



Углеводороды-биомаркеры и палинологическая характеристика торфа Мезенско-Вычегодской равнины

Н. С. Бурдельная, Ю. В. Голубева, Д. А. Бушнев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
burdelnaya@geo.komisc.ru, yvgolubeva@geo.komisc.ru, boushnev@geo.komisc.ru

Торф разреза Черный Яр на р. Вычегде исследован палинологическим и геохимическим методами. Установлено, что среди алифатических углеводородов битумоида максимальные концентрации характерны для нечетных *n*-алканов с преобладанием гомологов C₂₇-C₃₁, а также 18-норабиетана. Ароматические углеводороды представлены преимущественно структурами, образующимися при фоссилизации дитерпеноидов и тритерпеноидов высшей растительности. Среди ароматических дитерпеноидов присутствуют 18-норабиета-8,11,13-триен, 18-норсимонеллит и ретен, являющиеся маркерами хвойных, как и 18-норабиетан алифатической фракции. Среди ароматических тритерпеноидов определены многочисленные продукты преобразования характерных для покрытосеменной растительности соединений с углеродным скелетом лупана, олеанана и урсана. Например, диноролеана(урса)-1,3,5(10),13(18)-тетраен, диноролеана(урса)-1,3,5(10)-триен, пентаноролеана-1,3,5(10),6,8,11,13,17(18)-октаен и другие. Данные о составе углеводородов подтверждают палинологические данные о присутствии в составе торфа пыльцы хвойных и лиственных пород. Изменение состава углеводородов по разрезу подтверждает диагностируемую по микрофоссилиям смену видового состава растительности изучаемой территории. Сопоставление состава углеводородов-биомаркеров торфа с палинологическими данными выявило их согласованность между собой и возможность сопряженного использования этих методов при палеогеографических реконструкциях.

Ключевые слова: углеводороды-биомаркеры, торф, средняя Вычегда, *n*-алканы в торфах, ароматические терпеноиды, палинология, палеогеографические реконструкции.

Hydrocarbons-biomarkers and palynological characteristics of peat of the Mezen-Vychegda plain

N. S. Burdelnaya, Y. V. Golubeva, D. A. Bushnev

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The peat from the Cherny Yar section at the Vychegda river was studied by a complex of palynological and geochemical methods. We determined that among the aliphatic hydrocarbons of bitumen, the maximum concentrations were characteristic for odd *n*-alkanes with a predominance of C₂₇-C₃₁ homologues, as well as 18-norabietane. Aromatic hydrocarbons are mainly represented by structures formed during the fossilization of diterpenoids and triterpenoids of higher vegetation. Among the aromatic diterpenoids, there are 18-norabietane-8,11,13-triene, 18-norsimonellite and retene, which are markers of conifers, as well as 18-norabietane of the aliphatic fraction. Among the aromatic triterpenoids, numerous transformation products of compounds with the carbon skeleton of lupan, oleanan, and ursane, characteristic of angiosperms, have been identified. For example, dinorolean(ursa)-1,3,5(10),13(18)-tetraene, dinorolean(ursa)-1,3,5(10)-triene, pentanoroleana-1,3,5(10), 6,8,11,13,17(18)-octaene and others. The data on the composition of hydrocarbons confirm the palynological data about the presence of coniferous and hardwood pollen in the composition of peat. The change in the composition of hydrocarbons along the section confirms the change in the species composition of vegetation in the study area, diagnosed by microfossils. The comparison of the composition of peat biomarker hydrocarbons with palynological data revealed their consistency with each other and possibility of conjugated use of these methods in paleogeographic reconstructions.

Keywords: biomarker-hydrocarbons, peat, Middle Vychegda, *n*-alkanes in peat, aromatic terpenoids, palynology, paleogeographic reconstructions.

Введение

Установление углеводородного состава экстракта торфа наряду с проведением литологических и палеонтологических исследований представляется весьма полезным при воссоздании палеогеографических условий осадконакопления, обеспечивая комплексный подход [29, 35]. В изучении геохимии органического вещества (ОВ) торфов важное значение имеет подтверждение основных видов торфообразующей растительности молодых торфов и, как следствие, уста-

новление условий, при которых происходило его формирование [24]. В случае сильно гумифицированного (более древнего) торфа, как и для бурого угля, где идентификация макрофоссилий осложнена, биомаркерный подход является более универсальным [31].

Полученные на основе анализа углеводородов-биомаркеров сведения о вкладе определённых видов растений-торфообразователей дают дополнительную характеристику, подтверждающую данные палинологического анализа. В тех случаях, когда определение

Для цитирования: Бурдельная Н. С., Голубева Ю. В., Бушнев Д. А. Углеводороды-биомаркеры и палинологическая характеристика торфа Мезенско-Вычегодской равнины // Вестник геонаук. 2022. 10(334). С. 11–22. DOI: 10.19110/geov.2022.10.2

For citation: Burdelnaya N. S., Golubeva Y. V., Bushnev D. A. Hydrocarbons-biomarkers and palynological characteristics of peat of the Mezen-Vychegda plain. 2022, 10(334), pp. 11–22, doi: 10.19110/geov.2022.10.2

видов, пыльца которых плохо сохраняется вследствие полного или частичного разрушения в процессе фоссилизации (например, лиственницы *Larix* sp., осины *Populus* sp., можжевельника *Juniperus* sp.), затруднено и может быть не учтено при характеристике растительного покрова, геохимический анализ экстракта торфа позволит уточнить состав палеорастительности. Совместное использование палинологического и геохимического анализов будет способствовать решению и некоторых других методических проблем спорово-пыльцевого анализа [12, 13, 15]. Несоответствие состава спорово-пыльцевого спектра реальному соотношению древесных пород диктует необходимость поиска дополнительных критериев их количественной оценки. Причинами такого несоответствия являются различный объем пыльцевой продукции и различная летучесть пыльцы [2, 11, 14]. При палинологическом анализе для устранения таких искажений учитывают поправочные коэффициенты и данные изучения поверхностных пыльцевых спектров, характерных для той или иной растительной зоны [8, 9, 17 и др.].

Целью данной работы является изучение углеродородного состава экстракта торфов на примере торфяника разреза Черный Яр на юге Мезенско-Вычегодской равнины и сопоставление полученных данных с результатами палинологических исследований.

Материалы и методы исследования

Изучен торфяник, расположенный на правом берегу р. Вычегды, у дер. Черный Яр, в 6 км от с. Усть-Вымь вниз по течению реки (рис. 1). Объект относится к подрайону средних торфяных месторождений Печоро-Вычегодской равнины с повышенной заторфованностью [16]. Территория подрайона представляет собой плоскую равнину, сложенную песчаными толщами. Торфяные месторождения приурочены преимущественно к речным долинам.

Торфяные осадки вскрыты в береговом обнажении, являющемся объектом геологического наследия, так как представляет собой классический разрез аллювия [1, 5]. В обнажении протяженностью 500–600 м и высотой 7 м можно наблюдать полный набор фаций аллювия, так называемую циклотему. Л. Н. Андреичевой проведены литологические исследования разрезов руслового и старичного аллювия и их фациальное расчленение [1]. Нами были изучены торфяные отложения из разреза старичного аллювия, в котором они залегают на слоях среднерзностого светло-серого песка и серой глины. Слой торфа мощностью 1.9 м имеет следующее строение: в подошве слоя торф темно-коричневого, черного цвета, хорошо разложившийся, переходящий в средней части слоя в среднеразложившийся, с растительными остатками и плохо разложившийся, сфагновый, с большим количеством растительных остатков. По всему слою встречаются ветки, стволы деревьев.

