торфе ангустифолиум. В остальных они либо отсутствуют, либо содержатся в следовых количествах. В невысоких концентрациях в разрезе встречаются производные ланостана и циклоартана (C_{30} и C_{31}). Их максимальное количество зафиксировано в фускум торфах, пушицевом и комплексном верховом нижней части разреза. Эргостаны (C_{28}) распределены в разрезе бессистемно.

Частичное гидрирование стероидов фиксируется уже в приповерхностным слое, где доля стигмастерола, содержащего две ненасыщенные связи и доминирующего в *S. magellanicum*, в 3 раза ниже мононенасыщенного ситостерола и продолжает снижаться с увеличением глубины захоронения торфа.

Тритерпеноиды

Концентрации тритерпеноидов в торфе болота Средне-Васюганское приведены в таблице 5.3.5 и в таблице 29 Приложения 2.

Таблица 5.3.5. Содержание групп тритерпеноидов в торфах болота Средне-Васюганское, % отн.

	Производные олеана	Производные лупана	Производные урсана	Производные гопана	Насыщенные структуры	Ненасыщенные структуры	Углеводороды	Кетоны	Спирты
2	77.0	0	3.0	20.0	20.0	80.0	93.0	5.3	1.7
57	82.4	0.1	3.4	14.2	14.2	85.8	85.8	6.8	7
147	78.0	0.9	11.2	9.9	9.9	90.1	59.2	32.8	8.0
202	65.1	1.7	2.4	30.8	30.8	69.2	89.2	4.6	6.2
222	69.0	0.6	3.2	27.2	27.2	72.8	88.4	7.1	4.5
252	72.7	0.9	6.2	20.2	20.2	79.8	79.5	11.1	8.8
272	83.9	2.2	6.4	7.5	7.5	92.5	60.7	25.8	13.5
277	70.0	1.8	9.3	19.0	19.0	81.0	65.9	18.7	15.5
287	79.3	2.9	5	12.8	12.8	87.2	74.4	14.1	11.5
302	74.2	2.4	9.6	13.8	13.8	86.2	65.9	18.2	15.9
327	84.3	1.3	9.9	4.6	4.6	95.4	59.7	15.1	25.1
352	90.2	0.7	3.5	5.6	5.6	94.4	72.2	8.6	19.3

Содержание ПЦТ, на 70-90% представленных производными пергидропицена, преимущественно УВ (56-75%), не связано с видовыми особенностями торфа и степенью его разложения. При этом содержание ненасыщенных структур значительно превышает содержание насыщенных. Максимальные концентрации зафиксированы в средней части разреза в сфагновом верховом и комплексном верховом торфах.

Среди ПЦТ во всех торфах преобладает D-фриеодолеан-14-ен, в то время как в исходных торфообразователях преобладает D-фриеодолеан-14-ен-3-он. Отсутствие заместителя на месте кетогруппы в доминирующих в торфах ПЦТ свидетельствует о возможности ее восстановления до гидроксильной с последующей дегидратацией в условиях торфяной залежи.

5.4 Торфа болота у пос. Пангоды

Были исследованы образцы торфа лесотундры, отобранные в 2009 г на глубине 15 см и 2012 г на глубине 35 см. Основными предшественниками липидов являются алканы нормального строения, высоко также содержание пентациклических терпеноидов. В целом, торф с глубины 35 см характеризуются более высоким содержанием всех исследованных групп липидов по сравнению вышележащим.

н-Алканы

В составе н-алканов торфа, отобранного на глубине 15 см, велико относительное содержание н-С₂₅, а в торфе, отобранном на глубине 350 см – н-С₃₁.

Доминирующий н-алкан, индексы CPI, ACL, коэффициент влажности (Paq), а также значения соотношений C₂₃/C₂₅ и C₂₃/C₂₉ представлены в таблице 5.4.1.

Таблица 5.4.1. Доминирующий н-алкан, индексы Paq, C₂₃/C₂₅, C₂₃/C₂₉, CPI и ACL для торфа болота у пос. Пангоды

Глубина отбора торфа, см	Доминирующий н-алкан	Paq	C ₂₃ /C ₂₅	C ₂₃ /C ₂₉	CPI	ACL
15	C ₂₅	0.49	0.35	0.63	6.99	39.04
35	C ₃₁	0.33	0.72	0.47	6.16	33.18

Исследованные торфа характеризуются невысокими значениями коэффициента влажности, а также соотношений C₂₃/C₂₅ и C₂₃/C₂₉, что указывает на достаточно сухие условия формирования торфа. Высокие величины CPI свидетельствуют о невысокой микробной переработке торфа.

Циклические изопреноиды

Концентрации сесквитерпеноидов, дитерпеноидов, стероидов и пентациклических терпеноидов в торфе болота у пос. Пангоды представлены в таблицах 30-33 Приложения 2.

В составе сесквитерпеноидов значительно преобладает 1,1,4α-триметил-5,6-диметилендекагидронафталин, также были идентифицированы изомеры кадинена, калакорена и каламенен. В торфе, отобранном на глубине 35 см был обнаружен также α-мууролен.

Среди дитерпеноидов были обнаружены ненасыщенные производные абиетиновой кислоты, представленные только углеводородами, а также производные лабдена. При этом в приповерхностном слое максимально содержание маноилоксида, а на глубине 35 см – лабда-8,12,14-триена.

Стероиды торфов болота у пос. Пангоды характеризуются высоким содержанием производных стигмастана и ланостана с преобладанием в обоих образцах ацетат ланоста-8,24-диен-3-ола. В составе ПЦТ доминируют производные фриедоолеана, на глубине 35 см практически в равной с ними концентрации присутствуют производные урсана. В приповерхностном слое максимально содержание D-фриедоолеан-14-ен-3-она, а на глубине 35 см – ацетата урс-12-ен-3-ола. С увеличением глубины захоронения торфа доминирующие в приповерхностном слое производные олеановых структур с ненасыщенной связью в положении 14 сменяются на 12-еновые. Производные гопана были обнаружены в следовых количествах, что вероятно можно объяснить слабым развитием бактериального сообщества в условиях холодного климата лесотундры.

Особенностью торфов этой залежи являются следовые количества присутствующих в них гопаноидов при повышенном содержании суммы ПЦТ по сравнению со стероидами, отсутствие в составе стероидов соединений C₂₇ и повышенная доля ацетилированных производных среди стероидов, ПЦТ и токоферолов.

Сравнение химического состава торфов различных болот

Состав соединений, преобладающих в составе н-алканов и циклических изопреноидов, в верхних частях залежей исследованных торфов, в наибольшей степени связан с составом липидов исходной растительной биомассы. Дальнейшее преобразование биомаркеров и ПАУ в пределах отдельных видов торфа определяется степенью микробной переработки и кислотностью среды торфообразования.

Верховые торфа южной и средней тайги близки по составу стероидов и терпеноидов, доминирующих в верхних частях разрезов – ненасыщенных производных стигмастана и фриедоолеана и несколько отличаются по составу сескви- и дитерпеноидов. Кроме того, верховые торфа южной тайги отличаются от торфов средней тайги пониженным суммарным содержанием липидов. Это может быть связано более высокими температурами при торфообразовании, способствующими повышению микробной активности, а также с выносом продуктов разложения торфа поверхностными водами.

Показано, что для всех исследованных залежей с увеличением глубины залегания торфа и, в большинстве, степени его разложения в составе циклических изопреноидов возрастает относительное содержание углеводов и снижается относительное содержание кислородсодержащих органических соединений, наличие в которых функциональных групп способствует, видимо, их включению в надмолекулярные комплексы типа гуминовых кислот и вывода с болотными водами из состава липидов.

Для торфа болота Тёмное наблюдается более значительное снижение содержания кислородсодержащих соединений с глубиной, что может быть связано с повышенной активностью микроорганизмов в условиях более мягкого климата. На это же указывает преобладание среди УВ нижней части этого торфяного разреза производных гопана. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии бактерий на трансформацию органических соединений в южно-таежной залежи.

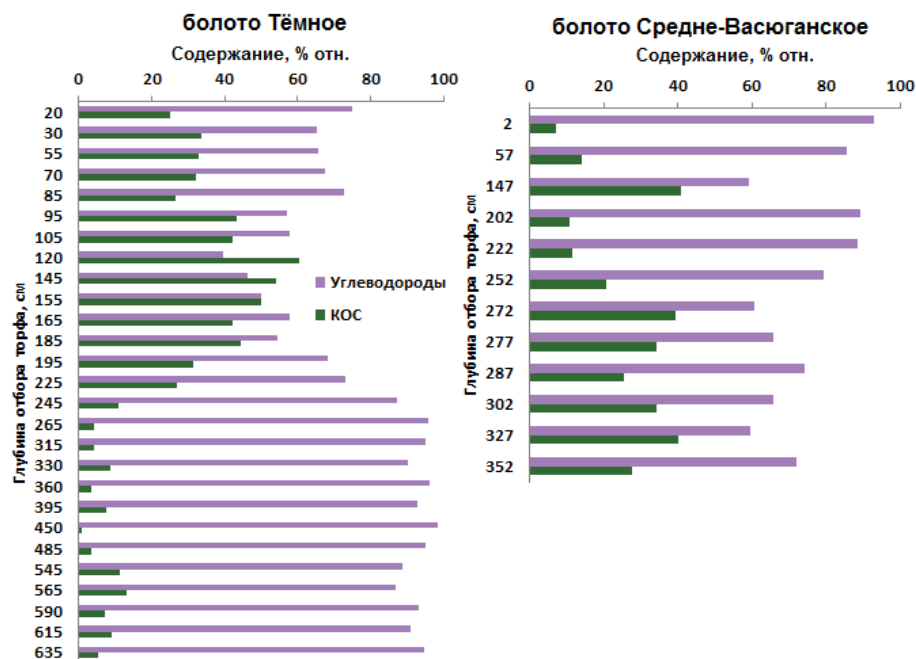


Рисунок 5.3. Углеводороды и КОС в составе пентациклических терпеноидов верховых торфов

Основные отличия в характере изменения органических соединений липидов по разрезу болот южной тайги связаны с различной средой торфонакопления. Длительное воздействие кислой среды на торфа болота Тёмное привело к повышению относительного содержания насыщенных стероидов и тритерпеноидов с глубиной.

Сопоставление состава торфа, отлагавшегося в средней тайге с торфом из лесотундры, накапливавшегося при существенно более низкой температуре показало, что снижение температуры окружающей среды приводит к повышению коэффициента нечётности *n*-алканов. Это может быть связано с низкой активностью микроорганизмов, обеспечивающей в торфе из лесотундры величины *CPI*, близкие к болотным растениям. За счет меньшей активности микроорганизмов торфа, формировавшиеся в более суровых климатических условиях, характеризуются более низким содержанием гопаноидов, отсутствием среди циклических изопреноидов производных холестерина и соединений со спиртовыми заместителями. Отличаются, кроме того, повышенным содержанием сквалена, производных ланостана и кетозамещенных структур, более низким

соотношением концентраций стероидов к пентациклическим терпеноидам и повышенным содержанием ацетатов α -токоферола, лупенола, стенолов и оланолов (рис. 5.4).

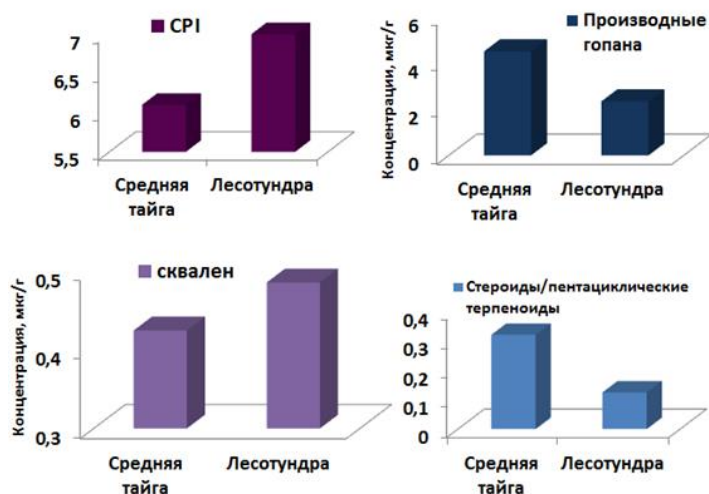


Рисунок 5.4. Отличия в содержании и составе липидов торфов различных природных зон

Таким образом, суммарное содержание органических соединений липидов в торфе зависит от его ботанического состава, водного режима болота и температурных условий торфонакопления, оно возрастает в травянистых торфах и в торфах, отлагавшихся в условиях более низких температур. С увеличением глубины залегания в составе циклических изопреноидов большинства торфов повышается доля УВ за счет снижения доли кислородсодержащих соединений, наличие в которых функциональных групп способствует, видимо, их включению в надмолекулярные комплексы типа гуминовых кислот. Понижение температуры окружающей среды способствует консервации липидных компонентов в торфе, приводит к повышению относительного содержания сквалена, α -токоферола, производных ланостана, кетопроизводных стероидов и пентациклических терпеноидов, а также к снижению содержания производных гопана, соотношения концентраций стероидов к пентациклическим терпеноидам.