Для анализа были апробированы слои из верхней (интервал отбора 4.6–5.3 м — проба 1) и нижней (интервал отбора 4.2–4.5 м — проба 2) частей торфяной толщи (рис. 1, 2). Навеску предварительно высушенного, измельченного торфа экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета в течение 40 часов. Полученный экс-

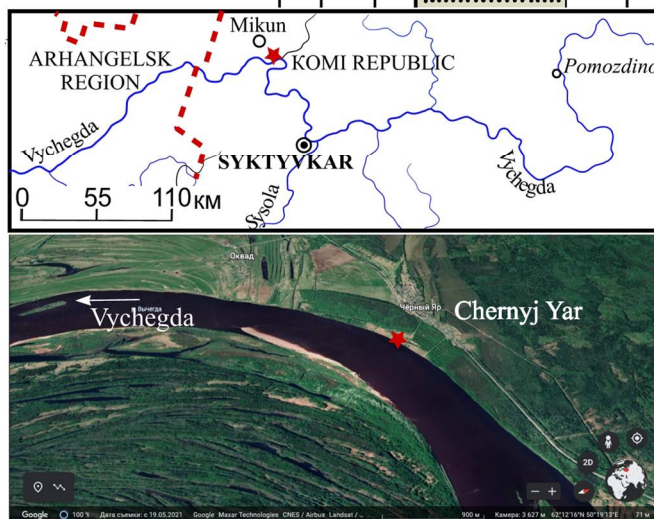
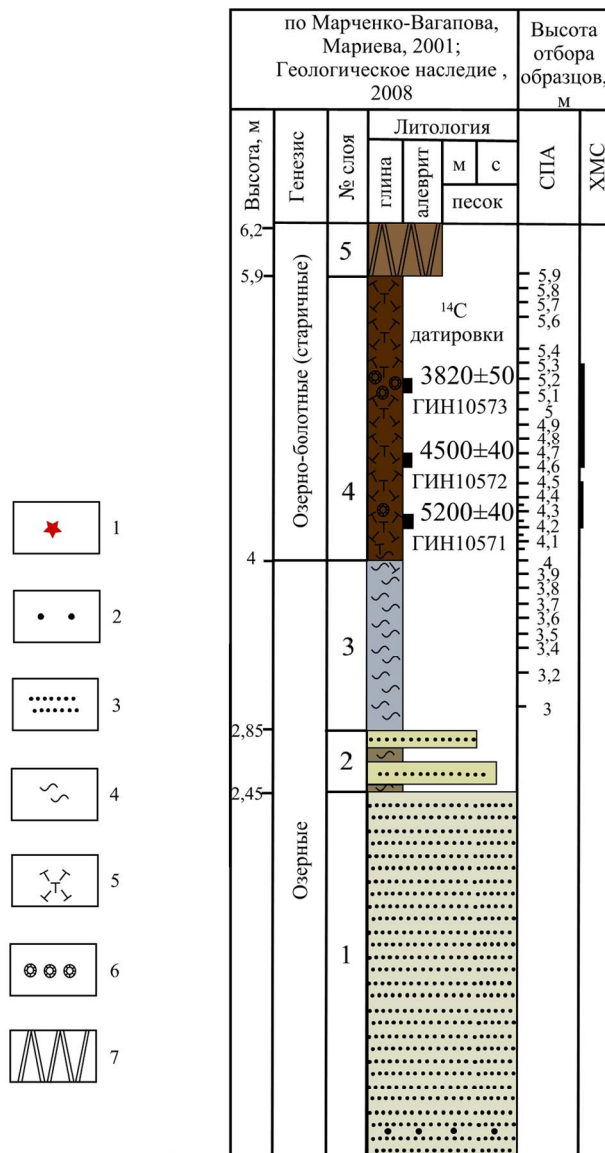


Рис. 1. Расположение и строение разреза 209-1: СПА — спорово-пыльцевой анализ; ХМС — хромато-масс-спектральный анализ; 1 — обн. 209-1; 2 — гравий; 3 — песок; 4 — глина; 5 — торф; 6 — остатки стволов деревьев; 7 — почвенно-растительный слой

Fig. 1. Location and structure of section 209-1: СПА — spore-pollen analysis; ХМС — gas chromatography/mass spectrometry; 1 — outcrop 209-1; 2 — gravel; 3 — sand; 4 — clay; 5 — peat; 6 — remains of tree trunks; 7 — soil-vegetative layer

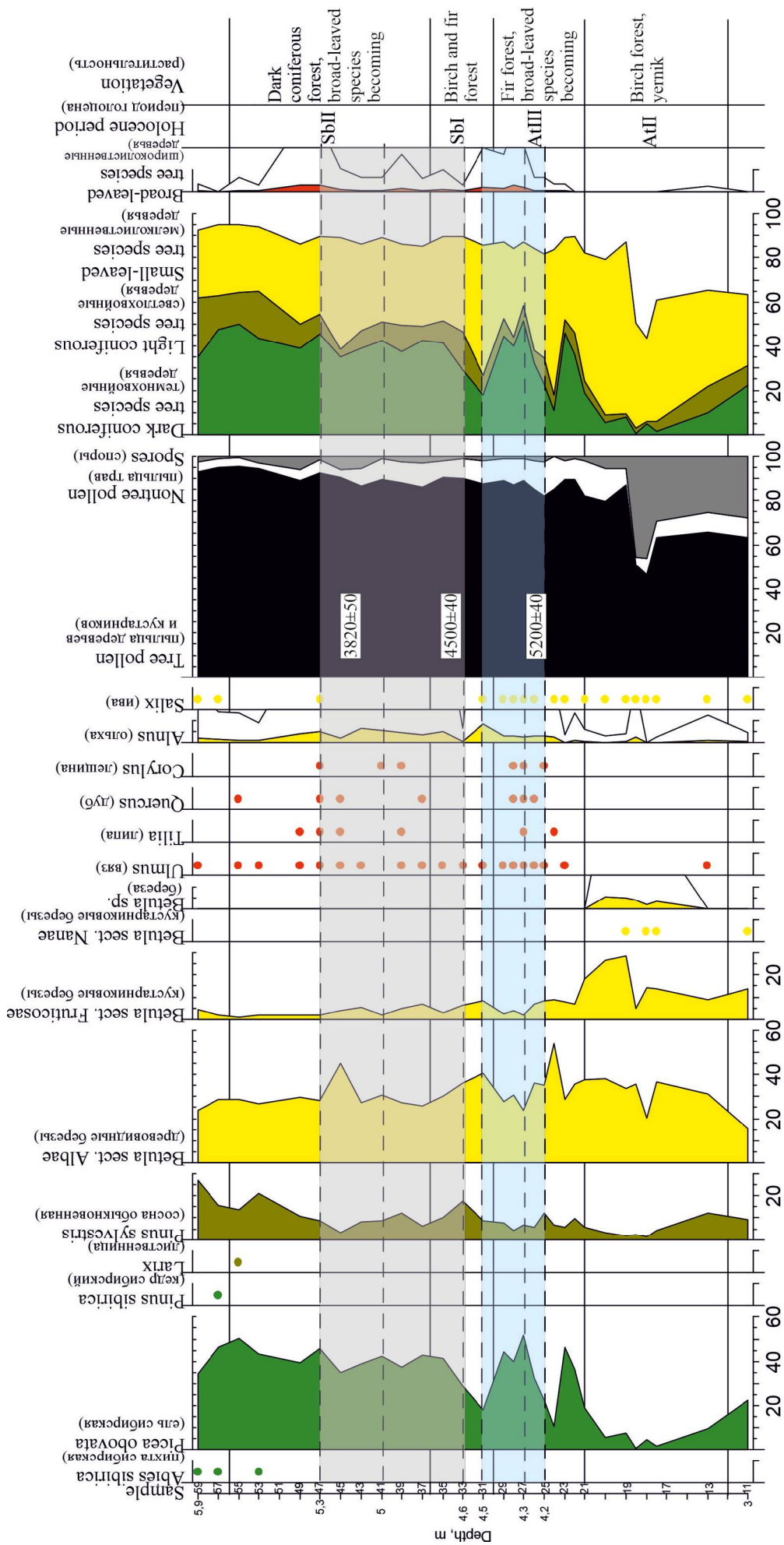


Рис. 2. Сокращенная спорно-пыльцевая диаграмма по разрезу 209-1
 Fig. 2. Short spore-pollen diagram for section 209-1

тракт упаривали и пропускали через колонку, заполненную силикагелем (Fluka). Для выделения алифатической фракции в качестве элюента был использован *n*-гексан, для ароматической фракции — бензол. Анализ алифатической фракции осуществлялся методом газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС), ароматической — методом ХМС.

ГХ-анализ выполнялся на приборе «Кристалл-2000М». Колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора и детектора 300 °С.

ХМС-анализ выполнялся на приборе фирмы Shimadzu QP2010 Ultra. Колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора 300 °С, интерфейса — 250 °С, ионного источника — 200 °С.

Лабораторную обработку и спорово-пыльцевой анализ образцов под микроскопом проводили по стандартным методикам [6]. Палиноморфы изучались под микроскопами «БИОЛАМ» И и Motic BA210 при увеличении ×400 и ×600. Спорово-пыльцевая диаграмма построена с помощью компьютерной программы TPLA [27]. Процентные соотношения спор и пыльцы были подсчитаны от общей суммы палиноморф. При построении спорово-пыльцевой диаграммы, выделении и характеристике спорово-пыльцевых комплексов использовались определения Н. А. Мариевой [10] и Ю. В. Голубевой.

Датирование торфа радиоуглеродным методом проводилось в Геологическом институте РАН Л. Д. Сулержицким.

Палеогеографические обстановки осадконакопления

Изучение палиноморф и диатомей из глинистых и торфяных осадков (слои 3 и 4 на рис. 1) Н. Н. Мариевой и Т. И. Марченко-Вагаповой [10] позволили реконструировать смену четырех ландшафтно-климатических этапов и стадии болотообразования на протяжении атлантического и суббореального периодов голоцена. Накопление глинистого слоя происходило в средней атлантике (~7–6 тыс. ¹⁴С л.н.) в условиях мелководного болотистого слабоминерализованного водоема (озера или старицы). В растительном покрове на средней Вычегде доминировали березовые леса, были развиты заросли из кустарниковых берез. Конец озерной стадии осадконакопления и возникновение болота приходится на позднеатлантическое время (~6–5 тыс. ¹⁴С л.н.). В результате зарастания озера в нем снизилась минерализация. В составе лесов значительно увеличилась доля еловых древостоев. Появление в спектрах пыльцы широколиственных пород (вяза, липы, дуба и лещины), современный ареал которых расположен южнее, указывает на более теплые условия по сравнению с настоящим временем. Формирование торфяной толщи продолжалось вплоть до среднего суббореала (до ~3.2 тыс. ¹⁴С л.н.). В начале суббореального периода (~5–4.3 тыс. ¹⁴С л.н.) увеличились площади, занятые березняками, сократилось участие ельничков, выпали из состава древостоев термофильные по-

роды, что было вызвано похолоданием. В среднем суббореале (~4.3–3.2 тыс. ¹⁴С л.н.) седиментация происходила в мелководном болотистом слабоминерализованном водоеме. Растительный покров включал в себя темнохвойные еловые леса, вновь появились широколиственные породы (вяз, липа, дуб и лещина) вследствие значительного потепления климата.

Результаты и их обсуждение

Исследованию подверглись две группы образцов, соответствующие спорово-пыльцевому комплексу (СПК)-1 (инт. высот 4.2–4.5 м) и СПК-2 (инт. высот 4.6–5.3 м) (рис. 1, 2). В нижней части, до уровня 5.2 м, торф среднеразложившийся с большим количеством растительных остатков (веток, стволов деревьев), наибольшее скопление которых встречено в интервале 5.2–5.45 м. Выше торф становится плохо разложившимся, с растительными остатками. По образцам торфа получены три радиоуглеродные даты: 5200 ± 40 ¹⁴С л.н. (ГИН 10571) с интервалом 4.2–4.5 м, 4500 ± 40 ¹⁴С л.н. (ГИН 10572) с инт. 4.6–4.7 м и 3820 ± 50 ¹⁴С л.н. (ГИН 10573) с интервалом 5.1–5.2 м.

Характеристика СПК

В общем составе спектров СПК-1 пыльца древесных пород значительно преобладает и составляет 82–89 %. Среди лесообразующих пород деревьев доминируют ель и береза, образуя пики на диаграмме до 51 (30 %_{ср}) и 40 (33 %_{ср}) от общей суммы пыльцы соответственно. Среднее процентное содержание пыльцы мелколиственных деревьев (45 %_{ср}) в СПК превышает доли пыльцы темнохвойных (30 %_{ср}) и светлохвойных деревьев (9 %_{ср}). В небольших количествах присутствует пыльца сосны (7–12 %) и широколиственных пород (вяз, липа, дуб и лещина, суммарно 2 %). В группе пыльцы трав (10–15 % от общей суммы) преобладает пыльца семейств *Superaceae* (осоковых) и *Rosaceae* (розоцветных), отмечено незначительное содержание пыльцы прочего разнотравья и единичные зерна водных растений — кубышки и рогоза. Споры папоротников и хвощей встречены единично (табл. 1).

СПК-1 отражает развитие на территории исследований еловых и березовых лесов. Более теплые климатические условия, чем сейчас, способствовали распространению по пойме широколиственных пород.

Для СПК-2 характерны схожие с предыдущим СПК процентные соотношения в общем составе между группами пыльцы деревьев, трав и спор. В группе пыльцы древесных растений несколько увеличивается участие пыльцы темнохвойных (39 %_{ср}), представленных елью, за счет сокращения количества пыльцы представителей мелколиственных пород (39 %_{ср}): древовидной и кустарниковой березы, ольхи и ивы. Процентные содержания и видовой состав пыльцы светлохвойных и широколиственных деревьев сохраняются. Группы пыльцы трав и спор немногочисленны, составляют 5–9 % и единичные экземпляры соответственно. Среди пыльцы трав встречены осоковые, розоцветные, лютиковые и др. Из споровых наряду с папоротниками и хвощами обнаружены плауны и сфагнум.



Таблица 1. Состав пыльцы и спор в торфе обн. 209: I %_{cp} – среднее процентное содержание пыльцы для СПК-1 из нижней части слоя, II %_{cp} – среднее процентное содержание пыльцы для СПК-2 из верхней части слоя

Table 1. Composition of pollen and spores in peat of outcrop 209: I %_{av} – average percentage of pollen for SPC-1 from the bottom of the layer, II %_{av} – average percentage of pollen for SPC-2 from the top of the layer

Глубина, м / Depth, m	5.3	5	4.6	II % _{cp} II % _{av}	4.5	4.3	4.2	I % _{cp} I % _{av}
Образец / Sample Таксон / Taxon	47	41	33		31	27	25	
<i>Picea obovata</i>	45.8	42.3	29	39	17.9	51.5	22.6	30.7
<i>Pinus sylvestris</i>	8.5	8.7	17.5	11.6	8.6	6.7	12.1	9.1
<i>Betula sect. Albae</i>	28.1	30.7	36	31.6	40.4	23.7	35.4	33.2
<i>Betula sect. Fruticosae</i>	2	1.7	6.4	3.4	8.3	1.7	8.3	6.1
<i>Ulmus</i>	1	0	0.3	0.4	2	0.7	0.3	1
<i>Tilia</i>	0.3	0	0	0.1	0	0.3	0	0.1
<i>Quercus</i>	1.3	0	0	0.4	0	0.3	0	0.1
<i>Corylus</i>	0.3	0.7	0	0.3	0	0.7	0.3	0.3
<i>Alnus</i>	4.9	5.7	0.6	3.7	8.6	2.7	3.2	4.8
<i>Salix</i>	0.3	0	0	0.1	2	0.7	0	0.9
<i>Juniperus</i>	0	0	0.3	0.1	0	0	0	0
Typhaceae	0	0	0	0	0	0.7	0.3	0.3
Nuphar	0	0	0.3	0.1	0.3	0	0	0.1
Cyperaceae	0.7	1	1.3	1	2.3	4.3	4.1	3.6
Poaceae	0	0	1.3	0.4	1.7	0.7	0	0.8
Thalictrum	0	0.3	0	0.1	0	0	0.3	0.1
Ranunculaceae	1	0	1.9	1	1	0.3	2.2	1.2
Asteraceae	0.3	0	0	0.1	0	0	0	0
Polygonaceae	0.3	0	0	0.1	0	0.3	0	0.1
Apiaceae	0	0	0.3	0.1	0.3	0	0.3	0.2
Fabaceae	0	0.3	1.3	0.5	0	0	0.6	0.2
Rubiaceae	0	0	0.3	0.1	0	0	0	0
Rosaceae	2	3.7	0.6	2.1	3.6	2	4.8	3.5
Chenopodiaceae	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0	0	0
Artemisia	0	0.7	0	0.2	0	0	0	0
Varia	1.3	3	1.3	1.9	1	1.3	2.5	1.6
Polypodiaceae	0.3	0.3	0.6	0.4	1	0.3	1.9	1.1
<i>Lycopodium sp.</i>	0.3	0	0	0.1	0	0	0	0
<i>Lycopodium annotinum</i>	0.7	0	0	0.2	0	0	0	0
<i>Lycopodium complanatum</i>	0.3	0.3	0	0.2	0	0	0	0
Sphagnum	0	0.3	0	0.1	0	0	0	0
Equisetum	0	0	0.3	0.1	1	1	0.6	0.9
AP	92.5	89.7	89.8	90.7	87.7	89	82.2	86.3
NAP	5.9	9.3	9.2	8.1	10.3	9.7	15.3	11.8
Spores	1.6	1	1	1.2	2	1.3	2.5	1.9
Total pollen amount	306	300	314		302	299	314	
Dark coniferous	45.8	42.3	29	39	17.9	51.5	22.6	30.7
Light coniferous	8.5	8.7	17.5	11.6	8.6	6.7	12.1	9.1
Small-leaved species	35.3	38	43	38.8	59.3	28.8	46.8	45
Broad-leaved species	2.9	0.7	0.3	1.3	2	2	0.6	1.5