ВЫВОДЫ

1. Отдельные виды водных и наземных растений, участвующих в формировании торфа, значительно различаются между собой по молекулярно-массовому распределению *n*-алканов, составу соединений, преобладающих среди стероидов, би-, три- и пентациклических терпеноидов, наличию сквалена, содержанию токоферолов и ПАУ. Это находит свое отражение в особенностях состава и распределения этих структур в торфах различных видов.
2. Микробное воздействие на торф приводит к снижению общего содержания липидов, возрастанию относительного содержания высокомолекулярных (C_{27} - C_{31}) и доминирующих в бактериях C_{16} - C_{20} гомологов *n*-алканов. В составе ПАУ и циклических изопреноидов снижается доля соединений с двумя циклами, среди стероидов – производных холестерина и эргостана, а среди бициклических терпеноидов – соединений с короткими боковыми заместителями. Стероиды и ПЦТ обогащаются ненасыщенными структурами и соединениями со спиртовыми группами. В составе ПЦТ появляются отсутствовавшие в исходном торфе гоп-22(29)-ен-3-он, $17\alpha,21\beta$ -гопаны C_{29} и C_{30} , возрастает содержание $17\beta,21\beta$ -гопана C_{30} , что свидетельствует о частичном участии ПЦТ бактерий в формировании химического состава биodeградированного торфа.
3. Кислая среда в процессе торфообразования способствует сохранению липидных компонентов, затрудняет протекание реакций омыления сложных эфиров, приводит к увеличению концентрации насыщенных структур за счет интенсивного протекания процессов гидрирования, а также к снижению содержания спиртов и образованию кетопроизводных стероидов и тритерпеноидов в результате внутримолекулярной миграции атомов водорода. Нейтральная среда накопления ОВ, напротив, способствует сохранению в торфе кислот и спиртовых производных циклических изопреноидов.
4. С увеличением глубины залегания в составе циклических изопреноидов большинства торфов повышается доля УВ за счет снижения концентрации молекул, содержащих реакционноспособные кислородсодержащие группы, наличие которых способствует включению этих молекул в надмолекулярные комплексы типа гуминовых кислот и удалению их из состава липидов.
5. Пониженная температура окружающей среды, тормозящая развитие микроорганизмов, способствует консервации липидных компонентов в торфах. Показателями, позволяющими фиксировать снижение палеотемпературы в период

отложения торфа, могут служить низкое содержание среди ПЦТ торфа производных гопана и величина отношения стероидов к ПЦТ, высокое содержание ацетилпроизводных стероидов и величина CPI.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головацкая, Е.А. Разложение растительных остатков в торфяных почвах олиготрофных болот / Е. А. Головацкая, Л. Г. Никонова // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2013. – № 3 (23). – С 137-151.
2. Бурмистрова, Т. И. Исследование свойств торфа для решения экологических проблем / Т. И. Бурмистрова, Т. П. Алексеева, Л. Д. Стахина, В. П. Середина // Химия растительного сырья. – 1009. – № 3. – С. 157-160.
3. Савельева, А.В. Состав гуминовых кислот торфов разной степени гумификации / А.В. Савельева, Н.В. Юдина, Л.И. Инишева // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 21-25.
4. Савельева, А.В. Изменение химического состава болотных растений в процессе торфообразования / А.В. Савельева, Н.В. Юдина // Химия растительного сырья. – 2003. – №3. – С. 17–20.
5. Ломовский, О.И. Изменение состава и свойств водорастворимых компонентов торфа при механохимической обработке / О.И. Ломовский, А.А. Иванов, О. А.Рожанская, Н. В.Юдина, К. Г. Королев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004.– Т.12.– № 3. – С. 355–361.
6. Маслов, С.Г. Изменение антиоксидантной активности гуминовых и фульвокислот в процессе хранения / С.Г. Маслов, С.А. Кусмауль, О.А. Воронова, Е. И. Короткова // Химия растительного сырья. – 2013. – № 4. – С. 193-199.
7. Маслов, С. Г. Исследование распределения минеральных примесей в окисленных бурых углях Итатского месторождения / С. Г. Маслов, А. Б. Трофимов, С. И. Арбузов // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316, № 3: Химия. — С. 49-53
8. Инишева, Л.И. Особенности гуминовых кислот Западносибирских торфов / Л.И. Инишева, Т.В. Ласукова, Г.В.Ларина //Вестник Кемеровского государственного университета. – 2014. – № 4-1 (60). – С. 67-71.
9. Инишева, Л.И. Характеристика фракционного состава органического вещества торфов / Л.И. Инишева, Л. Шайдак // Вестник Тюменского государственного университета. – 2013. – № 4. – С. 95-104.
10. Коронатова, Н.Г. Изменение массы торфа в процессе его разложения на болотах Польши и Западной Сибири / Н.Г. Коронатова, С.В. Шибарева // Сибирский экологический журнал. – 2010. – № 3. – С. 445-451.

11. Коржов, Ю. В. Состав гексан-хлороформного экстракта верховых торфов южной тайги Западной Сибири / Ю. В. Коржов, Н. Г. Коронатова // Химия растительного сырья. – 2013. – №3. – С. 213–220.
12. Коронатова Н.Г. Основные группы органических соединений битумов верховых торфов и изменение их содержания в результате деструкции торфа // Проблемы изучения и использования торфяных ресурсов Сибири: Материалы Третьей международной научно-практической конференции. – 2015. – С. 136-140.
13. Федько, И. В. Сравнительное изучение химического состава и биологической активности торфа в зависимости от степени его разложения / И. В. Федько, М. В. Гостищева, Р. Р. Исмаева // Химия растительного сырья. – 2008. – №1. – С. 127–130.
14. Прейс, Ю.И. Региональные особенности болотообразовательного процесса в лесной зоне Западной Сибири / Ю. И. Прейс // Актуальные проблемы геоботаники: Тезисы докладов III Всерос. школы-конф. – Петрозаводск, 2007. – Т. 2. – С. 132–136.
15. Прейс, Ю. И. Оценка потоков минерального вещества по свойствам торфяных отложений Бакcharского болота (южная тайга Западной Сибири) / Ю. И. Прейс, В. А. Бобров, В. В. Будашкина, В. М. Гавшин // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 1. – С. 43–47.
16. Прейс, Ю.И. Реконструкция высокого разрешения палеоэкотопов болот южной тайги Западной Сибири как отклик на изменения климата голоцена / Ю.И. Прейс, И.В. Курьина // Исследование природно-климатических процессов на территории Большого Васюганского болота. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. – С. 14–38.
17. Прейс, Ю.И. Палеокриогенные процессы в торфяных отложениях юга лесной зоны Западной Сибири // Климатология и гляциология Сибири: Материалы Международной научно-практической конференции. – Томск, 2012. – С. 226–227.
18. Серебrenникова, О. В. Состав углеводов органического вещества торфов юга Западной Сибири / О. В. Серебrenникова, Ю. И. Прейс, П. Б. Кадычагов, Е. В. Гулая // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 40–50.
19. Стрельникова, Е. Б. Кислородсодержащие органические соединения битуминозных компонентов верховых торфов юга Западной Сибири / Е. Б. Стрельникова, О. В. Серебrenникова, Ю. И. Прейс // Химия твердого топлива. – 2014. – № 2. – С. 12–18.

20. Дучко, М. А. Углеводороды в торфах и воде болота Цыганово / М. А. Дучко // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири. – Том 1. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2012. – С. 539–541.
21. Дучко, М. А. Исследование состава и трансформации органического вещества болот юга Западной Сибири / М. А. Дучко, Е. В. Гулая, О. В. Серебренникова // Болота и биосфера : материалы VIII Всероссийской с международным участием научной школы (10-15 сентября 2012 г., Томск). – Томск: Издательство Томского государственного педагогического университета. – 2012. – С. 175-179.
22. Дучко, М. А. Состав углеводородов и кислородсодержащих соединений в липидах верховых торфов юга Западной Сибири / М. А. Дучко, Е. В. Гулая, О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова // Химия нефти и газа: материалы VIII Международной конференции (24-28 сентября 2012 г.). – Томск: Томский государственный университет. – 2012. – С. 94-98.
23. Дучко, М. А. Особенности состава битуминозных компонентов болотных вод юга Западной Сибири / М. А. Дучко, Е. В. Гулая, О. В. Серебренникова // Материалы II международной научно-практической конференции 21 век: фундаментальная наука и технологии (15-16 августа 2013 г., Москва). – Москва. – 2013. – С. 109-111.
24. Дучко, М. А. Распределение n-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениях болота Тёмное / М. А. Дучко, Е. В. Гулая, О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Ю. И. Прейс // Известия Томского Политехнического Университета. – 2013. – Т. 323. – № 1. Науки о Земле. – С. 40–44.
25. Дучко, М. А. Состав и распределение углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в торфе болота Тёмное и болотных растениях / М. А. Дучко, О.В. Серебренникова, Е.В. Гулая, Е.Б. Стрельникова, П.Б. Кадычагов // Трофимуксовские чтения – 2013: Материалы всероссийской молодёжной научной конференции с участием иностранных ученых, г. Новосибирск, 08-14 сентября 2013 г. – Новосибирск: Редакционно-издательский центр НГУ, 2013. – С. 564-566.
26. Дучко, М. А. Распределение алканов в органическом веществе торфа разреза болота «Тёмное» / М. А. Дучко, Е. В. Гулая, И.В. Русских // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня

- рождения академика В. А. Обручева и 130-летию академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. – Том I. – 2013. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С. 527-528.
27. Дучко, М. А. Распределение кислородсодержащих соединений в органическом веществе торфа разреза болота Тёмное / М. А. Дучко, Е. В. Гулая, И.В. Русских // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 130-летию академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. – Том I. – 2013. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С. 529-530.
 28. Дучко, М. А. Изменение состава углеводов в разрезе залежей торфа на юге Западной Сибири / М. А. Дучко, Е. В. Гулая // Десятое сибирское совещание по климато-экологическому мониторингу: тезисы российской конференции. / Под. ред. М.В. Кабанова, г. Томск, 14-17 октября 2013 г. – Томск: изд-во Аграф-Пресс, 2013. – С. 198-199.
 29. Дучко, М. А. Оценка влияния антропогенных факторов на состав битуминозных компонентов торфов юга Западной Сибири по данным о составе углеводов / М. А. Дучко, Е. В. Гулая, О.В. Серебренникова // Десятое сибирское совещание по климато-экологическому мониторингу: тезисы российской конференции. / Под. ред. М.В. Кабанова, г. Томск, 14-17 октября 2013 г. – Томск: изд-во Аграф-Пресс, 2013. – С. 207-209.
 30. Serebrennikova, O. V. The sesquiterpenoid composition of south Western Siberia peat and peatforming plants / O. V. Serebrennikova, E. V. Gulaya, E. B. Strelnikova, M. A. Duchko // Book of Abstracts of the Communications presented to the 26th International Meeting on Organic Geochemistry. – Costa Adeje, Tenerife, Spain. – 2013. – P. 254–255.
 31. Serebrennikova, O. V. Evolution of extractable organic matter during the process of peat formation / O. V. Serebrennikova, E. V. Gulaya, E. B. Strelnikova, Yu. Preis, M. A. Duchko // Book of Abstracts of the Communications presented to the 26th International Meeting on Organic Geochemistry. – Costa Adeje, Tenerife, Spain. – 2013. – P. 262–263.
 32. Серебренникова, О.В. Химический состав типичных растений-торфообразователей олиготрофных болот лесной зоны Западной Сибири / О. В. Серебренникова, Е. В. Гулая, Е. Б. Стрельникова, П. Б. Кадычагов, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Химия растительного сырья. – 2014. – № 1. – С. 257–262.

33. Серебренникова, О. В. Влияние источника и условий торфонакопления на индивидуальный состав битуминозных компонентов торфа на примере двух низинных болот Западной Сибири / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Известия Томского Политехнического Университета. – 2014. – Т. 325. – № 3. Химия и химические технологии. – С. 80–91.
34. Серебренникова, О. В. Особенности химического состава растений пресноводного карбонатного озера подтайги Западной Сибири / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Е. В. Гулая, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 139–144.
35. Серебренникова, О. В. Эволюция молекулярного состава липидов болотных растений в процессе торфообразования / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Торфяники Западной Сибири и цикл углерода: прошлое и настоящее: Материалы Четвертого Международного полевого симпозиума. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2014. – С. 105–107.
36. Серебренникова, О. В. Особенности состава органических соединений торфа нативных и осушенных участков болота Тёмное (Томская область) / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Торфяники Западной Сибири и цикл углерода: прошлое и настоящее: Материалы Четвертого Международного полевого симпозиума. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2014. – С. 355–358.
37. Серебренникова, О. В. Молекулярный состав органического вещества растений пресноводного озера Кирек / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции. – Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2014. – С. 290–291.
38. Серебренникова, О. В. Сравнительный анализ химического состава битуминозных компонентов низинных торфов двух болотных экосистем / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Н. Г. Аверина, Н. В. Козел, М. А. Дучко // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12–1. – С. 112–117.
39. Дучко, М. А. Групповой и индивидуальный химический состав битумоидов торфов болота Кирек // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию юбилею Победы советского народа

- над фашистской Германией. Том I; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2015. – С. 418-420.
40. Дучко, М.А. Влияние условий торфообразования на трансформацию органического вещества торфяной залежи // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию Победы советского народа над фашистской Германией. Том I; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2015. – С. 420-422
41. Серебренникова, О. В. Сравнение молекулярного состава стероидов, три- и пентациклических терпеноидов торфов верхового и низинного болот Томской области / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, П. Б. Кадычагов, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Химия нефти и газа: Материалы IX Международной конференции [Электронный ресурс]. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2015. – С. 178-183.
42. Серебренникова, О. В. Влияние биодеструкции на состав органических соединений торфа / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, П. Б. Кадычагов, Ю. И. Прейс, М.А. Дучко // Проблемы изучения и использования торфяных ресурсов Сибири: Материалы Третьей международной научно-практической конференции. – 2015. – С. 163-167.
43. Серебренникова, О. В. Состав n-алканов, стероидов, ди- и тритерпеноидов низинного и верхового торфов / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, М.А. Дучко // Академическая наука - проблемы и достижения: Материалы VII международной научно-практической конференции. – 2015. – С 57-59.
44. Serebrennikova, O. V. Influence of peat formation conditions on the transformation of peat deposit organic matter / O. V. Serebrennikova, E. B. Strelnikova, Yu. I. Preis, M. A. Duchko // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – Vol. 27. – № 012036.
45. Серебренникова, О. В. Оценка функционального состояния болотных экосистем Беларуси и Западной Сибири на основе анализа состава торфяных битумов / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Н. Г. Аверина, Н. В. Козел, М. А. Дучко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 4. – С. 367-377.
46. Трешников, А. Ф. Географический энциклопедический словарь / А. Ф. Трешников. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 432 с.

47. McClymont, E. L. Pyrolysis GC–MS as a rapid screening tool for determination of peat-forming plant composition in cores from ombrotrophic peat / E. L. McClymont, E. M. Bingham, C. J. Nott, F. M. Chambers, R. D. Pancost, P. Evershed // *Organic Geochemistry*. – 2011. – Vol. 42. – P. 1420–1435.
48. Andersson, R. A. Effect of climate change on delivery and degradation of lipid biomarkers in a Holocene peat sequence in the Eastern European Russian Arctic / R. A. Andersson, P. A. Meyers // *Organic Geochemistry*. – 2012. – Vol. 53. – P. 63–72.
49. Brocks, J. J. Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life / J. J. Brocks, R. E. Summons // *Treatise on Geochemistry*. – 2003. – Vol. 8. – P. 63–115.
50. ГОСТ 10650-72–1999. Почвы. Термины и определения. Введ. с 01.01.74. – М.: Издательство стандартов, 1999. – 8 с.
51. Chambers, F. M. Development and refinement of proxy-climate indicators from peats / F. M. Chambers, R. K. Booth, F. De Vleeschouwer, M. Lamentowicz, G. Le Roux, D. Mauquoy, J. E. Nichols, B. van Geel // *Quaternary International*. – 2012. – Vol. 268. – P. 21–33.
52. Лукошко, Е.С. Изменение химического состава растений-торфообразователей в процессе гумификации / Е.С. Лукошко, Н.Н. Бамбалов, А.В. Хоружик, З.М. Фролова, Н.С. Кудина // *Химия твердого топлива*. – 1989. – №2. – С. 9–16.
53. Baas, M. A comparative study of lipids in Sphagnum species / M. Baas, R. Pancost, B. van Geel, J. S. Damste // *Organic Geochemistry*. – 2000. – Vol. 31. – P. 535–541.
54. Regnery, J. Comparison of the paleoclimatic significance of higher land plant biomarker concentrations and pollen data: A case study of lake sediments from the Holsteinian interglacial / J. Regnery, W. Püttmann, A. Koutsodendris, A. Mulch, J. Pross // *Organic Geochemistry*. – 2013. – Vol. 61. – P. 73–84.
55. de Leeuw, J. W. Organic carbon as a palaeoenvironmental indicator in the marine realm / J. W. de Leeuw, N. L. Frewin, P. F. Van Bergen, J. S. Sinninghe Damste, M. E. Collinson // *Geological Society Special Publishing*. – 1995. – Vol. 83. – P. 43–71.
56. Schellekens, J. n-Alkane distributions as palaeoclimatic proxies in ombrotrophic peat: The role of decomposition and dominant vegetation / J. Schellekens, P. Buurman // *Geoderma*. – 2011. – Vol. 164. – P. 112–121.
57. Nott, C. J. n-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variations / C. J. Nott, S. Xie, L. A. Avsejs, D. Maddy, F. M. Chambers, R. P. Evershed // *Organic Geochemistry*. – 2000. – Vol. 31. – P. 231–235.

58. Pancost, R. D. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog / R. D. Pancost, M. Baas, B. van Geel, J. S. Sinninghe Damster // *Organic Geochemistry*. – 2002. – Vol. 33. – P. 675–691.
59. Hinrichs, K. U. Molecular and isotopic analysis of anaerobic methane-oxidising community / K. U. Hinrichs, R. E. Summons, V. Orphan, S. P. Sylva, J. M. Hayes // *Organic Geochemistry*. – 2000. – Vol. 31. – P. 1685–1701.
60. Лиштван, И. И. Физика и химия торфа / И. И. Лиштван, Е. Т. Базин, Н. И. Гамаюнов, А. А. Терентьев. – М.: Недра, 1989. – 304 с.
61. Ronkainen, T. Plant macrofossil and biomarker evidence of fen-bog transition and associated changes in vegetation / T. Ronkainen, E. L. McClymont, E. S. Tuitilla, M. Valiranta // *The Holocene*. – 2014. – Vol. 24. – P. 828–841.
62. Bush, R. T. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy / R.T. Bush, F. A. McInerney // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – Vol. 117. – P. 161–179.
63. Izart, A. Palaeoclimate reconstruction from biomarker geochemistry and stable isotopes of n-alkanes from Carboniferous and Early Permian humic coals and limnic sediments in western and eastern Europe / A. Izart, F. Palhol, G. Gleixner, M. Elie, T. Blaise, I. Suarez-Ruiz, R.F. Sachsenhofer, V.A. Privalov, E.A. Panova // *Organic Geochemistry*. – 2012. – Vol. 43. – P. 125–149.
64. Hautevelle, Y. Tracing of variabilities within a geological barrier by molecular organic geochemistry. Case of the Callovo-Oxfordian sedimentary series in the East of the Paris Basin (France) / Y. Hautevelle, R. Michels, F. Malartre, M. Elie, Al. Trouiller // *Applied Geochemistry*. – 2007. – Vol. 22. – P. 736–759.
65. Regnery, J. Comparison of the paleoclimatic significance of higher land plant biomarker concentrations and pollen data: A case study of lake sediments from the Holsteinian interglacial / J. Regnery, W. Püttmann, A. Koutsodendris, A. Mulch, J. Pross // *Organic Geochemistry*. – 2013. – Vol. 61. – P. 73–84.
66. Ficken, K. J. Lipid biomarker, $\delta^{13}\text{C}$ and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia / K. J. Ficken, K. E. Barber, G. Eglinton // *Organic Geochemistry*. – 1998. – Vol. 28. – P. 217–237.
67. Zhanga, Z. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr / Z. Zhanga, M. Zhaob, G. Eglinton, H. Lud, C. Huange // *Quaternary Science Reviews*. – 2006. – P. 575–594.

68. Ronkainen, T. The n-alkane and sterol composition of living fen plants as a potential tool for paleoecological studies / T. Ronkainen, E.L. McClymont, E.S. Tuitilla, M. Valiranta, E. S. Tuitilla // *Organic geochemistry*. – 2013. – Vol. 59. – P. 1–9.
69. Zhou, W. Postglacial climate-change record in biomarker lipid compositions of the Hani peat / W. Zhou, Y. Zheng, P. A. Meyers, A. J. T. Jull, S. Xie // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2010. – Vol. 294. – P. 37–46.
70. Савиных, М. И. Мумиеносность алтае- саяно-хангайского континентального свода / М. И. Савиных, О. В. Серебренникова // *Региональная геология и металлогения*. – 2011. – № 46. – С. 98–104.
71. Шевкопляс, В. Н. Идентификация и распределение реликтовых соединений (биомаркеров) в смолах пиролиза углей / В. Н. Шевкопляс, Л. Ф. Бутузова, М. Стефанова, С. Маринов, Н. Д. Янева // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2009. – № 5. – С. 61–70.
72. Nichols, J. E. Quantitative assessment of precipitation seasonality and summer surface wetness using ombrotrophic sediments from an Arctic Norwegian peatland / J. E. Nichols, M. Walcott, R. Bradley, J. Pilcher, Y. S. Huang // *Quaternary Research*. – 2009. – Vol. 72. – P. 443–451.
73. Ficken, K. J. An n-alkane proxy for the sedimentary inputs of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes / K. J. Ficken, B. Li, D. L. Swain, G. Eglinton // *Organic Geochemistry*. – 2000. – Vol. 31. – P. 745–749.
74. Lopez-Dias, V. Biomarkers as paleoclimate proxies in peatlands in coastal high plains in Asturias, N Spain / V. Lopez-Dias, J. Urbanczyk, C.G. Blanco, A.G. Borrego // *International Journal of Coal Geology*. – 2013. – Vol. 116–117. – P. 270–280.
75. Nichols, J. E. Reconstructing Holocene Hydroclimate in Eastern North America from Ombrotrophic Peatland Sediments: dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in the Department of Geological Sciences. – Providence: ProQuest, 2010. – 221 p.
76. Huang, X. Cryptic abundance of long-chain iso and anteiso alkanes in the Dajiuhu peat deposit, central China / X. Huang, P. A. Meyers, J. Xue, X. Wang, L. Zheng // *Organic Geochemistry*. – 2014. – Vol. 66. – P. 137–139.
77. Andersson, R. A. Impacts of paleohydrological changes on n-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic / R. A. Andersson, P. Kuhry, P. A. Meyers, Y. Zebühr, P. Crill, M. Mörrth // *Organic Geochemistry*. – 2011. – Vol. 42. – P. 1065–1075.

78. Strachan, M. G. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: effects of source and maturity / M.G.Strachan, R. Alexander, R. I. Kagi // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – Vol. 52. – P. 1255–1264.
79. Hossain, H. M. Z. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in late Eocene to early Pleistocene mudstones of the Sylhet succession, NE Bengal Basin, Bangladesh: Implications for source and paleoclimate conditions during Himalayan uplift / H. M. Z. Hossain, Y. Sampei, B. P. Roser // *Organic Geochemistry*. – 2013. – Vol. 56. – P. 25–39.
80. Grice, K. Source and significance of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments (Hovea-3 well, Perth Basin, Western Australia) spanning the Permian–Triassic boundary / K. Grice, B. Nabbefeld, E. Maslen // *Organic Geochemistry*. – 2007. – Vol. 38. – P. 1795–1803.
81. Alexander, R. An oil-source correlation study using age specific plant-derived aromatic biomarkers / R. Alexander, A.V. Larcher, R. I. Kagi, P. L. Price // *Biological markers in sediments and petroleum*. – Prentice hall, 1992. – P. 201–221.
82. Simoneit, B. R. T. High molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Gulf of California and Northeast Pacific Ocean / B.R.T. Simoneit // *Organic geochemistry*. – 1996. – Vol. 24. – P. 1065–1077.
83. Denis, E. H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments record historic fire events: Validation using HPLC-fluorescence detection / E. H. Denis, J. L. Toney, R. Tarozo, R. S. Anderson, L. D. Roach, Y. Huang // *Organic Geochemistry*. – 2012. – Vol. 45. – P. 7–17.
84. Yunker, M. B. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments / M. B. Yunker, R. W. Macdonald, L. R. Snowdon, B. R. Fowler // *Organic Geochemistry*. – 2011. – Vol. 42. – P. 1109–1146.
85. Allan, J. Aromatic structures in coal maceral kerogens and extracts / J. Allan, S.R. Larter // *Advances in Organic Geochemistry*. – 1983. – P. 534–546.
86. Ровинский, Ф.Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 224 с.
87. Huang, H. The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoired oils from the Liaohe basin, NE China / H. Huang, B. F. J. Bowler, T. B. P. Oldenburg, S.R. Larter // *Organic geochemistry*. – 2004. – Vol. 35. – P. 1619–1634.

88. Kang, F. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcellular root tissues of ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam.) / F. Kang, D. Chen, Y. Gao and Y. Zhang // *BMC Plant Biology*. – 2010. – 10:210.
89. Lin, H. Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by maize plants / H. Lin, S. Tao, Q. Zuo, R.M. Coveney // *Environmental Pollution*. – 2007. – Vol. 148. – P. 614–619.
90. Vacha, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and selected plants / R. Vacha, J. Cechmankova, J. Skala // *Plant soil and environment*. – 2010. – Vol. 56. – P. 434–443.
91. Hoylman, A. M. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in plant-soil systems: Plant responses to a chemical stress in the root zone: dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy. – Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1994. – 119 p.
92. George, S.C. The effect of minor to moderate biodegradation on C-5 to C-9 hydrocarbons in crude oils / S. C. George, C. J. Boreham, S. A. Minifie, S. C. Teerman // *Organic Geochemistry*. – 2002. – Vol. 33. – P. 1293–1317.
93. Volkman, J.K. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Subbasin of Western Australia / J. K. Volkman, R. Alexander, R. I. Kagi, S. J. Rowland, P. N. Sheppard // *Organic Geochemistry*. – 1984. – Vol. 6. – P. 619–632.
94. Peters, K.E. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history / K.E. Peters, C.C. Walters, J.M. Moldowan. – Cambridge University Press, 2005. – Vol. 2. – 1155 p.
95. Ortiz, J. E. Paleoenvironmental reconstruction of Northern Spain during the last 8000 cal yr BP based on the biomarker content of the Roñanzas peat bog (Asturias) / J. E. Ortiz, J. L. R. Gallego, T. Torres, A. Díaz-Bautista, C. Sierra // *Organic Geochemistry*. – 2010. – Vol. 41. – P. 454–466.
96. Племенков, В.В. Введение в химию природных соединений: учебное пособие / В. В. Племенков. – Казань, 2001. – 376 с.
97. Семенов А. А. Очерк химии природных соединений / А. А. Семенов. – Новосибирск: Наука, 2000. – 333 с.
98. Rainage R. Chemistry of Terpenes and Terpenoids / R. Rainage. – London: Academic Press, 1993. – 300 p.
99. Diefendorf, A. F. A comparison of terpenoid and leaf fossil vegetation proxies in Paleocene and Eocene Bighorn Basin sediments / A. F. Diefendorf, K. H. Freeman, S. L. Wing // *Organic Geochemistry*. – 2014. – Vol. 71. – P. 30–42.
100. Qin, S. Early diagenetic transformation of terpenoids from conifers in the aromatic hydrocarbon fraction: A long term, low temperature maturation experiment /

- S. Qin, Y. Sun, Y. Tang, K. Jin // *Organic Geochemistry*. – 2012. – Vol. 53. – P. 99–108.
- 101.** Lu, Y. Determination of the molecular signature of fossil conifers by artificial maturation of their extant representatives / Y. Lu, Y. Hautevelle, R. Michels // *Organic Geochemistry: trends for the 21st Century*. – 2013. – Vol. 2. – P. 175.
- 102.** Peters, K.E. Walters C.C., J.M. Moldowan. *The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History* / K. E. Peters, C. C. Walters, J. M. Moldowan. – Cambridge University Press, 2005. – Vol. 1. – 492 p.
- 103.** Тиссо, Б. Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте. – М.: Мир, 1981. – 504 с.
- 104.** de Leeuw, J. W. Early-stage diagenesis of steroids / J. W. de Leeuw, M. Baas // *Biological Markers in the Sedimentary Record*. – Amsterdam: Elsevier, 1986. – Vol. 24. – P. 101–123.
- 105.** Sawada, K. Evaluation of paleoenvironment using terpenoid biomarkers in lignites and plantfossil from the Miocene Tokiguchi Porcelain Clay Formation at the Onada mine, Tajimi, central Japan / K. Sawada, H. Nakamura, T. Arai, M. Tsukagoshi // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 107. – P. 78–89.
- 106.** Pautler, B. G. Molecular characterization of organic matter in Canadian Arctic paleosols for paleoecological applications / B. G. Pautler, P. T. Sanborn, A. J. Simpson, M. J. Simpson // *Organic Geochemistry*. – 2013. – Vol. 63. – P. 122–138.
- 107.** Lehtonen, K. Solvent extractable lipids of Sphagnum, Bryales and Carex-Bryales peats: content and compositional features vs peat humification / K. Lehtonen, M. Ketola // *Organic Geochemistry*. – 1993. – Vol. 20. – P. 363–380.
- 108.** Borrego, A. G. Relationship between the vegetation and the biomarkers and palynological assemblages in asturian mires (N Spain) / A. G. Borrego, V. Lopez-Dias, J. Urbanczyk et al. // *Book of Abstracts 26th International Meeting on Organic Geochemistry*. – Costa Adeje, Tenerife, Spain. – 2013. – V. 1. – P. 318–319.
- 109.** Moldowan, J. M. Sedimentary 24-n-propylcholestanes, molecular fossils diagnostic of marine algae / J. M. Moldowan, F. J. Fago, C. Y. Lee, S. R. Jacobson, D. S. Watt, N.-E. Slougui, A. Jeganathan, D. C. Young // *Science*. – 1990. – Vol. 247. – P. 309–312.
- 110.** Cooke, M. P. Bacterial populations recorded in bacteriohopane-polyol distributions in soils from Northern England / M. P. Cooke, H. M. Talbot, P. Farrimond // *Organic Geochemistry*. – 2008. – Vol. 39. – P. 1347–1358.