СПК-2 указывает на произрастание темнохвойных еловых лесов с примесью березы и незначительной долей широколиственных пород.

Углеводородный состав экстракта торфов

Алифатическая фракция

Одними из важных в качественном и количественном плане углеводородов-биомаркеров, входящих в состав ОВ торфов, являются длинноцепочечные *n*-алканы [31]. Соединения с *n*-алкильным углеводородным скелетом в виде *n*-алканов, жирных кислот, кетонов и восков синтезируются высшими (сосудистыми) растениями и мхами и составляют основную часть эпикутикулярных восков, локализуемых на поверхности листьев, где главная их функция заключается в предохранении растения от потери влаги [25, 31]. Довольно часто распределение и соотношение *n*-алканов используется для определения различий относительной доли растительных таксонов, а также реконструкции климатических условий, влияющих на изменения видового состава [19, 32]. В последнем случае наибольшее значение имеет анализ изменений изотопного состава *n*-алканов [31]. Основными показателями, широко используемыми в интерпретации углеводородного состава торфов, являются индекс нечетности *n*-алканов (CPI), показатели соотношения высшей растительности и макрофитов (P_{aq} , P_{wax}), а также индекс средней длины *n*-алкановой цепи (ALC).

Анализ алифатической фракции показал, что в изученных пробах доминируют высокомолекулярные *n*-алканы состава C_{21} — C_{33} (рис. 3). Индекс CPI (The Carbon Preference Index), отражающий степень преобладания длинноцепочечных *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода над четными [20], равен 14.8 и 12.5 соответственно (табл. 2), что подтверждает вывод о низкой преобразованности ОВ. Как правило, диапазон CPI для «свежего» растительного ОВ изменяется от 4 до 40 [22] и снижается в ходе диагенеза и микробной активности. Например, в изученных ранее низкокзрелых бурых углях Неченского месторождения Печорского угольного бассейна коэффициент нечетности варьирует в интервале от 2 до 5 [4]. В более метаморфизированных углях, например юрских углях Республики Тыва, значения данного индекса не превышают 1.8 [3]. CPI экстрактов более гумифицированных торфов, отобранных из торфяного разреза болота Тёмное, изменялся от 3.4 до 6.6 [7]. В нашем случае незначительные изменения в значениях CPI от менее глубокой части разреза к более глубокой свидетельствует о протекании слабой гумификации в процессе торфообразования.

В молекулярно-массовом распределении *n*-алканов в первой пробе наблюдаем, что максимум приходится на *n*-алкан состава C_{27} , во второй — на C_{29} . Известно, что в составе листьев наземных (высших) растений и хвое, как правило, преобладают *n*-алканы состава от C_{25} до C_{35} [24, 25]. Водные макрофиты, а также мхи и другие растения биосинтезируют преимущественно *n*-алканы средней длины цепи [31]. В частности, доминирование *n*-алканов состава C_{23} и C_{25} можно рассматривать как показатель вклада сфагнома, формирующего так называемые сфанговые болота [7, 26, 35].

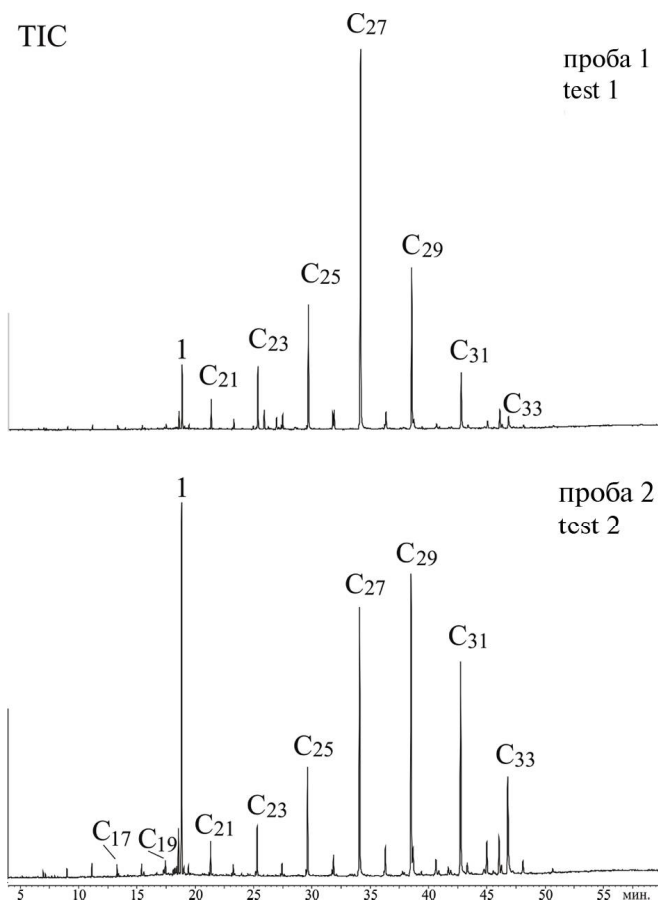


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов углеводородной фракции торфов. С (число) — *n*-алканы, 1 — 18-норабиетан

Fig. 3. Molecular weight distribution of *n*-alkanes in the hydrocarbon fraction of peat. С (number) — *n*-alkanes, 1 — 18-norabietane

Таким образом, используя индексы соотношений высшей растительности и макрофитов или озёрной растительности P_{aq} и P_{wax} , можно оценить вклад основных источников растений-торфообразователей в состав ОВ торфов:

$$P_{aq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31});$$

$$P_{wax} = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}).$$

Полученные значения (табл. 2) свидетельствуют о выраженном вкладе высшей растительности в состав исходного ОВ торфов — наблюдаемые значения P_{wax} выше P_{aq} [18, 26], при этом вклад погруженных макрофитов либо сфагнома снижается вниз по разрезу, что может указывать на изменение влажности в процессе торфообразования или уровня воды в торфяниках [38]. Низкие значения P_{aq} дают основание предполагать, что в условиях пониженной влажности микробная переработка торфа минимизирована.