111. Huang, X. Distribution of aliphatic des-A-triterpenoids in the Dajiuhu peat deposit, southern China / X. Huang, S. Xie, C. L. Zhang, D. Jiao, J. Huang, J. Yu, F. Jin, Y. Gu // *Organic Geochemistry*. – 2008. – Vol. 39. – P. 1765–1771.
112. Moldowan, J. M. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms / J. M. Moldowan, J. E. P. Dahl, B. J. Huizinga, F. J. Fago, L. J. Hickey, T. M. Peakman, D. W. Taylor // *Science*. – 1994. – Vol. 265. – P. 768–771.
113. Wöstmann, R. Geochemical evidence for different peat sources in the Siak estuary and along the east coast of Sumatra, Indonesia / R. Wöstmann, G. Liebezeit // *Mires and Peat*. – 2012. – Vol. 10. – P. 1–13.
114. Zheng, Y. Biomarker evidence for climate impacts on microbial processes in Tibetan plateau peats / Y. Zheng, P. Cheng, Q. Li et al // *Book of Abstracts 26th International Meeting on Organic Geochemistry*. – Costa Adeje, Tenerife, Spain. – 2013. – V. 1. – P. 302–303.
115. Lopez-Días, V. Different source of n-alkanes and n-alkan-2-ones in a 6000 cal. yr BP Sphagnum-rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain) / V. Lopez-Días, C.G. Blanco, A. Bechtel, W. Püttmann, A.G. Borrego // *Organic geochemistry*. – 2013. – V. 57. – P. 7–10.
116. Huguet, A. A climatic chamber experiment to test the short term effect of increasing temperature on branched GDGT distribution in Sphagnum peat / A. Huguet, A-J. Francez, M. D. Jusselme, C. Fosse, S. Derenne // *Organic geochemistry*. – 2014. – V. 73. – P. 109–112.
117. Huang, X. Cryptic abundance of long-chain iso and anteiso alkanes in the Dajiuhu peat deposit, central China / X. Huang, P.A. Meyers, J. Xue, X. Wang, L. Zheng // *Organic Geochemistry*. – 2014. – V.66. – P. 137–139.
118. Ortiz, J. E. A 220 ka palaeoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis / J. E. Ortiz, L. Moreno, T. Torres et al. // *Organic Geochemistry*. – 2013. – V.55. – P. 85–97.
119. Гвоздецкий, Н.А. Физическая география СССР. Азиатская часть. Учебник для университетов / Н.А. Гвоздецкий, Н.И. Михайлов. – М.: Государственное издательство географической литературы, 1963. – 572 с.: ил., карты, схемы.
120. Западная Сибирь // *Геология и полезные ископаемые России. В шести томах. Т. 2* / Гл. ред. В. П. Орлов. Ред. 2-го тома: А. Э. Конторович, В. С. Сурков. – СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2000. – 477 с.

121. Инишева, Л.И. Торфяные ресурсы Томской области и их использование / Л.И. Инишева, В.С.Архипов, С.Г. Маслов, Л.С. Михантьева. – Новосибирск, 1995. – 88 с.
122. Нейштадт, М.И. Возникновение и скорость развития процесса заболачивания / М.И. Нейштадт // Научные предпосылки освоения болот Западной Сибири. – М.: Наука, 1977. – С. 29-34/
123. Болота Западной Сибири, их строение и гидрологический режим. Под ред. К.Е. Иванова, С.М. Новикова. – Л.: Гидрометеиздат, 1976. – 448 с.
124. Дюкарев, А.Г. Почвы Обь-Томского междуречья / А.Г. Дюкарев, Н.Н. Пологова // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2011. – № 3 (15). – С. 16-37.
125. Бобров, В.А. Исследование элементного состава образцов сапропеля озера Кирек (Западная Сибири) методом РФА СИ / В.А. Бобров, М. А. Федорин, Г.А. Леонова, Ю. Н. Маркова. Л.А. Орлова, С.К. Кривоногов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 5. – С. 90–96.
126. Шварцев, С.Л. Геохимия болотных вод нижней части бассейна Томи (юг Томской области) / С.Л. Шварцев, О.В. Серебренникова, М.А. Здвижков, О.Г. Савичев, О.С. Наймушина // Геохимия. – 2012. – № 4. – С. 403-417.
127. Дюкарев, А. Г. Ландшафтно-динамические аспекты таежного почвообразования в Западной Сибири / Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора географических наук, Томск, 2003
128. Евсеева, Н.С. География Томской области. (Природные условия и ресурсы.) / Н.С. Евсеева. –Томск: Изд-во Томского ун-та, 2001. – 223 с.
129. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. / С.Л. Шварцев. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
130. Научный вестник ЯНАО. Экология и природопользование в Ямало-Ненецком автономном округе. — № 2 (91). – Тюмень, 2016. — 80 с.
131. Емельянова, И.А. Деградация многолетнемерзлых пород, деформации зданий и сооружений, компоненты инженерно-геологических условий, геологические параметры оценки // Научно-технический отчет о выполнении 2 этапа Государственного контракта № 16.740.11.0677. – Екатеринбург, 2011. – 110 с.
132. Паршина, Е.К. Разложение растительного вещества в лесотундре / Е.К. Паршина // Сибирский экологический журнал. – 2007 – №5. – С. 781-787.

133. Huang, X. Comparison of free lipid compositions between roots and leaves of plants in the Dajiuhu Peatland, central China / X. Huang, C. Wang, J. Zhang, G. L. B. Wiesenberg, Z. Zhang, S. Xie // *Geochemical Journal*. – 2011. – Vol. 45. – P. 365–373.
134. Huang, X. Occurrence of diploptene in moss species from the Dajiuhu Peatland in Southern China / X. Huang, C. Wang, J. Xue, P. A. Meyers, Z. Zhang, K. Tan, Z. Zhang // *Organic Geochemistry*. – 2010. – Vol. 41. – P. 321–324.
135. Семенов, А. М. Влияние температуры и минеральных элементов на целлюлозную активность и развитие микромицетов в образцах торфа из верхового болота / Семенов А. М., Низовцева Д.В., Паников Н.С. // *Микробиология*. – 1995. – Т. 64. – № 1. – С. 97.
136. Головченко, А.В. Сапрофитный бактериальный комплекс верховых торфяников Западной Сибири / А.В. Головченко, Ю.В.Санникова, Т.Г. Добровольская, Д.Г. Звягинцев // *Микробиология*. 2005. Т. 74. № 4. С. 545–551.
137. Куличевская, И. С. Анализ бактериального сообщества, развивающегося при разложении сфагнома / И. С. Куличевская, С. Э.Белова, В. В. Кевбрин, С. Н. Дедыш, Г. А. Заварзин // *Микробиология*. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 702–710.
138. Martin, N.J. The bacterial population of a blanket peat / N.J. Martin, J.N.Siwasin, F.N. Holding // *Journal of Applied Bacteriology*. – 1982. – № 53. – P. 35–48.
139. Andersson, R. A. Lipid biomarkers and other geochemical indicators in paleoenvironmental studies of two Arctic systems: a Russian permafrost peatland and marine sediments from the Lomonosov Ridge: Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Natural Sciences. – Stockholm, Stockholm University, 2012. – 178 p.
140. Nichols, J. E. Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat / J. E. Nichols, R. K. Booth, S. T. Jackson, E. G. Pendall, Y. Huang // *Organic Geochemistry*. – 2006. – Vol. 37. – P. 1505–1513.
141. Петров, А. А. Углеводороды нефти / А. А. Петров. – М.: Наука, 1984. – 264 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Структуры основных соединений, идентифицированных в болотных растениях, торфах и бактериях

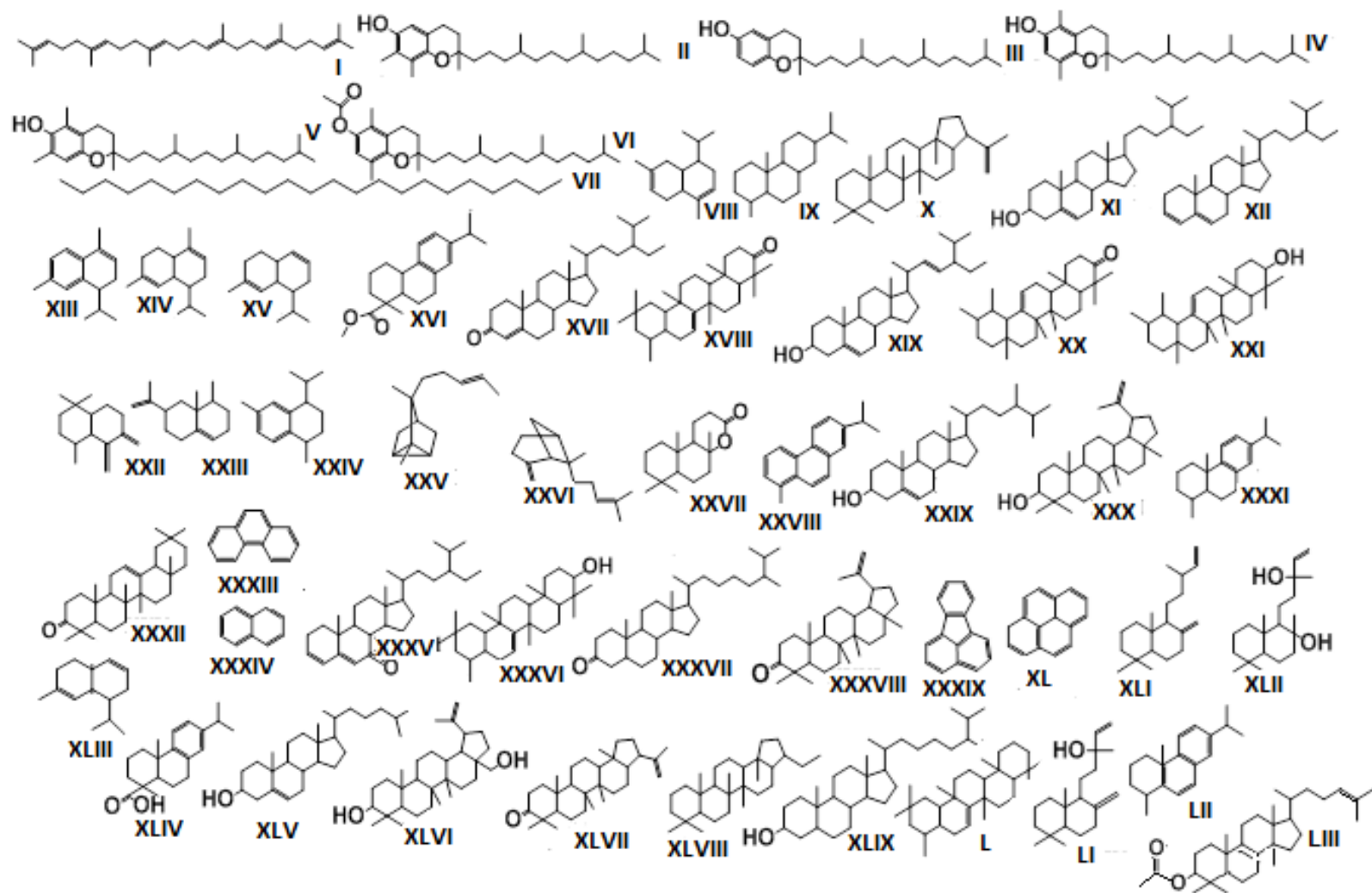


Рисунок 1. Структуры органических соединений, обнаруженных в болотных растениях, торфах и бактериях: I-сквален, II- α -токоферол, III- δ -токоферол, IV- β -токоферол, V- γ -токоферол, VI- α -токоферол ацетат, VII-н-алкан C₂₃, VIII- β -кадинен, IX-18-норабиетан, X- диплоптен, XI-ситостерол, XII-стигмаст-3,5-диен, XIII- β -калакорен, XIV- α -аморфен, XV- β -селинен, XVI- метилдегидроабиетат, XVII- стигмаст-4-ен-3-он, XVIII- D-фриеодолеан-14-ен-3-он, XIX-стигмастерол, XX-урс-12-ен-3-он, XXI- урс-12-ен-3-ол, XXII-1,1,4 α -триметил-5,6-диметилендекагидронафталин, XXIII- эремофилен, XXIV- каламенен, XXV- сантален, XXVI- бергамотен, XXVII- маноилоксид, XXVIII- ретен, XXIX-кампестерол, XXX-луп-20(29)-ен-3-ол, XXXI-18-норабиета-8,11,13-триен, XXXII- олеан-12-ен-3-он, XXXIII-фенантрен, XXXIV-нафталин, XXXV- стигмаст-3,5-диен-7-он, XXXVI- D-фриеодолеан-14-ен-3-ол, XXXVII-стигмастан-3-он, XXXVIII- луп-20(29)-ен-3-он, XXXIX-флуорантен, XL-пирен, XLI- лабда-8(20),12,14-триен, XLII- лабд-14-ен-8,13-диол, XLIII- α -мууролен, XLIV- дегидроабиетиновая кислота, XLV-холестерол, XLVI- луп-20(29)-ен-3,28-диол (бетулин), XLVII- гоп-20(29)-ен-3-он, XLVIII-гопан C₂₉, XLIX- стигмастан-3-ол, L- D-фриеодолеан-14-ен, LI- лабд-8(20),14-диен-13-ол (маноол), LII-10,18-биснорабиета-5,7,9(10),11,13-пентаен, LIII- ацетат ланоста-8,24-диен-3-ола.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Относительные концентрации соединений, идентифицированных в болотных растениях, торфах и биомассе бактерий

Таблица 1. Содержание полициклоароматических соединений в болотных растениях, % отн.

	Метилнафталины	Диметилнафталины	Триметилнафталины	Тетраметилнафталины	Фенантрен	Метилфенантрены	Диметилфенантрены
<i>Sphagnum magellanicum</i>	9.8	0	5.8	0	30.4	54.0	0
<i>Sphagnum fuscum</i>	0	0	22.8	0	77.2	0	0
<i>Warnstorfia fluitans</i>	0	20.5	0	0	38.5	41.1	0
<i>Calliergon giganteum</i>	0	25.9	0	0	28.8	45.3	0
<i>Aulacomnium palustre</i>	0	22.6	0	0	41.3	36.1	0
<i>Scheuchzeria palustris</i>	0	14.4	6.3	6.6	33.0	39.7	0
<i>Pinus sylvestris</i>	0	0	0	0	100	0	0
<i>Equisetum palustre</i>	0	0	0	0	100	0	0
<i>Carex globularis</i>	12.8	19.6	5.8	13.0	48.9	0	0
<i>Eriophorum vaginatum</i>	6.8	11.2	4.6	0	31.2	46.2	0
<i>Chara fragilis</i>	0	0	5.4	15.1	64.7	14.9	0
<i>Typha latifolia</i> (листья)	0	0	0	19.4	32.8	22.3	25.5
<i>Typha latifolia</i> (корни)	0	2.5	1.9	12.1	47.7	26.4	9.5
<i>Potamogeton perfoliatus</i>	0	0	15.3	0	36.6	34.2	14.0

Таблица 2. Содержание сесквитерпеноидов в болотных растениях, % отн.

	<i>Sphagnum magellanicum</i>	<i>Sphagnum fuscum</i>	<i>Warrstorfia fluitans</i>	<i>Calliergon giganteum</i>	<i>Aulacomnium palustre</i>	<i>Scheuchzeria palustris</i>	<i>Pinus sylvestris</i>	<i>Equisetum palustre</i>	<i>Carex globularis</i>	<i>Eriophorum vaginatum</i>	<i>Chara fragilis</i>	<i>Typha latifolia</i> (листья)	<i>Typha latifolia</i> (корни)	<i>Potamogeton perfoliatus</i>
α -Кубебен	2.1	1.1	0	0	0	3.4	1.2	0	5.5	5.1	7.7	0	0	7.7
Иланджен	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0.3	0	0	0	0	0
α -Копаен	0.1	0	0	0	0	0	0	0	2.2	0	0	0	0	0
β -Кубебен	0.2	0.4	0	0	0	1.2	0.5	0	2.2	1.7	0	0	0	0
Изоледен	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0.4	0	0	0	0	3.5
α -Сантален	0	0	0	0	0	0	14.3	0	0	0	0	0	0	0
Бергамотены	0	0	0	0	0	0	34.9	0	0	0	0	0	0	0
Юнипен	0	0.5	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0
Аромадендрен	0	1.7	0	0	0	0	1.5	0	1.5	0	0	0	0	0
1-Изопропил-4-метил-7-метилен- 1,2,3,4,4а,5,6,7-октагидронафталин	0.3	0	0	0	0	0	0.2	0	0.3	0	0	0	0	0
Гермакрен	1.1	1.2	0	0	0	1.5	0.1	0	2.0	2.5	1.9	0	0	2.4
Эпизонарен	0	0	0	0	0	0	0.4	0	0.4	0	0	0	0	0
8-Изопропил-5-метил-2-метилен- 1,2,3,4,4а,5,6,7-октагидронафталин	0	5.4	0	0	0	5.0	1.2	0	4.1	7.3	2.4	0	0	2.9
α -Аморфен	23.8	3.9	0	0	0	0	1.1	0	6.8	0	4.7	0	0	2.1
β -Селинен	22.0	8.3	0	0	0	4.2	1.7	0	8.5	0	1.2	0.7	0	3.0
Эремофилен	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,1,4а-Триметил-5,6- диметилендекагидронафталин	0	0	100	100		0	0	0	0	0	0	0	0	0
α -Мууролен	11.6	1.8	0	0	0	1.2	3.4	0	5.1	1.4	0.3	0.7	0	6.0
4-Изопропил-1,6-диметил- 1,2,3,4,4а,7-гексагидронафталин	4.3	3.9	0	0	0	4.5	3.2	0	5.4	9.5	6.0	1.0	0	6.1
Каламенен	9.0	7.4	0	0	0	17.0	10.5	14.3	9.7	33.1	9.4	5.7	9.0	9.1
Кадинены	15.3	28.6	0	0	0	38.0	20.1	49.0	24.6	25.1	60.2	87.4	86.1	32.0
Калакорены	6.1	26.4	0	0	0	13.3	4.3	30.2	15.2	0	0	0	0	16.6
Кадален	4.3	9.2	0	0	0	10.7	1.6	6.5	5.0	14.2	6.3	4.5	4.9	8.7

Таблица 3. Содержание дитерпеноидов в болотных растениях, % отн.

	18-Норабиетан	18-Норабиета-8,11,13-триен	Абиета-8,11,13-триен	18-Норабиета-5,7,9(10),11,13-пентаен	Ретен	Дегидроабиеталь	Метилдегидроабиетат	Метил-6,8,11,13-абиетатетраен-18-оат	Маноилоксид
<i>Sphagnum magellanicum</i>	0	10.7	0.6	0	4.2	0	48.7	6.6	29.1
<i>Sphagnum fuscum</i>	5.9	8.6	0	3.1	1.1	19.5	33.1	6.8	22.0
<i>Warnstorfia fluitans</i>	0	0	0	0	0	0	100	0	0
<i>Calliergon giganteum</i>	0	0	0	0	0	0	100	0	0
<i>Aulacomnium palustre</i>	0	0	0	0	0	0	100	0	0
<i>Scheuchzeria palustris</i>	0	6.6	0	0	30.6	0	7.9	1.7	53.2
<i>Pinus sylvestris</i>	49.5	1.7	0.02	3.9	44.6	0.1	0.1	0.1	0.2
<i>Equisetum palustre</i>	0	0	4.1	0	9.6	0	0	0	86.4
<i>Carex globularis</i>	0	5.1	0.3	0	0.4	8.6	9.3	16.8	59.4
<i>Eriophorum vaginatum</i>	0	5.6	0	0	9.3	0	23.4	0	61.8
<i>Chara fragilis</i>	72.9	14.9	0	0	7.2	0	5.0	0	0
<i>Typha latifolia</i> (листья)	68.6	19.9	0	0	0	0	9.2	2.3	0
<i>Typha latifolia</i> (корни)	0	72.8	0	0	0	0	27.2	0	0
<i>Potamogeton perfoliatus</i>	4.0	1.6	0	0	1.2	4.1	46.1	14.2	29.0

Таблица 4. Содержание стероидов в болотных растениях, % отн.

	<i>Sphagnum magellanicum</i>	<i>Sphagnum fuscum</i>	<i>Wernstorffia fluitans</i>	<i>Calliergon giganteum</i>	<i>Aulacomnium palustre</i>	<i>Scheuchzeria palustris</i>	<i>Pinus sylvestris</i>	<i>Equisetum palustre</i>	<i>Carex globularis</i>	<i>Eriophorum vaginatum</i>	<i>Chara fragilis</i>	<i>Typha latifolia</i> (листья)	<i>Typha latifolia</i> (корни)	<i>Potamogeton perfoliatus</i>
β-Холестан-3-он	0	0.2	0.2	0.7	0	0.1	0	0	0.01	0.1	0	0	0	0
α-Холестан-3-он	0	0	0.2	0.7	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Холестерол	0.1	0.7	0	0	0	0	0	0	0.02	0.1	0	0	0	0.1
Холест-4-ен-3-он	0	0	1.3	2.6	0.7	0	0	0	0	0	3.3	8.8	2.3	1.3
Холеста-3,5-диен-7-он	0.2	0	0.3	0.5	0.2	0	0	0	0	0.8	1.7	0.7	0.1	0
Холест-4,6-диен-3-ол	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Холест-4,6-диен-3-ол	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
β-Эргостан-3-он	0	0	0.5	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
α-Эргостан-3-он	0	0.5	0.7	1.2	0.7	6.2	0	0	5.4	2.4	0	0	0	0
Криностерол (брассикастерол, эргоста-5,22-диен-3β-ол)	0	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Кампестерол (эргост-5-ен-3β-ол)	32.0	3.7	25.5	17.9	32.5	18.9	0	29.8	4.6	7.9	0	0	0	0
Эргост-4-ен-3-он	0	2.4	10.6	4.9	5.8	0	0	8.7	0	0	0.9	3.7	6.1	4.9
Эргоста-3,5-диен-7-он	0.4	0.4	1.2	1.2	1.4	0.3	0	5.8	0.2	0.5	0.2	0.7	1.5	0.8
Эргост-4-ен-3,6-дион	0	0	1.3	4.4	0	0.7	0	0	0	0	0	0	0	0
Эргостан-3,6-дион	0	0	1.2	2.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Эргост-4,6-диен-3-он	0	0	0	0	0	1.4	0	0	0	0	0	0	0	0
Стигмастерол (Стигмаст-5,22-диен-3β-ол)	59.1	2.5	7.1	10.2	8.4	28.5	0	1.4	0	0	1.8	0	6.1	0
Стигмаст-5,22-диен-3β-ол, ацетат	0	0	0.8	1.6	0.2	0	0	3.8	0	0	0	0	0	0
Ситостерол (стигмаст-5-ен-3-ол)	0.4	13.0	17.6	6.7	9.7	8.4	10.1	19.4	7.12\	1.2	47.6	0	33.6	18.2

Стигмаст-5-ен-3-ол, ацетат	0	0	0	0	0	0	0	3.5	0	0	2.9	0	1.1	1.2
β -Стигмастан-3-он	0	7.5	1.2	2.6	0.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
α -Стигмастан-3-он	0.4	4.3	2.5	3.7	4.4	0	19.4	0.6	4.5	1.6	1.1	0	1.9	2.2
Стигмаст-3,5-диен	0	0	1.5	1.9	2.3	0	0	3.6	0	0	9.0	43.7	6.6	8.2
Стигмаст-3,5-диен-7-он	5.7	3.1	5.1	5.4	7.0	5.4	0.3	13.2	12.1	20.3	17.7	27.5	4.3	5.2
Стигмаст-4-ен-3-он	1.7	19.9	12.9	13.5	13.0	14.3	68.0	10.4	48.8	25.6	13.9	15.0	36.6	54.1
Стигмаст-4,6-диен-3-он	0	0.8	0.7	1.4	1.6	3.2	0	0	3.6	5.6	0	0	0	0
Стигмаст-4-ен-3,6-дион	0	3.2	2.5	5.8	4.4	1.2	0	0	3.8	6.8	0	0	0	0
Стигмаст-3,6-дион	0	5.4	2.7	5.1	4.6	3.0	0	0	5.9	20.9	0	0	0	0
4,22-Стигмастадиен-3-он	0	0	2.2	1.6	1.9	8.4	0	0	0	0	0	0	0	0
Ланоста-8,24-диен-3-он	0	14.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ланоста-8,24-диен-3-ол, ацетат	0	17.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24-Метилениклоартан-3-он	0	0	0.5	3.0	0.2	0	2.3	0	4.0	6.1	0	0	0	3.7

Таблица 5. Содержание тритерпеноидов в болотных растениях, % отн.

	D-фридоолеан-14-ен-3-он (тараксерон)	D-фридоолеан-14-ен-3-ол	Олеан-12-ен-3-он	Олеан-12-ен-3-ол (β-амирин)	Олеанон	Урс-12-ен-3-он	Урс-12-ен-3-ол (α-амирин)	Урса-9(11),12-диен-3-он	Луп-20(29)-ен-3-он	Луп-20(29)-ен-3-ол	C ₂₇	C ₃₀ гопан ββ	C ₃₁	C _{27-ен}	C _{30-ен}	Диплоптен
<i>Sphagnum magellanicum</i>	0	0	0	15.7	25.3	29.5	29.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Sphagnum fuscum</i>	47.0	15.4	17.6	5.1	0	10.9	4.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Warnstorfia fluitans</i>	0	0	5.7	0	0	10.2	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	83.2
<i>Calliergon giganteum</i>	0	0	25.7	0	0	27.0	0	1.1	0	0	0	0	0	0	0	46.2
<i>Aulacomnium palustre</i>	0	0	1.5	0	0	2.8	0	0.4	0	0	0	0	0	0	0	95.3
<i>Scheuchzeria palustris</i>	58.2	0	7.6	13.4	0	4.8	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Pinus sylvestris</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	18.0	82.0	0	0	0	0	0	0
<i>Equisetum palustre</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Carex globularis</i>	10.4	27.7	1.7	13.9	0	32.1	14.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Eriophorum vaginatum</i>	42.0	0	8.4	16.1	0	15.4	18.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Chara fragilis</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
<i>Typha latifolia</i> (листья)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	90	10	0
<i>Typha latifolia</i> (корни)	0	0	41.5	29.3	0	17.5	11.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Potamogeton perfoliatus</i>	0	0	18.5	20.1	0	34.2	14.7	0	0	0	2.9	8.1	1.5	0	0	0

Таблица 6. Содержание полициклоароматических соединений в низинных торфах и в бактериях, мкг/г сухой массы.

Соединение	Исходный торф	Торф после биodeградации	Бактерии
	Содержание, мкг/г сухой массы		
Нафталин	0.05	0.003	0.01
Метилнафталины	0.13	0.002	0.01
Диметилнафталины	0.11	0.003	0.02
Триметилнафталины	0.04	0.01	0.05
Тетраметилнафталины	0.01	0	0
Фенантрен	0.01	0.03	0.02
Метилфенантрены	0.02	0.01	0.02
Диметилфенантрены	0.01	0.01	0
Триметилфенантрены	0.02	0.002	0
Флуорантен	0.004	0.01	0.01
Пирен	0.004	0.003	0

Таблица 7. Содержание сесквитерпеноидов в торфах, мкг/г сухой массы.