Одним из характерных показателей климатических условий, в которых протекало торфообразование, является средняя длина цепи высокомолекулярных *n*-алканов (ACL — Average Chain Length) [32, 36]. Данный показатель используют для реконструкции палеоклиматических условий существования торфообразующей растительности [18, 31]. В более теплых климатических условиях высшие растения начинают биосинтезировать соединения с более длин-



Таблица 2. Показатели, рассчитанные по составу нормальных алканов

Table 2. Indicators calculated from the composition of normal alkanes

Показатель Index	Проба 1 / Sample 1 СПК-2 / SPC-2 (33 + 41 + 47)	Проба 2 / Sample 2 СПК-1 / SPC-1 (25 + 27 + 31)
CPI	14.8	12.5
P _{aq}	0.46	0.24
P _{wax}	0.77	0.83
ACL	27.9	28.8

$$CPI = \frac{1}{2} \times \frac{(C25 + C27 + C29 + C31 + C33)/(C24 + C26 + C28 + C30 + C32)}{((C25 + C27 + C29 + C31 + C33)/(C26 + C28 + C30 + C32 + C34))}$$

$$P_{aq} = (C23+C25)/(C23+C25+C29+C31);$$

$$P_{wax} = (C27+C29+C31)/(C23+C25+C27+C29+C31);$$

$$ACL = \Sigma ((27 \times C27) + (29 \times C29) + (31 \times C31)) / \Sigma (C27 + C29 + C31)$$

ной *n*-алкильной цепью, что объясняется усилением защитных функций растений, чтобы свести к минимуму испарения воды. Можно предположить, что низкие значения ACL в нашем случае (табл. 2) могут указывать на относительно холодный климат, близкий современным условиям на территории исследований.

В целом молекулярно-массовое распределение *n*-алканов не даёт однозначного ответа о конкретном виде растительности, участвующем в торфообразовании, поскольку их состав отражает совокупность углеводородного состава всей растительности. В изученных пробах наиболее доминирующими гомологами являются C₂₇ и C₂₉ *n*-алканы соответственно (рис. 3). Мономодальность распределения может указывать на вклад однопородных торфообразующих растений (доминирует один из видов растений), либо на вклад нескольких видов растений, но с одинаковым составом *n*-алканов. Высокие содержания *n*-алкана состава C₂₇ иногда связывают с многочисленностью микрофоссилий берёзы [18, 37]. Согласно данным [23], содержание длинноцепочечных *n*-алканов в хвойных значительно ниже, чем в покрытосеменных растениях. Хвойные, как правило, характеризуются высоким содержанием дитерпеноидов [34]. Так, присутствие хвойной растительности в составе торфа, установленной споро-пыльцевым анализом, подтверждается идентификацией 18-норабиетана, представляющего продукт преобразования абиетиновой кислоты, находящейся в составе смол хвойных растений [33] (рис. 4, структура 1). В пробе 2 его концентрация превышает содержание *n*-алкана C₂₉. В верхнем слое (проба 1) содержание 18-норабиетана существенно ниже, что говорит о более низком вкладе хвойной растительности в составе данной пробы.

Ароматическая фракция

Сопоставление состава ароматических фракций исследуемых слоёв торфов показало незначительные вариации ароматических компонентов. И в том и другом случае в незначительных концентрациях присутствуют дитерпеноиды абиетанового типа — это 18-норабиета-8,11,13-триен, норсимонеллит и ретен (рис. 5, структуры 2, 3 и 4 соответственно). Учитывая тот факт, что концентрация 18-норабиетана

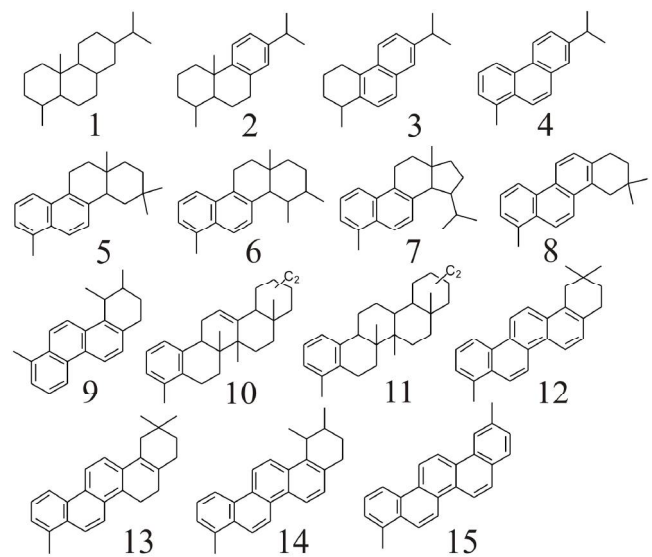


Рис. 4. Основные типы структур, идентифицируемые в составе ОБ экстракта торфа:

1 — 18-норабиетан; 2 — 18-норсимонеллит; 3 — 18-норабиета-8,11,13-триен; 4 — ретен; 5 — *des-A*-диноролеана-5,7,9,11,13-пентаен; 6 — *des-A*-динорурса-5,7,9,11,13-пентаен; 7 — *des-A*-динорлупа-5,7,9,11,13-пентаен; 8 — *des-A*-тринорурса-5,7,9,11,13,15,17-гептаен; 9 — *des-A*-триноролеана-5,7,9,11,13,15,17-гептаен; 10 — динор-олеана(урса)-1,3,5(10),13(18)-тетраен; 11 — динор-олеана(урса)-1,3,5(10)-триен; 12 — пентанор-олеана-1,3,5(10),6,8,11,13,17(18)-октаен; 13 — пентанор-олеана-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-нонаен; 14 — пентанор-урса-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-нотаен; 15 — гексанор-олеана-ундекаен [28]

Fig. 4. Main types of structures identified in the composition of the peat extract OM:

1 — 18-norabietan; 2 — norsimonellite; 3 — 18-norabietatriene; 4 — retene; 5 — *des-A*-dinoroleane-5,7,9,11,13-pentaene; 6 — *des-A*-dinorursa-5,7,9,11,13-pentaene; 7 — *des-A*-dinorloop-5,7,9,11,13-pentaene; 8 — *des-A*-trinorursa-5,7,9,11,13,15,17-heptaene; 9 — *des-A*-trinoroleane-5,7,9,11,13,15,17-heptaene; 10 — dinor-oleane(ursa)-1,3,5(10),13(18)-tetraene; 11 — dinor-oleane(ursa)-1,3,5(10)-triene; 12 — pentanor-oleane-1,3,5(10),6,8,11,13,17(18)-octaene; 13 — pentanor-oleane-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-nonaene; 14 — pentanor-ursa-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-notaene; 15 — hexanor-oleane-undecaene [28]

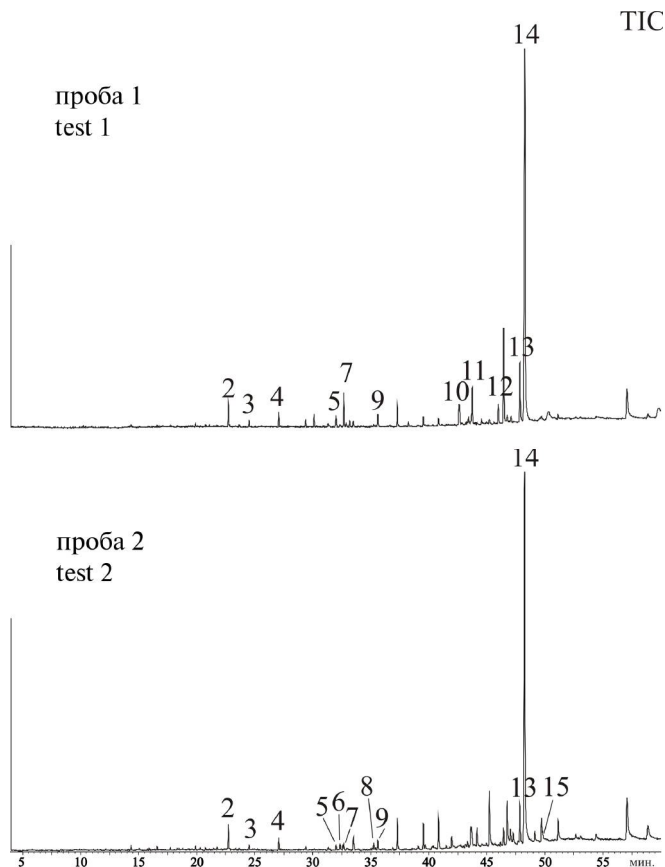


Рис. 5. Хроматограммы ароматической фракции экстракта торфа, построенные по ТИС. Номера пиков соответствуют номеру структуры на рисунке 4

Fig. 5. Chromatograms of the aromatic fraction of the peat extract, built according to TIC. The peak numbers correspond to the structure number in Figure 4

в верхнем слое существенно выше, можно говорить о большем вкладе голосеменных (хвойных) растений в процесс накопления нижнего слоя торфа. Низкие концентрации ароматических производных могут свидетельствовать о низкой степени преобразования ОВ торфа. Это подтверждается полным отсутствием «традиционных» полиароматических углеводородов типа нафталина и его метилзамещенных производных, фенантрена и его производных и т. д.