Соединение	Исходный торф	Торф после биodeградации
	Содержание, мкг/г сухой массы	
α -Кубебен	0.04	0
8-Изопропил-5-метил-2-метилен-1,2,3,4,4 α ,5,6,7-октагидронафталин	0.07	0.004
β -Селинен	0.09	0.003
α -Мууролен	0.13	0.002
1-Изопропил-4,7-диметил-1,2,3,4 α ,5,6,8 α -гексагидронафталин	0.04	0
Каламенен	0.06	0.002
Кадинены	0.37	0.004
Калакорены	0.15	0.01
Кадален	0.04	0

Таблица 8. Содержание дитерпеноидов в низинных торфах и бактериях, мкг/г сухой массы

Соединение	Исходный торф	Торф после биodeградации	Бактерии
	Содержание, мкг/г сухой массы		
18-Норабиетан	8.37	0.43	0
18-Норабиета-8,11,13-триен	0.21	0.01	0
10,18-Биснорабиета-5,7,9(10), 11, 13-пентаен	0.17	0.02	0
Ретен	0.34	0.02	0
Абиета-8,11,13-триен	0.04	0	0
Метил 6,8,11,13-абиетатетраен-18-оат	0.02	0	0
Метилловый эфир дегидроабиетиновой кислоты	0.05	0.01	0.06
Дегидроабиетиновая кислота	0	0.002	0
Лабда-8(20),12,14-триен	0.16	0.02	0
Лабда-14-ен-8,13-диол	0.23	0.04	0
Маноилоксид	0.37	0	0

Таблица 9. Содержание стероидов в низинных торфах и бактериях, мкг/г сухой массы

Соединение	Исходный торф	Торф после биodeградации	Бактерии
	Содержание, мкг/г сухой массы		
Холестан-3-он (5 β)	0.12	0	0
Холестерол (холест-5-ен-3-ол)	0.11	0.05	0.04
Холеста-3,5-диен-7-он	0.01	0.002	0.003
Холестан-3-ол (5 α)	0.08	0	0
Холестан-3-он (5 α)	0.19	0	0
Эргостан-3-он (5 β)	0.06	0	0
Кампестерол (эргост-5-ен-3-ол)	0.28	0.08	0
Эргост-4-ен-3-он	0.12	0.01	0
Эргостан-3-он (5 α)	0.33	0	0
Криностерол (эргоста-5,22-диен-3-ол)	0.01	0.01	0
Эргоста-3,5-диен-7-он	0.06	0.002	0.003
Эргостан-3-ол (5 α)	0.11	0	0
Стигмастерол (стигмаста-5,22-диен-3-ол)	0.02	0.09	0
Стигмастан-3-ол (5 β)	0.55	0.03	0
Стигмастан-3-он (5 β)	0.82	0.02	0
Ситостерол (стигмаст-5-ен-3-ол)	1.64	0.68	0.04
Стигмастан-3-ол (5 α)	0	0.13	0.01
Стигмастан-3-он (5 α)	2.77	0.23	0
Стигмаста-3,5-диен-7-он	0.69	0.15	0.01
Стигмаст-4-ен-3-он	1.25	0.21	0.01
Стигмаста-4,6-диен-7-он	0.09	0.01	0
24-Метиленциклоартан-3-он	следы	0	0
Ланоста-8,24-диен-3-ол, ацетат	0.15	0	0

Таблица 10. Содержание тритерпеноидов в низинных торфах и бактериях, мкг/г сухой массы

Соединение	Исходный торф	Торф после биodeградации	Бактерии
	Содержание, мкг/г сухой массы		
Трисноргопен C ₂₇	0.11	0.03	0
Трисноргопан C ₂₇ , 17β(H)	0.39	0.11	0
Бисноргопан C ₂₈ (β,β)	0.29	0	0
Норгопан C ₂₉ (α,β)	0	0.01	0.02
Норгопан C ₂₉ (β,α)	0.19	0.02	0
Норгопан C ₂₉ (β,β)	0.17	0.06	0
Гопан C ₃₀ (α,β)	0	0.02	0.02
Гопан C ₃₀ (β,α)	0	0	0.001
Гопан C ₃₀ (β,β)	следы	0.10	0.001
Гопен C ₃₀	0.06	0.16	0
Гоп-22(29)-ен	0.30	0.13	0
Гомогопан C ₃₁ (α,β), 22S	0	0	0.01
Гомогопан C ₃₁ (α,β), 22R	0.22	0.04	0.01
Гомогопан C ₃₁ (β,β)	0.19	0.01	0
Гоп-22(29)-ен-3-он	0	0.08	0
Гоп-22(29)-ен-3-ол	0.07	0.07	0
Луп-20(29)-ен-3-он	1.30	0.14	0
Луп-20(29)-ен-3-ол	0.19	0	0.02
Лупан-3-ол	0.08	0	0
Лупан-3-ол, ацетат	0	0	0.02
Бетулин	0	0.003	0.05
Олеан-12-ен-3-он	0.63	0.20	0.01
D-Фриедоолеан-14-ен-3-он	0.48	0.07	0
D-Фриедоолеан-14-ен-3-ол	0.32	0.01	0
D-Фриедоолеан-14-ен-3-ол, ацетат	0.07	0	0
Фриедоолеанан-3-он	0.28	0.04	0
Олеан-3-ол	0.09	0	0
α-Амирин (урс-12-ен-3-ол)	0.51	0.26	0
Урс-12-ен-3-он	0.79	0.08	0
Урса-9(11),12-диен-3-он	0.01	0	0.0002
Урса-9(11),12-диен-3-ол	следы	0	0.001

Таблица 11. Содержание сесквитерпеноидов в торфах болот Кирек и Тёмное, % отн

Болото	Кирек			Тёмное		
Глубина отбора торфа, см	25	100	130	5	15	25
pH	6.3	6.6	6.4	5.0	5.1	4.5
α -Кубебен	4.5	2.9	7.6	0	0	0
Иланджен	0.3	0.2	0.1	0	0	0
α -Кобаен	0	1.0	0	0	0	0
β -Кубебен	0.2	0.4	6.2	0	0	0
Изоleden	2.8	0.4	0	0	0	0
Юнипен	2.0	1.3	0.5	0	0	0
Тжоппсен	0	0	0	0	0	0
τ -Кадинен	0	1.4	0	0	0	0
Аромадендрен	0.7	0.2	0.3	0	0	0
1-Изопропил-4-метил-7-метилен-1,2,3,4,4 α ,5,6,7-октагидронафталин	0.5	0.2	0	0	0	0
Гермакрен	0.6	1.7	0.5	0	0	0
Эпизонарен	2.3	1.0	1.4	0	0	0
β -Гирджунен	0	0	0	13.5	0	0
8-Изопропил-5-метил-2-метилен-1,2,3,4,4 α ,5,6,7-октагидронафталин	4.8	4.6	2.1	15.9	9.5	13.9
α -Аморфен	3.6	3.8	2.7	0	0	0
β -Селинен	4.2	4.2	7.1	0	0	0
α -Мууролен	8.2	7.8	1.5	9.4	9.4	12.0
γ -Кадинен	5.7	5.3	14.2	16.2	8.2	19.5
δ -Кадинен	26.9	41.5	28.3	26.4	34.2	19.5
4-Изопропил-1,6-диметил-1,2,3,4,4 α ,7-гексагидронафталин	5.2	5.0	6.1	5.5	5.9	8.5
Дриманы	2.1	0.3	2.3	0	0	0
Каламенен	10.1	5.7	4.8	3.5	8.3	9.5
β -Калакорен	8.3	10.4	7.9	9.0	22.8	15.2
α -Калакорен	7.1	0.8	6.4	0.7	1.9	1.9

Таблица 12. Содержание дитерпеноидов в торфах болот Кирек и Тёмное, % отн.

Болото	Кирек			Тёмное		
Глубина отбора торфа, см	25	100	130	5	15	25
pH	6.3	6.6	6.4	5.0	5.1	4.5
18-Норабиетан	82.0	92.3	88.3	89.8	91.1	94.2
18-Норабиета-8,11,13-триен	5.1	4.6	3.6	0.8	2.3	2.1
Абиета-8,11,13-триен	0.3	0.2	0.2	0.8	3.7	0.6
10,18-Биснорабиета-5,7,9(10),11,13-пентаен	5.2	1.3	3.2	0.4	1.7	1.1
Метилдегидроабиеат	0.1	0.04	0.1	0.1	0.2	0.1
Метил-6,8,11,13-абиеатетраен-18-оат	0.3	0	0.1	1.5	0.5	0.3
Абиета-8,11,13-триен-18-ол	0.1	0	0.03	0	0	0
Дегидроабиеиновая кислота	0.1	0	1.0	0	0	0
Ретен	0	0	0	0.1	0.1	0.2
Лабда-8,12,14-триен (скларен)	1.2	0.8	0.6	0	0	0
Маноилоксид	5.8	0.9	2.9	6.6	0.4	1.5
Производные абиеиновой кислоты	98.8	99.2	99.4	99.95	99.9	99.8
Производные лабдена	1.2	0.8	0.6	0.05	0.1	0.2
УВ	99.5	99.95	98.8	98.4	99.2	99.4
КОС	0.5	0.05	1.2	1.6	0.8	0.6

Таблица 13. Содержание групп стероидов в торфах болот Кирек и Тёмное, % отн

Болото	Кирек			Тёмное		
Глубина отбора торфа, см	25	100	130	5	15	25
pH	6,3	6,6	6,4	5,0	5,1	4,5
Стероиды C ₂₇						
Холестерол	0.4	0	0	2.3	1.1	0
5 α -Холестан-3-ол	0	0	0	0	0.8	1.5
5 β -Холестан-3-он	0.5	0	0	0	1.3	0
5 α -Холестан-3-он	1.0	0	0	0.2	1.9	1.1
Холест-4-ен-3-он	0.7	0	0	0	0	0
Холест-3,5-диен-7-он	0.2	0	0	0	0	0.5
4-Метилхолестан-3-ол	0	0	0	0	0	0
Стероиды C ₂₈						
Криностерол (брассикастерол, эргоста-5,22-диен-3 β -ол)	0.4	0	0	0	0.1	0
Кампестерол (эргост-5-ен-3 β -ол)	1.8	0	0	2.8	2.9	0
5 α -Эргостан-3-ол	0	0	0	0	1.1	0.9
5 β -Эргостан-3-он	0.6	2.0	0.4	0	0.7	1.5
5 α -Эргостан-3-он	1.4	2.7	0.4	1.2	3.4	1.5
Эргост-4-ен-3-он	1.0	1.6	0.2	2.0	1.2	3.1
Эргост-3,5-диен-7-он	0.5	0	0	0.1	0.6	4.5
Эргост-4-ен-3,6-дион	0	0	2.1	0	0	0
Стероиды C ₂₉						
Стигмаст-3,5-диен	0	22.9	2.1	1.7	3.9	6.6
Стигмастерол (стигмаст-5,22-диен-3 β -ол)	0.6	0	0.5	1.1	0.2	1.3
Ситостерол (стигмаст-5-ен-3-ол)	20.6	0.1	42.3	19.8	16.7	21.3
Стигмастан-3-ол	2.8	0	9.9	1.0	5.6	4.0
5 β -Стигмастан-3-он	6.2	3.4	14.4	1.1	8.3	6.3
5 α -Стигмастан-3-он	16.2	9.9	6.5	22.1	28.2	25.3
Стигмаст-4,6-диен-3-он	1.4	0	0	1.5	0.9	3.7
Стигмаст-4-ен-3-он	32.5	31.5	13.3	30.1	12.7	11.5
Стигмаст-3,5-диен-7-он	10.5	26.2	7.9	5.8	7.0	2.1

Стероиды C ₃₀ , C ₃₁						
4-Метилстигмаст-7,24(28)-диен-3-ол	0	0	0	2.6	0	0
4-Метилстигмаст-7,24(28)-диен-3-он	0	0	0	2.1	0	0
Циклоартенол	0	0	0	0	0	0
24-Метиленициклоартан-3-он	1.0	0	0	2.6	0	3.3
Насыщенные структуры	28.6	17.9	31.7	25.6	51.3	42.2
Ненасыщенные структуры	71.4	82.1	68.3	74.4	48.7	57.8
Углеводороды	0	22.9	2.1	1.7	3.9	6.6
Кетоны	73.6	77.2	45.2	68.8	66.1	64.4
Спирты	26.5	0.1	52.7	29.5	28.6	29.0

Таблица 14. Содержание тритерпеноидов в торфах болот Кирек и Тёмное, % отн

Болото	Кирек			Тёмное		
Глубина отбора торфа, см	25	100	130	5	15	25
pH	6.3	6.6	6.4	5.0	5.1	4.5
Фриделан-3-он	0	0	0	0	5.0	0
D-Фриедоолеан-14-ен-3-он	24.4	13.5	2.7	3.3	8.5	3.5
D-Фриедоолеан-14-ен-3-ол	3.8	0	8.7	2.1	5.7	23.9
D-Фриедоолеан-14-ен-3-ол, ацетат	0	0	0	0	1.3	0
Олеан-12-ен-3-он	0	0	0	8.5	11.1	2.1
Олеан-12-ен-3-ол (β -амирин)	0	0	0	3.6	0	0
Урс-9(11),12-диен-3-он	0	0	0	0	0.2	0
Урс-12-ен-3-ол (α -амирин)	0	0	0	0	9.1	5.5
Урс-12-ен-3-он	0	0	5.7	0	0	0
Лупдиен	0	0	0	4.7	0	0
Луп-20(29)-ен-3-он	29.8	17.4	6.7	44.2	23.0	29.2
Луп-20(29)-ен-3-ол	33.1	0	17.4	25.3	3.4	0
Лупан-3-ол	0	0	0	0	1.4	0
Гопаны	4.3	28.2	11.5	3.4	18.8	20.8
Гопены	4.6	40.9	47.3	4.8	12.4	15.0
Насыщенные структуры	4.3	28.2	11.5	3.4	25.3	20.8
Ненасыщенные структуры	95.7	71.8	88.5	96.6	74.8	79.2
Углеводороды	8.9	64.8	58.8	12.9	31.2	35.8
Кетоны	54.2	35.2	15.1	56.0	47.8	34.8
Спирты	36.9	0	26.1	31.1	19.6	29.4

Таблица 15. Содержание полициклоароматических соединений в торфах болота Кирек, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Нафталин	Метилнафталины	Диметилнафталины	Триметилнафталины	Тетраметилнафталины	Фенантен	Метилфенантрены	Диметилфенантрены	Триметилфенантрены	Флуорантен	Пирен
30	2.0	6.8	14.4	24.3	8.9	22.2	14.6	0	2.8	2.2	1.7
135	11.6	13.7	17.5	9.7	9.7	21.7	13.5	0	0	1.7	1.0
200	3.1	2.6	16.1	19.0	6.7	6.1	14.5	30.4	0	1.5	0.2

Таблица 16. Содержание сесквитерпеноидов в торфах болота Кирек, % отн.

Глубина отбора торфа, см	α -Кубебен	Иланджен	α -Копаен	Юнипен	Тжопсен	Гермакрен	8-Изопропил-5-метил-2-метил- 1,2,3,4,4а,5,6,7-октагидронафталин	α -Аморфен	β -Селинен	α -Мууролен	4-Изопропил-1,6-диметил- 1,2,3,4,4а,7-гексагидронафталин	Каламенен	Кадинены	Калакорены	Кадален
30	0	8.0	0	0	0	0	1.6	1.8	2.6	5.3	1.3	5.7	53.0	16.1	4.5
135	1.5	0	0	0.1	0.6	3.0	3.6	4.6	2.1	9.6	2.7	3.8	51.2	14.7	2.6
200	1.9	0	0.4	0.2	0.8	1.5	3.1	5.0	7.1	6.6	4.2	10.2	47.8	8.8	2.4

Таблица 17. Содержание дитерпеноидов в торфах болота Кирек, % отн

	18-Норабиетан	18-Норабиета-8,11,13-триен	Абиета-8,11,13-триен	10,18-биснорабиета-5,7,9(10),11,13-пентаен	Метил-6,8,11,13-абиетатетраен-18-оат	Метил-8,11,13-абиетатриен-18-оат	Маноилоксид	Ретен
30	52.2	3.2	0.4	2.5	0.1	0.4	38.2	3.0
135	89.7	2.4	0.3	1.8	0.2	0.3	3.1	2.4
200	76.7	6.5	0.4	8.3	0.1	0.5	4.3	3.2

Таблица 18. Содержание стероидов в осоковых торфах болота Кирек, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Холест-2-ен	Холестан-3-он	Эргостан-3-он	Эргост-4-ен-3-он	Кампестерол	Стигмастан-3,5-диен	β -Стигмастан-3-он	α -Стигмастан-3-он	Стигмаст-3,5-диен-7-он	Стигмаст-4-ен-3-он	Стигмаста-4,6-диен-3-он	Стигмаст-4-ен-3,6-дион	Ситостерол	24-Метиленциклоартан-3-он
30	0.1	1.1	0.4	2.8	2.8	24.0	1.9	12.2	5.4	37.4	1.9	0.5	8.1	1.4
135	0.3	0	10.2	1.3	1.8	9.1	7.7	35.8	6.9	18.5	1.8	0	6.7	0
200	4.1	0	0.1	0	0	50.8	4.1	17.9	6.1	9.5	7.4	0	0	0

Таблица 19. Содержание тритерпеноидов в торфах болота Кирек, % отн

Глубина отбора торфа, см	D-Фриедоолан-14-ен	Фриделан-3-он	D-Фриедоолан-14-ен-3-он	D-Фриедоолан-14-ен-3-ол	D-Фриедоолан-14-ен-3-ол, ацетат	Олан-12-ен	Олан-12-ен-3-он	Олан-12-ен-3-ол, ацетат	Лупан-3-он	Лупан-3-ол, ацетат	Урс-12-ен-3-он	Гопаны	Гопены
30	11.7	4.1	36.6	4.5	4.2	0.5	0.6	0.6	1.5	0	11.5	12.5	11.8
135	2.1	6.3	42.9	0	2.6	0.6	11.0	4.4	2.7	2.2	10.2	4.0	11.0
200	0	0	0	0	0	0	0	0	15.7	9.2	0.6	33.1	41.5

Таблица 20. Содержание полициклоароматических соединений в торфах болота Тёмное, % отн.