Среди доминирующих компонентов исследуемой фракции отмечаются ароматические тритерпеноиды — производные тритерпеноидов высших растений с олеанановым, урсановым и лупановым типами углеродного скелета (рис. 5), входящие в состав восков покрытосеменных растений. Производные тритерпеноидов образуются при трансформации в осадках соединений типа бетулина, α - и β -амирина, являющихся липидными компонентами покрытосеменных.

Идентификация данных соединений производилась по масс-спектрам и сопоставлению с уже имеющимися литературными данными [21, 28, 30]. Масс-спектры представителей тритерпеноидного ряда с олеанановым, урсановым и лупановым типами углеродного скелета соответственно представлены на рис. 6. В масс-спектрах основным является молекулярный ион, дальнейшая фрагментация происходит с расщеплением насыщенных циклов.

Распределение ароматических тритерпеноидов практически идентично в обеих пробах, что является следствием как однотипности исходной растительности, так и условий, при которых протекала трансформация данных соединений. Максимальная концентрация для обеих проб характерна для пентанор-урса-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-нотаена состава $C_{25}H_{24}$ (структура 14, рис. 4, 5). В работе [28] было показано, что соотношение три- и тетраароматических тритерпенов положительно коррелирует с изменением палеоклимата. Так, например, при сухом или теплом климате тетраароматические тритерпены становятся преобладающими над их триароматическими производными. Во влажные или холодные периоды, наоборот, триароматические тритерпены становятся доминирующими.

Заключение

Выполнено исследование состава углеводородов битумоида двух проб торфа, отобранных из обнажения Чёрный Яр в среднем течении р. Вычегды. Согласно данным палинологических исследований, изученные пробы характеризуются в целом схожим составом палиноморф.

Среди компонентов алифатической фракции фиксируется присутствие высокомолекулярных нечетных n -алканов как основных компонентов, а также значительного по высоте пика 18-норабиетана. Концентрация этого дитерпеноида — производного абиетиновой кислоты, характерного для хвойных соединений, превышает концентрацию нормальных алканов в пробе торфа, содержащего споро-пыльцевой комплекс темной хвойной леса. Ароматические фракции битумоидов содержат многочисленные компоненты, являющиеся производными тритерпеноидов с лупановым, олеанановым и урсановым углеродным скелетом, а также ароматические производные дитерпеноидов с абиетановым углеродным скелетом. Производные тритерпеноидов образуются при трансформации в осадках соединений типа бетулина, α - и β -амирина, являющихся липидными компонентами покрытосеменных.

По данным палинологических исследований в изученном участке разреза торфяника выделяются споропыльцевые комплексы (СПК-1 и СПК-2), характеризующиеся присутствием пыльцы хвойных и покрытосеменных деревьев. Наличие в спектрах преимущественно пыльцы ели и берёзы отражает развитие на территории исследований еловых и березовых лесов. В нижней части процентное содержание пыльцы хвойных пород ели и сосны имеет более широкий интервал вариации и изменяется от 26 до 58 %, составляя в среднем 40 %_{ср}, а в верхней их доля увеличивается (46—54 %; 51 %_{ср}). Углеводородный состав изученных экстрактов торфов, соответствующий СПК-1 и СПК-2, подтверждает существенный вклад определённых видов покрытосеменных растений при участии хвойной растительности в процессе торфообразования. Для обеспечения корректности исследований для выявления вертикального распределения углеводородов-биомаркеров и состава палиноморф в торфяных толщах изменения видового состава необходим более детальный (узкий) отбор проб, что даёт основание для дальнейшего, более

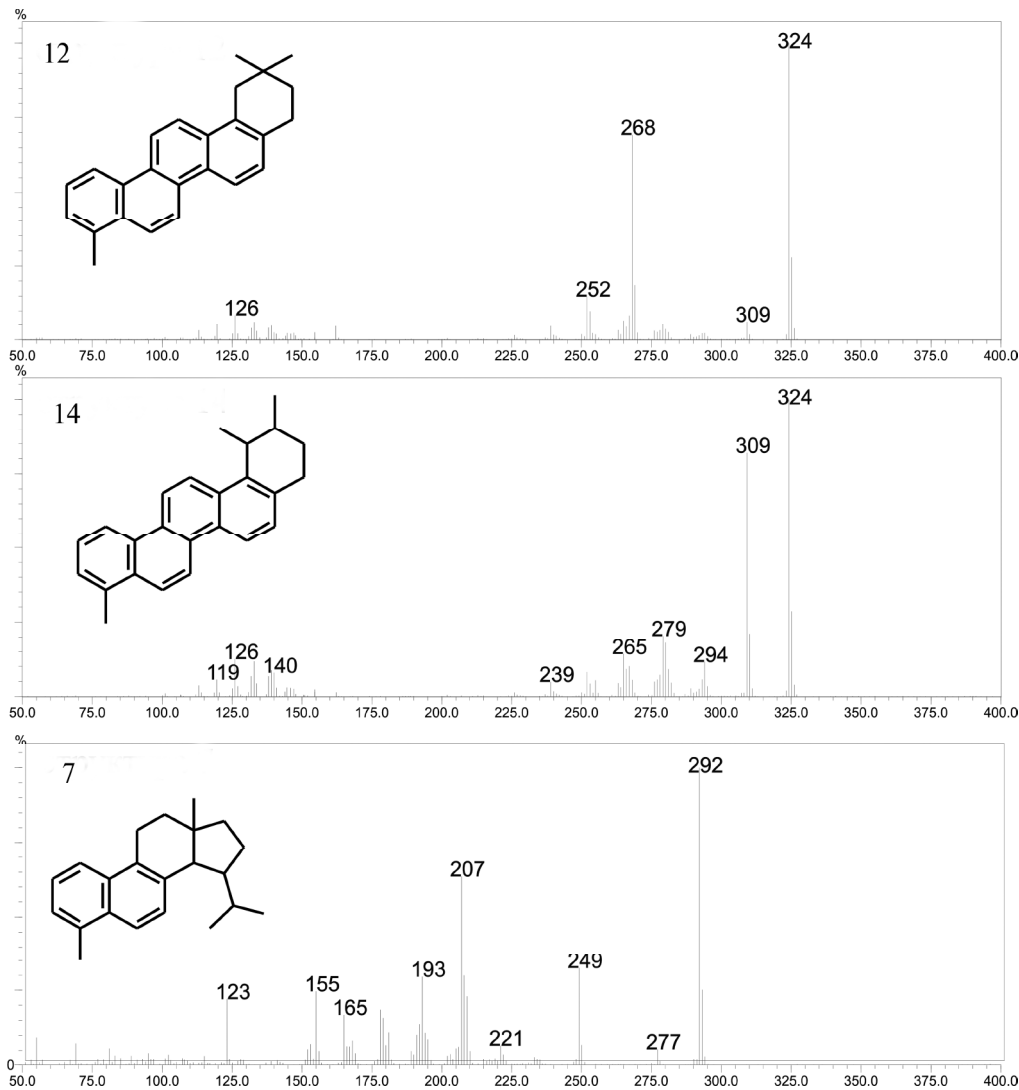


Рис. 6. Масс-спектры ряда компонентов ароматической фракции экстракта торфа. Номер структуры соответствует номеру на рисунке 4

Fig. 6. Mass spectra of a number of components of the aromatic fraction of the peat extract. The structure number corresponds to the number in Figure 4

углублённого изучения и сопоставления углеводородного состава с палинологическими данными.

Таким образом, проведённые исследования позволили установить качественный состав экстракта торфа Вычегодского бассейна, образовавшегося 5200—4500 лет назад, и показать сопоставимость геохимических данных с результатами палинологических исследований. Показаны возможности диагностики по составу углеводородов вклада различных групп высших растений в состав торфов, а значит и определения особенностей древних биотопов.

Литература

1. *Андреичева Л. Н.* Плейстоцен Европейского Северо-Востока. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 103.
2. *Болиховская Н. С.* Палинология лессов и погребенных почв Русской равнины // Проблемы общей физической географии и палеогеографии. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 257—277.
3. *Бушнев Д. А., Ондар С. А., Бурдельная Н. С.* Геохимия органического вещества углей Улуг-Хемского бассейна //

Геология и геофизика. 2021. Т. 62. № 11. С. 1499—1510. DOI: 10.15372/GiG2020156

4. *Валяева О. В., Бушнев Д. А., Бурцев И. Н.* Геохимия углей Неченского месторождения // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 8 (212). С. 2—5.

5. *Геологическое наследие Республики Коми: Монография / П. П. Юхтанов и др.; Отв. ред. А. И. Антошкина, В. С. Цыганко.* Россия. Сыктывкар, 2008. С. 45—48.

6. *Гричук В. П., Заклинская Е. Д.* Анализ ископаемых пыльцы и спор и его применение в палеогеографии. М.: ОГИЗ ГЕОГРАФИЗ, 1948. 223 с.

7. *Дучко М. А., Гулая Е. В., Серебренникова О. В., Стрельникова Е. Б., Прейс Ю. И.* Распределение *n*-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениях болота Тёмное // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 1: Науки о Земле. С. 40—44.

8. *Кабайлене М. В.* Формирование пыльцевых спектров и методы восстановления палеорастиельности // Труды Ин-та геологии. Вып. 11. Вильнюс, 1969. С. 125—148.

9. *Лаптева Е. Г., Янковская В., Панова Н. К.* Количественные взаимоотношения между субфоссильными палино-



спектрами и современной растительностью Полярного Урала // Проблемы современной палинологии: Материалы XIII Рос. палинолог. конф. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. Т. 2. С. 263–266.

10. Марченко-Вагапова Т. И., Мариева Н. А. Палинологическая и диатомовая характеристики природной среды в голоцене района средней Вычегды // Вестник Института геологии. 2001. № 10. С. 6–9.

11. Новенко Е. Ю., Чепурная А. А. База данных спорово-пыльцевых спектров территории России и сопредельных стран как инструмент палеоэкологических исследований // Изв. РАН. Сер. геог. 2015. № 1. С. 119–128.

12. Пыльцевой анализ. М.: Гос. изд-во геолог. литер., 1950. 571 с.

13. Солоневич К. И. Метод и техника пыльцевого анализа // Советская ботаника. 1939. № 3. С. 35–49.

14. Спиридонова Е. А. Опыт восстановления палеоландшафтов верхнего плейстоцена по данным палинологического анализа // Естественно-научные методы в археологии. М.: Наука, 1989. С. 176–201.

15. Спиридонова Е. А., Алешинская А. С., Кочанова М. Д. Некоторые аспекты применения палинологического анализа при изучении археологических памятников // Человек, адаптация, культура. М., 2008. С. 162–172.

16. Торфяные ресурсы Республики Коми. Сыктывкар, 2000. С. 28–44.

17. Филимонова Л. В. Отражение состава современной растительности в палиносpectрах средней тайги Карелии // Биоразнообразие, охрана и рациональное использование растительных ресурсов Севера: Материалы XI Перфильевских научных чтений, посвященных 125-летию со дня рождения И. А. Перфильева. 2007. Ч. 1. С. 278–282.

18. Andersson R. A., Kuhry P., Meyers P., Zebühr Y., Crill P., Mörth M. Impacts of paleohydrological changes on *n*-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic // Organic Geochemistry, 2011. V. 42. P. 1065–1075.

19. Barber K. E., Chambers F. M., Maddy D., Stoneman R., Brew J.S. A sensitive high-resolution record of late Holocene climatic change from a raised bog in northern England // The Holocene, 1994. V. 4. P. 198–205.

20. Bray E. E., Evans E. D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds // Geochim. Cosmochim. Acta, 1961. V. 22. P. 2–15. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2)

21. Chaffee A. L., Fookes C. J. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals—III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy // Org. Geochem., 1988. V. 12. No. 3. P. 261–271.

22. Collister, J. W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B. Compound-specific [δ] ^{13}C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms // Org. Geochem., 1994. V. 21. P. 619–627. URL: [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90008-6)

23. Diefendorf A. F., Leslie A. B., Wing S. L. Leaf wax composition and carbon isotopes vary among major conifer groups // Geochim. Cosmochim. Acta, 2015. V. 170. P. 145–156. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.08.018>

24. Diefendorf, A. F., Freimuth, E. J. Extracting the most from terrestrial plant-derived *n*-alkyl lipids and their carbon isotopes from the sedimentary record: A review // Org. Geochem., 2017. V. 103. P. 1–21. URL: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.10.016>

25. Eglinton G., Hamilton R. J. Leaf epicuticular waxes // Science, 1967. V. 156. P. 1322–1335. URL: <https://doi.org/10.1126/science.156.3780.1322>

26. Ficken K. J., Li B., Swain D. L., Eglinton G. An *n*-alkane proxy for sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Organic Geochemistry, 2000. V. 31. P. 745–749.

27. Grimm E. C. TILIA and TILIA GRAPH.PC spreadsheet and graphics software for pollen data // INQUA. Working Group on Data-Handling Methods. Newsletter, 1990. V. 4. P. 5–7.

28. Huang X., Xue J., Wang X., Meyers P.A., Huang J., Xie S. Paleoclimate influence on early diagenesis of plant triterpenes in the Dajiuhe peatland, central China // Geochim. Cosmochim. Acta, 2013. V. 123. P. 106–119.

29. Inglis G. N., Collinson M. E., Riegel W., Wilde V., Robson B. E., Lenz O. K., Pancost R. D. Ecological and biogeochemical change in an early Paleogene peat-forming environment: Linking biomarkers and palynology // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2015. V. 438. P. 245–255. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.08.001>

30. Laflamme R. E., Hites R. A. Tetra- and pentacyclic, naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments // Geochim. Cosmochim. Acta, 1979. V. 43. P. 1687–1691.

31. Naafs B. D. A., Inglis G. N., Blewett J., McClymont E. L., Lauretano V., Xied S., Evershed R.P., Pancost R. D. The potential of biomarker proxies to trace climate, vegetation, and biogeochemical processes in peat: A review // Global and Planetary Change, 2019. V. 179. P. 57–79. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.05.006>

32. Nott C. J., Xie S., Avsejs L. A., Maddy D., Chambers F. M., Evershed R. P. *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation // Org. Geochem., 2000. V. 31. P. 231–235. PII: S0146-6380(99)00153-9

33. Otto A., Simoneit B. R. T. Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and north Vancouver, British Columbia, Canada // Org. Geochem., 2002. V. 33. P. 1241–1251.

34. Otto A., Simoneit B. R. T., Rember W. C. Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA // Org. Geochem., 2005. V. 36. P. 907–922. doi:10.1016/j.orggeochem.2004.12.004

35. Pancost R. D., Baas M., Van Geel B., Sinninghe Damste J. S. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a subboreal ombrotrophic bog // Org. Geochem., 2002. № 33. P. 675–690. PII: S0146-6380(02)00048-7

36. Poynter J. G., Farrimond P., Robinson N., Eglinton G. Aeolian-derived higherplant lipids in the marine sedimentary record: links with paleoclimate // In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), Palaeoclimatology and Palaeometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmosphere Transport. Kluwer Academic Publishers, 1989. P. 435–462.

37. Sachse D., Radke J., Gleixner G. δD values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient — implications for the sedimentary biomarker record. Org. Geochem., 2006. V. 37. P. 469–483.

38. Zhou W., Xie S., Meyers P. A., Zheng Y. Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence // Org. Geochem., 2005. V. 36. P. 1272–1284.