	Нафталин	Метилнафталины	Диметилнафталины	Триметилнафталины	Тетраметилнафталины	Фенантен	Метилфенантрены	Диметилфенантрены	Триметилфенантрены	Флуорантен	Пирен
20	1.9	9.3	2.5	28.5	5.1	12.6	21.0	13.3	5.8	0	0
30	5.9	5.9	10.3	3.7	2.5	21.1	30.0	0	19.3	0.7	0.5
55	6.3	9.1	5.8	7.5	4.0	11.7	15.9	8.8	26.9	1.8	2.4
70	5.6	1.0	5.7	0.4	0.2	16.6	32.8	11.4	24.0	1.2	1.2
85	7.8	4.34	9.2	2.2	1.7	18.3	23.1	19.3	12.4	0.8	0.8
95	3.5	7.9	18.9	42.6	6.2	6.2	2.0	10.9	0.6	1.1	0.2
105	0	0	20.7	10.7	3.9	37.7	27.0	0	0	0	0
120	4.7	12.7	10.6	7.2	4.2	14.1	18.8	10.0	13.0	1.9	3.0
145	6.4	9.1	5.9	7.2	1.3	11.8	14.0	7.6	32.9	1.7	2.0
155	2.2	7.3	13.3	24.5	5.5	2.6	9.3	15.3	17.6	1.7	0.8
165	0.1	2.2	13.8	6.6	3.1	16.4	30.8	16.7	8.0	0.4	1.8
185	0	1.5	19.3	6.7	5.9	32.2	15.9	13.1	3.3	1.6	0.6
195	3.8	7.6	17.8	23.0	3.4	8.3	2.0	16.8	12.2	3.5	1.6
225	6.9	8.8	8.5	10.7	1.1	12.1	19.6	12.2	15.3	2.0	2.7
245	17.2	0	0	0	66.7	16.1	0	0	0	0	0
265	11.2	12.5	9.4	10.4	0	11.5	18.8	10.2	11.1	2.0	2.9
315	0.8	6.1	11.8	50.1	3.8	20.4	0.7	4.8	1.6	0	0
330	3.0	9.4	6.2	29.7	36.6	8.2	2.2	4.3	0.4	0	0
360	2.3	9.0	12.8	20.7	27.5	8.2	2.9	13.0	3.3	0.3	0.1
395	1.8	5.4	9.4	36.8	28.6	11.6	1.8	4.1	0.5	0.1	0
450	1.6	6.6	19.8	13.1	26.9	10.1	13.9	4.6	2.6	0	0.8
485	1.4	3.9	12.7	27.6	22.0	14.5	7.3	9.7	0.6	0.3	0.2
545	0.7	9.8	21.2	8.5	25.4	19.8	13.2	1.4	0	0	0
565	1.7	4.1	11.2	34.4	12.2	23.9	5.1	7.1	0	0.2	0.1
590	1.3	8.2	22.4	25.4	33.7	4.7	2.1	2.3	0	0	0
615	0.7	5.0	12.8	23.2	5.7	6.7	23.3	21.8	0	0.5	0.4
635	3.5	11.4	18.1	15.8	19.8	8.1	18.5	4.6	0	0.2	0

Таблица 21. Содержание сесквитерпеноидов в торфах болота Тёмное, % отн.

Глубина отбора торфа, см	α -Кубебен	Илангден	α -Копаен	β -Кубебен	Изоледен	Юнипен	Аромацендрен	1-Изопропил-4-метил- 7-метил- 1,2,3,4,4а,5,6,7- октагидронафталин	Гермакрен	Эпизонарен	8-Изопропил-5-метил- 2-метил- 1,2,3,4,4а,5,6,7- октагидронафталин	α -Аморфен	β -Селинен	α -Мууролен	4-Изопропил-1,6- диметил-1,2,3,4,4а,7- гексагидронафталин	Каламенен	Кадинены	Калакорены	Кадален
20	0	0	0	11.1	0	0.8	0	0	0	2.2	3.8	2.6	3.4	5.9	2.2	3.8	47.5	13.9	2.9
30	0.9	0	0	0	0	0	0	0.6	0.7	1.4	2.4	12.6	0	14.0	4.6	3.9	37.9	17.2	3.8
55	0.7	0	0	0	0	0	0.9	0	1.2	2.6	2.1	11.6	0	13.5	4.7	3.4	40.7	14.9	3.8
70	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7	1.2	11.2	0	12.5	3.2	4.3	42.6	21.3	2.9
85	0.3	0	0	0	0	0	0	0.2	0.4	1.0	1.2	12.3	0	15.1	4.7	4.2	39.1	17.4	4.1
95	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.8	3.5	2.8	4.9	5.9	2.0	3.8	66.8	7.7	0
105	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7.7	0	2.8	66.9	20.4	2.3
120	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0.5	0	5.2	11.0	43.8	3.9	5.6	3.5	17.8	7.3
145	0.6	0	0.2	0.4	0	1.3	0.6	0.8	0.4	2.1	1.1	9.9	0	14.7	4.2	4.5	43.8	15.2	0.1
155	0	0	0	0	0	0.2	0.7	0	0	3.1	3.3	3.7	4.7	7.8	2.5	4.9	58.5	5.8	4.9
165	1.7	0	0.1	0.1	0.1	1.4	0.4	1.7	0.6	5.9	3.5	9.5	13.5	24.6	5.6	4.9	5.7	15.4	5.5
185	0	0	0	0	0	0	1.1	0	0.4	1.5	1.9	2.3	5.9	64.5	0	2.8	0.6	13.0	6.0
195	0.1	0	0	0	0.1	0	0	0	3.2	0.3	1.3	1.1	5.9	12.4	0	3.8	67.4	4.5	0
225	0.4	0	0	1.7	0.5	0.3	0	0.3	2.1	3.3	4.0	5.6	1.4	5.6	5.2	4.2	46.8	12.9	5.8
245	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11.0	0	9.3	62.9	14.6	2.1
265	0.2	0.5	0	0.2	2.2	0.6	0.5	2.2	4.0	4.8	6.7	1.8	14.2	12.0	6.8	4.5	18.6	13.3	6.9
315	0	0	2.1	0	0	0	0	0	0	5.6	2.8	3.7	6.3	9.5	2.3	7.3	39.6	15.7	5.2
330	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	4.5	10.2	0.4	3.4	74.9	4.0	2.3
360	2.2	0	0	0	0	0.4	0	0	0	0	4.5	4.0	5.9	8.3	2.1	8.0	43.6	15.8	5.2
395	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.7	1.5	1.3	1.9	3.2	1.3	4.5	74.7	6.1	4.0
450	2.6	0	0	0.3	0	0.3	0	0	0	0	0.8	0.5	5.8	3.2	0.2	6.1	65.5	6.4	8.3
485	0	0	0	0	0	0	0	0.1	1.4	1.9	0.8	1.3	1.9	2.1	1.0	2.2	81.6	3.6	2.3
545	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.2	7.4	0	1.7	84.0	2.3	0.5
565	0	0	0	0	0	0	0	1.4	1.2	0.5	0	0	2.3	2.7	0.5	2.3	81.0	5.1	3.0
590	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.0	36.9	4.6	52.6	1.8	0.2
615	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6.6	30.2	1.9	57.9	2.0	1.4
635	0	0	0	0	0	0	0	0	1.6	0	0	0	8.2	4.0	0.7	3.9	70.4	8.3	3.0

Таблица 22. Содержание дитерпеноидов в торфах болота Тёмное, % отн.

Глубина отбора торфа, см	18-норабиета-8,11,13- триен	абиета-8,11,13-триен	Ретен	Дегидроабиеталь	Метилдегидроабиетат	Метил-6,8,11,13- абиетин-18-оат	Этилимарат	Маннолоксид
20	3.3	5.7	0.2	2.8	59.3	5.0	11.1	12.7
30	6.6	7.7	0.4	0	15.9	13.4	0	56.0
55	5.6	8.2	0.8	0	18.4	12.8	0	54.3
70	4.3	4.9	0.2	0	15.4	9.5	0	65.7
85	4.4	8.9	0.7	0	20.0	13.3	0	52.8
95	0	5.9	0.01	0	11.0	15.2	0	67.9
105	0	5.9	0	0	11.0	15.2	0	67.9
120	8.3	7.5	1.9	0	16.1	9.9	0	56.3
145	3.7	7.3	0.2	0	16.3	10.0	0	62.4
155	10.4	26.4	1.3	1.7	27.8	8.1	8.9	15.4
165	9.7	12.3	0.3	3.0	27.1	21.8	0	25.8
185	2.2	5.8	0.2	1.2	23.3	2.7	0	64.7
195	6.9	18.5	2.4	0	25.2	8.2	0	38.9
225	3.8	6.0	0.7	0.3	17.9	11.9	0	59.3
245	0	3.2	0	0	22.4	0	0	74.4
265	4.0	11.0	0.7	1.3	20.4	9.2	0	53.4
315	4.9	4.8	5.4	0	7.9	4.3	0	72.7
330	16.5	16.5	4.6	0	23.7	0.7	0	38.0
360	11.3	13.1	9.4	1.3	20.1	10.0	0	34.9
395	19.4	17.4	24.5	0	19.6	6.1	0	13.2
450	49.4	12.5	13.7	0	11.9	0.7	0	11.8
485	24.4	15.0	12.1	3.5	19.6	12.8	0	12.5
545	40.8	6.3	1.8	0	0	0	0	51.2

565	5.8	3.7	3.0	0	10.1	2.3	0	75.1
590	45.8	0	0	0	0	0	0	54.2
615	51.5	1.6	5.5	0	16.1	9.0	0	16.2
635	15.2	12.0	4.2	0	20.5	0.9	0	47.2

Таблица 23. Содержание стероидов в торфах болота Тёмное, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Холестанон	Холеста-3,5-диен-7-он	Эргостан-3-он (5 α)	Эргост-4-ен-3-он	Эргоста-3,5-диен-7-он	19-Норэргоста-1,3,5(10)-триен-6-он	Стигмастан-3-он (5 β)	Стигмастан-3-он (5 α)	Стигмаст-4-ен-3-он	Стигмаста-3,5-диен-7-он	Стигмастан-3,5-диен	Стигмаста-4,6-диен-3-он	Ситостерол	Стигмаст-4,7-22-триен-3-он	19-Норстигмаста-1,3,5(10)-триен-6-он	Ланоста-8,24-диен-3-он	Ланоста-8,24-диен-3-он, ацетат
20	0	0	2.5	6.9	4.4	0.3	3.6	8.3	39.5	19.8	10.9	3.6	0	0	0.2	0	0
30	0	0	0	1.6	10.9	0.2	2.0	3.6	13.9	39.5	2.7	0	25.2	0.04	0.1	0.01	0.3
55	0	0	0	3.2	16.7	0.4	0	11.5	18.8	44.1	3.7	1.6	0	0	0	0	0
70	0	0	0	1.4	4.0	0	9.1	9.5	17.2	37.5	1.8	0	19.3	0.1	0.1	0.1	0.1
85	0	0	0	0	3.5	0	4.3	9.7	19.9	25.0	4.7	0	32.8	0	0.1	0.1	0.1
95	0	0	0	3.6	11.3	0.5	6.2	4.3	21.6	27.8	20.9	3.6	0	0	0.3	0	0
105	0	0	0	0	0	0	0	7.9	24.6	26.8	22.2	0	17.6	0.5	0.1	0.1	0
120	0	0	0	1.8	8.9	0.2	4.7	8.7	15.6	18.4	2.8	0.8	35.4	0.1	0.1	0.03	2.8
145	0	0	0	4.2	6.7	0	0	4.3	16.8	16.8	3.7	1.2	44.9	0.02	0.02	0.02	1.4
155	0	0	0	3.3	12.5	0.4	4.7	9.2	9.6	37.5	18.0	4.5	0	0	0.5	0	0
165	0	0	0	5.6	6.1	0.2	2.6	6.5	10.8	36.0	5.7	1.2	24.8	0.1	0.1	0.04	0.3
185	0	0	0	5.3	3.9	0	9.2	9.2	13.3	25.5	19.2	0	14.0	0.1	0.2	0.1	0
195	0	5.8	0.7	1.7	5.9	0.5	3.6	5.3	12.4	24.4	37.0	2.5	0	0	0.3	0	0
225	0	0	0	7.1	4.9	0.2	0	8.1	29.7	25.3	5.5	0	19.1	0.1	0.1	0.03	0.1
245	0	0	0	0	0	0	1.9	0	24.7	32.7	40.2	0	0.5	0	0.02	0.03	0
265	0	0	0	5.5	6.6	0.1	0	6.9	18.1	23.9	33.1	0	5.7	0.1	0.1	0	0
315	0	0	4.1	2.2	11.9	0.1	5.2	19.9	33.7	19.5	2.1	1.4	0	0	0.1	0	0
330	0	0	4.8	3.6	5.2	0.2	6.3	37.6	26.5	10.3	3.9	1.1	0	0	0.4	0	0
360	0	0	6.5	5.1	9.3	0.2	5.3	32.7	20.8	16.7	3.6	0	0	0	0	0	0
395	0	0	7.2	3.2	4.3	0.1	6.6	37.9	21.4	10.6	6.4	2.1	0	0	0.2	0	0
450	0	0	4.5	3.0	3.9	0.6	8.7	33.8	26.6	10.5	5.0	3.5	0	0	0.1	0	0
485	0	0	5.0	3.0	2.4	0.2	9.6	45.1	17.9	14.7	0	2.1	0	0	0.1	0	0

545	0	0	8.0	0	2.1	0	5.6	49.7	8.3	7.9	16.8	1.6	0	0	0	0	0
565	0	0	8.3	1.6	2.8	0.1	5.2	52.4	17.7	4.7	5.2	2.1	0	0	0.1	0	0
590	0	0	7.7	0	1.6	0	8.4	19.4	22.9	29.9	10.1	0	0	0	0	0	0
615	2.7	0	2.6	2.2	1.4	0	3.7	12.3	14.6	16.3	41.1	3.0	0	0	0.2	0	0
635	1.3	0	7.7	4.2	4.7	0.1	7.6	7.8	13.1	18.0	30.8	4.2	0	0	0.4	0	0

450	66.5	0	0	0	0.2	9.4	0	1.0	1.1	0.7	0	0	0	0	0	0	20.5	0.7
485	53.9	0	0	0	0.2	7.7	0	0.4	1.3	3.6	0	0	0	0	0	0	30.1	2.9
545	44.0	0	0	0	0	3.9	0	0	0	8.8	0	0.9	2.6	0	0	0	26.7	13.2
565	31.6	1.5	0	0	0	3.8	0	0.3	0	11.9	0	3.6	0	0	0	0	10.0	37.5
590	50.21	0	0	0	0	3.2	0	0	0	7.1	0	0	0	0	0	0	24.1	15.4
615	45.6	0	0	0	0	2.3	0	0	0	8.1	0	0	1.1	0	0	0	19.3	23.6
635	18.1	0	0	0	0.6	1.9	0	0.2	0	4.1	0	0.3	1.1	0	0	0	63.5	10.2

Таблица 25. Содержание полициклоароматических соединений в торфах болота Средне-Васюганское, % отн

Глубина отбора, см	Нафталин	Метилнафталины	Диметилнафталины	Триметилнафталины	Тетраметилнафталины	Фенантен	Метилфенантрены	Диметилфенантрены	Триметилфенантрены	Флуорантен	Пирен
2	11.5	6.0	4.7	18.6	0	22.8	21.2	0	8.5	4.1	2.6
57	3.3	4.0	3.9	7.23	0	26.6	15.3	0	36.0	2.8	0.9
147	8.6	6.0	2.5	3.03	2.1	35.5	25.9	0	8.9	4.3	3.2
202	14.4	2.8	4.4	11.3	2.2	22.8	18.0	0	18.6	3.7	1.8
222	19.4	5.0	7.4	8.71	0	30.2	19.3	0	6.8	1.8	1.3
252	18.9	8.4	11.7	4.71	0	31.0	22.2	0	0	1.8	1.2
272	18.1	3.5	6.5	11.0	1.1	20.7	9.4	0	26.2	1.5	2.1
277	11.1	6.3	13.0	10.7	0	15.6	19.0	0	18.3	4.6	1.4
287	13.8	2.9	0.7	8.0	0	28.2	22.0	0	22.1	0.4	2.0
302	24.0	1.2	4.0	7.5	0	20.7	28.6	0	11.2	1.9	1.0
327	16.5	1.6	6.3	16.2	0	10.9	22.8	0	23.3	1.0	1.4
352	7.3	3.4	3.9	10.8	0	17.7	21.3	9.8	25.9	0	0

Таблица 26. Содержание сесквитерпеноидов в торфах болота Средне-Васюганское, % отн.

Глубина отбора, см	1-Изопропил-7-метил-4-метил-1,2,3,4,4а,5,6,8а-октагидронафталин	β-Селинен	α-Мууролен	4-Изопропил-1,6-диметил-1,2,3,4,4а,7-гексагидронафталин	Каламенен	Кадинены	Калакорены	Кадален
2	5.6	6.6	2.7	2.9	8.1	31.7	34.3	8.0
57	1.9	3.6	4.7	5.3	4.4	56.3	20.7	3.1
147	0	2.3	6.4	1.1	3.1	56.7	23.6	6.8
202	1.3	2.7	7.8	1.6	5.1	59.7	18.3	3.6
222	5.0	0.9	11.3	3.2	7.1	42.3	18.5	11.8
252	4.6	4.0	6.7	0.9	7.5	43.4	22.5	10.5
272	2.8	3.7	12.6	3.6	6.4	43.2	19.3	8.4
277	1.8	4.2	12.7	4.9	6.3	45.5	15.0	9.7
287	0	0	13.7	1.1	10.3	28.0	20.2	26.8
302	0	0	14.2	2.2	12.1	35.7	18.8	17.0
327	0	0	9.2	2.2	10.4	45.7	12.3	20.2
352	5.0	3.4	5.6	1.0	8.8	47.6	12.8	15.9

Таблица 27. Содержание дитерпеноидов в торфах болота Средне-Васюганское, % отн.

Глубина отбора, см	18-Норабиетан	18-Норабиета-8,11,13-триен	10,18-Биснорабиета-5,7,9(10),11, 13-пентаен	Римуен	Ретен	Метилдегидроабиетат	лабда-8,12.14-триен	Лабда-8(20),14-диен-13-ол	Маноилоксид
2	0	2.0	0	1.6	14.4	24.7	7.5	40.8	9.2
57	0	0	20.5	11.3	16.4	28.5	0	0	23.3
147	0	0	0	3.9	0	12.7	2.5	53.5	27.4
202	0	1.3	17.2	2.4	18.5	53.7	0	0	6.9
222	0	0	91.0	1.1	0	3.4	0.3	1.72	2.6
252	0	0	80.0	2.2	1.2	11.6	0.4	2	2.5
272	0	0.5	88.8	2.8	0.5	3.9	0	1	2.5
277	0	0.6	94.7	1.5	0.6	1.8	0	0	0.8
287	0	0	94.2	1.0	0	1.3	1.4	1.2	1.0
302	0	1.0	62.6	3.6	25.1	0	0	1.7	6.1
327	0	0	93.4	3.4	0.4	0	0	0.3	2.6
352	3.2	1.4	92.1	2.4	0.1	0.3	0	0.2	0.4

Таблица 28. Содержание стероидов в торфах болота Средне-Васюганское, % отн.

Глубина отбора торфа, см	Холест-4-ен-3-он	Эргоста-5,22-диен-3-ол (Криностерол)	Эргостан-3-он, (5b)	Эргост-5-ен-3-ол	Эргостанол	Эргостан-3-он, (5a)	Эргоста-3,5-диен-7-он	Эргост-4-ен-3-он	Стигмастан-3,5,22-триен	Стигмастан-3,5-диен	Стигмаста-5,22-диен-3-ол (стигмастерол)	Стигмастан-3-он, (5b)	Стигмаст-5-ен-3-ол (ситостерол)	Стигмастанол	Стигмаста-4,22-диен-3-ол, ацетат	α-Стигмастан-3-он	Стигмаста-7,22-диен-3-он/4,22- Стигмастадиен-3-он	Стигмаста-3,5-диен-7-он	Стигмаст-4-ен-3-он	Стигмаст-4,6-диен-3-он	Ланоста-8,24-диен-3-ол, ацетат	Производные метиленциклоартана
2	0.5	2.8	0	8.4	0	0	1.0	3.4	0	4.9	32.3	0	10.5	0	1.1	2.2	3.5	4.5	22.3	0.5	0	2.2
57	0	1.1	0	4.1	0	0	1.9	1.0	0	3.1	3.1	2.4	39.1	0	2.1	8.7	0	6.3	19.0	1.2	3.7	3.2
147	2.1	2.5	0.6	8.8	1.6	2.5	3.5	2.7	0	5.1	13.0	1.8	31.7	1.2	1.8	8.8	1.9	3.7	5.8	0.6	0	0.2
202	8.9	0.6	0	4.4	0	1.8	1.0	1.6	7.7	3.4	2.5	0	38.3	0	1.4	13.5	0	5.5	8.1	0.8	0.5	0
222	0	0.6	0.4	5.9	1.0	2.9	2.3	1.6	0	16.1	2.1	2.8	32.8	1.9	1.8	7.9	0	8.0	10.7	0.5	0.7	0
252	0	0.5	0.3	5.6	0.6	1.9	2.9	1.5	0	9.7	2.2	3.3	36.2	0.8	2.2	5.6	0.7	9.4	15.5	0.4	0.7	0
272	7.4	1.2	0	7.2	0	0.6	3.7	2.9	10.4	5.1	3.5	0	32.9	0	2.7	1.8	0	9.9	9.7	0.9	0.2	0
277	4.6	0.7	0	10.2	0	5.2	4.0	2.1	7.8	4.8	2.7	0	33.6	0	2.6	3.6	0	8.1	9.0	0.7	0.2	0
287	5.3	1.0	0	10.6	0	0	3.9	1.9	7.7	2.8	4.8	0	33.8	0	2.8	8.4	0	7.8	8.0	1.2	0.1	0
302	8.9	0.7	0	5.0	0	0	1.4	2.1	8.9	2.9	1.5	0	48.4	0	1.5	3.0	0	7.3	7.3	0.9	0.4	0
327	0.4	0.7	0.3	5.8	2.5	0	2.5	2.0	0	3.0	0.8	2.2	47.1	2.0	1.9	3.2	0.7	10.4	11.6	0.9	0.9	1.3
352	0	0.8	0	10.3	0	0.6	3.1	2.0	0	3.3	2.8	3.6	42.1	2.0	2.0	3.1	0.8	10.0	10.1	1.0	1.1	1.6

Таблица 29. Содержание тритерпеноидов в торфах болота Средне-Васюганское, % отн.

Глубина отбора торфа, см	D-Фриедолеан-14-ен (Тараксерен)	D-Фриедолеан-14-ен-3-он (Тараксерон)	D-Фриедолеан-14-ен-3-ол (Тараксерол)	D-Фриедолеан-14-ен-3-ол, ацетат	Олеан-13(18)-ен	Олеан-12-ен	D:A-Фриедолеан-7-ен	Олеан-12-ен-3-он	Олеан-12-ен-3-ол (β-амирин)	Урс-12-ен	Урс-12-ен-3-он	Лупен	Производные гопана
2	43.0	3.2	0	0	0.7	26.4	1.0	1.0	1.7	1.8	1.2	0	20.0
57	62.2	2.3	5.0	0.4	0.6	7.4	1.4	1.2	2.0	0	3.4	0.1	14.2
147	38.2	17.9	2.2	0	0.5	8.7	1.0	3.7	5.8	0	11.2	0.9	9.9
202	43.9	2.3	2.3	0	0	12.8	0	0	3.8	0	2.4	1.7	30.8
222	49.5	3.8	2.8	0	0.3	9.1	0.7	1.2	1.7	1.0	2.1	0.6	27.2
252	48.2	3.8	5.3	0.7	0.4	8.0	1.0	1.9	3.5	0.8	5.4	0.9	20.2
272	43.6	19.4	5.1	0	0	7.4	0	0	8.4	0	6.4	2.2	7.5
277	39.1	9.3	4.6	0	0	6.1	0	0	10.9	0	9.3	1.8	19.0
287	54.9	9.1	4.5	0	0	3.8	0	0	7.1	0	5.0	2.9	12.8
302	46.8	8.6	7.6	0	0	2.9	0	0	8.4	0	9.6	2.4	13.8
327	49.5	3.1	18.3	0	0	4.4	0	2.2	6.9	0	9.9	1.3	4.6
352	56.4	3.9	16.2	0	0.2	8.4	0.4	1.7	3.1	0.5	3.0	0.7	5.6

Таблица 30. Содержание сесквитерпенов в торфах болота у пос. Пангоды, % отн.

Глубина отбора торфа, см	15	35
α -Мууролен	0	4.9
Кадинены	6.6	12.6
1,1,4 α -Триметил-5,6-диметилендекагидронафталин	86.4	44.5
β -Калакорен	2.7	16.4
α -Калакорен	1.5	4.6
Каламенен	2.9	17.0

Таблица 31. Содержание дитерпеноидов в торфах болота у пос. Пангоды, % отн.

Глубина отбора торфа, см	15	35
18-Норабиета-6,8,11,13-тетраен	14.3	4.1
18-Норабиета-8,11,13-триен	11.3	5.3
Абиета-8,11,13-триен	0	2.5
18-Норабиета-5,7,9(10),11,13-пентаен	12.4	0
Ретен	13.0	0
Маноилоксид	37.2	0
Лабда-8,12,14-триен	0	86.5

Таблица 32. Содержание стероидов в торфах болота у пос. Пангоды, % отн.

Глубина отбора торфа, см	15	35
5a-Эргостан-3-он	0.4	0.3
Эргоста-3,5-диен-7-он	0	0.4
Эргост-4-ен-3-он	0	1.3
5b-Стигмастан-3-он	0.8	0.7
5a-Стигмастан-3-он	5.9	5.5
Стигмаста-3,5-диен-7-он	7.2	4.6
Стигмаст-4-ен-3-он	20.0	21.3
Стигмаст-4,6-диен-3-он	2.0	1.8
Стигмастан-3,5-диен	5.2	0
Ланоста-8,24-диен-3-он	15.7	25.2
Ланоста-8,24-диен-3-ол, ацетат	39.8	36.7
24-Метилениклоартан-3-он	3.0	2.2

Таблица 33. Содержание пентациклических терпеноидов в торфах болота у пос. Пангоды, % отн.

Глубина отбора торфа, см	15	35
D-Фриедоолеан-14-ен	12.1	14.6
D-Фриедоолеан-14-ен-3-он	30.5	10.6
D-Фриедоолеан-14-ен-3-ол, ацетат	7.3	7.5
Олеан-13(18)-ен	0.3	0.1
Олеан-12-ен	5.0	3.1
D:A-Фриедоолеан-7-ен	0.2	0.2
D:A-Фриедоолеан-2-ен	0.9	0.2
Олеан-12-ен-3-он	7.8	12.4
Фриделан-3-он	0.2	0
Олеан-11,13(18)-диен	0.1	0
Олеан-9(11),12-диен-3-он	0	0.1
Урс-12-ен	1.0	0.4
Урс-12-ен-3-ол ацетат	25.9	43.6
13,27-Циклоурсан-3-он	0.8	1.6
Урс-9(11),12-диен-3-он	0	0.04
Луп-20(29)-ен-3-он	0.8	0
Луп-20(29)-ен-3-ол, ацетат	1.1	1.3
Ферн-8-ен	1.9	1.8
Неогоп-13(18)-ен	4.0	2.4
Гоп-22(29)-ен	0.5	0.2