References

1. Andreicheva L. N. *Pleystotsen yevropeyskogo Severo-Vostoka* (Pleistocene of the European Northeast). Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2002, p. 103.
2. Bolikhovskaya N. S. *Palinologiya lessov i pogrebennykh pochv Russkoy ravniny* (Palynology of loesses and buried soils of the Russian Plain). Problems of General Physical Geography and Paleogeography. Moscow: Publishing House of Moscow State University, 1976, pp. 257–277.
3. D. A. Bushnev, S. A. Ondar, and N. S. Burdelnaya *Geokhimiya organicheskogo veshchestva ugley Ulug-Khemskogo basseyna* (Geochemistry of the organic matter of coals in the Ulug-Khem basin). Geology and geophysics, 2021, V. 62, No. 11, pp. 1499–1510. DOI: 10.15372/GiG2020156
4. O. V. Valyaeva, D. A. Bushnev, and I. N. Burtsev *Geokhimiya ugley Nechenskogo mestorozhdeniya* (Geochemistry of coals of the Nechenskoye deposit). Vestnik of Institute of geology Komi SC U RAS, 2012, No. 8 (212), pp. 2–5.
5. *Geologicheskoye naslediyе Respubliki Komi* (Geological heritage of the Komi Republic). Syktyvkar, 2008, pp. 45–48.
6. Grichuk V. P., Zaklinskaya E. D. *Analiz iskopayemykh pyl'tsy i spor i yego primeneniye v paleogeografii* (Analysis of fossil pollen and spores and its application in paleogeography). Moscow: GIZ GEOGRAFGIZ, 1948, 223 p.
7. Duchko M. A., Gulay E. V., Serebrennikova O. V., Strelnikova E. B., Preis Yu. *Raspredeleniye n-alkanov, steroidov i triterpenoidov v torfe i rastenyakh bolota Tomnoye* (Distribution of n-alkanov, steroids and triterpenoids in peat and plants of the dark swamp). News of the Tomsk Polytechnic University, 2013, V. 323, No. 1, Earth science, pp. 40–44.
8. M. V. Kabailene *Formirovaniye pyl'tsevykh spektrov i metody vosstanovleniya paleorastitelnosti* (Formation of pollen spectra and methods for restoring paleovegetation). Proceedings of Institute of geology, 11, Vilnius, 1969, pp. 125–148.
9. E. G. Lapteva, V. Yankovska, and N. K. Panova *Kolichestvennyye vzaimootnosheniya mezhdru subfossil'nymi palinospektami i sovremennoy rastitelnostyu Polyarnogo Urala* (Quantitative relationships between subfossil palynoscpectra and modern vegetation of the Polar Urals). Problems of Modern Palynology: Proc. XIII Russian Palynological Conf., V. 2. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2011, pp. 263–266.
10. Marchenko-Vagapova T. I., Marieva N. A. *Palinologicheskaya i diatomovaya kharakteristiki prirodnoy sredy v golotsene rayona sredney Vyehgedy* (Palinological and diatomic characteristics of the natural environment in the head of the Middle Prochigda region). Vestnik of the Institute of Geology, 2001, No. 10, pp. 6–9.
11. Novenko E. Yu., Chepurnaya A. A. *Baza dannykh sporo-vo-pyl'tsevykh spektrov territorii Rossii i sopredelnykh stran kak instrument paleoekologicheskikh issledovaniy* (Database of spore-pollen spectra of the territory of Russia and neighboring countries as a tool for paleoecological research). Proc. RAS, ser. geog., 2015, No. 1, pp. 119–128.
12. *Pyl'tsevoy analiz* (Pollen analysis). Moscow: State publishing house of geological literature, 1950, 571 p.
13. K. I. Solonevich *Metod i tekhnika pyl'tsevogo analiza* (Method and technique of pollen analysis). Soviet Botany, 1939, No. 3, pp. 35–49.
14. Spiridonova E. A. *Opyt vosstanovleniya paleolandshaftov verkhnego pleystotsena po dannym palinologicheskogo analiza* (The experience of restoring paleolandscapes of the Upper Pleistocene according to palynological analysis). Natural Science Methods in Archeology. Moscow: Nauka, 1989, pp. 176–201.
15. Spiridonova E. A., Aleshinskaya A. S., Kochanova M. D. *Nekotoryye aspekty primeneniya palinologicheskogo analiza pri izuchenii arkheologicheskikh pamyatnikov* (Some aspects of the application of palynological analysis in the study of archaeological sites). Man, adaptation, culture. Moscow, 2008, pp. 162–172.
16. *Torfyanyye resursy Respubliki Komi* (Peat resources of the Komi Republic). Syktyvkar, 2000, pp. 28–44.
17. Filimonova L. V. *Otrazheniye sostava sovremennoy rastitel'nosti v palinospektakh sredney taygi Karelii* (Reflection of the composition of modern vegetation in the palynoscpectra of the middle taiga of Karelia). Biodiversity, protection and rational use of plant resources of the North. Proceedings of the 11th Perfiliev scientific readings dedicated to the 125th anniversary of the birth of I. A. Perfiliev. Part 1, 2007, pp. 278–282.
18. Andersson R. A., Kuhry P., Meyers P., Zebühr Y., Crill P., Mörth M. Impacts of paleohydrological changes on n-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic. Organic Geochemistry, 2011, V. 42, pp. 1065–1075.
19. Barber, K. E., Chambers, F. M., Maddy, D., Stoneman, R., Brew, J. S., 1994. A sensitive high-resolution record of late Holocene climatic change from a raised bog in northern England. The Holocene, 1994, V. 4, pp. 198–205.
20. Bray, E. E., Evans, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochim. Cosmochim. Acta, 1961, V. 22, pp. 2–15. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2)
21. Chaffee A. L., Fookes C. J. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals—III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. Org. Geochem., 1988, V. 12, No. 3, pp. 261–271.
22. Collister J. W., Rieley G., Stern B., Eglinton G., Fry B. Compound-specific [delta] ¹³C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. Org. Geochem., 1994, V. 21, pp. 619–627. URL: [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90008-6)
23. Diefendorf A. F., Leslie A. B., Wing S. L. Leaf wax composition and carbon isotopes vary among major conifer groups. Geochim. Cosmochim. Acta, 2015, V. 170, pp. 145–156. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.08.018>
24. Diefendorf A. F., Freimuth E. J. Extracting the most from terrestrial plant-derived n-alkyl lipids and their carbon isotopes from the sedimentary record: A review. Org. Geochem., 2017, V. 103, pp. 1–21. URL: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.10.016>
25. Eglinton G., Hamilton R. J. Leaf epicuticular waxes. Science, 1967, V. 156, pp. 1322–1335. URL: <https://doi.org/10.1126/science.156.3780.1322>
26. Ficken K. J., Li B., Swain D. L., Eglinton G. An n-alkane proxy for sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. Organic Geochemistry, 2000, V. 31, pp. 745–749.
27. Grimm E. C. TILIA and TILIA GRAPH.PC spreadsheet and graphics software for pollen data. INQUA. Working Group on Data-Handling Methods. Newsletter, 1990, V. 4, pp. 5–7.
28. Huang X., Xue J., Wang X., Meyers P. A., Huang J., Xie S. Paleoclimate influence on early diagenesis of plant triterpenes in the Dajiuhe peatland, central China. Geochim. Cosmochim. Acta, 2013, V. 123, pp. 106–119.
29. Inglis G. N., Collinson M. E., Riegel W., Wilde V., Robson B. E., Lenz O. K., Pancost R. D. Ecological and biogeochemical change in an early Paleogene peat-forming environment:



Linking biomarkers and palynology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2015, V. 438, pp. 245–255. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.08.001>

30. Laflamme R. E., Hites R. A. Tetra- and pentacyclic, naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, V. 43, pp. 1687–1691.

31. Naafs B. D. A., Inglis G. N., Blewett J., McClymont E. L., Lauretano V., Xie S., Evershed R. P., Pancost R. D. The potential of biomarker proxies to trace climate, vegetation, and biogeochemical processes in peat: A review. *Global and Planetary Change*, 2019, V. 179, pp. 57–79. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.05.006>

32. Nott C. J., Xie S., Avsejs L. A., Maddy D., Chambers F. M., Evershed R. P. *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Org. Geochem.*, 2000, V. 31, pp. 231–235. PII: S0146-6380(99)00153-9

33. Otto A., Simoneit B. R. T. Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and north Vancouver, British Columbia, Canada. *Org. Geochem.*, 2002, V. 33, pp. 1241–1251.

34. Otto A., Simoneit B. R. T., Rember W. C. Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants

from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. *Org. Geochem.*, 2005, V. 36, pp. 907–922. doi:10.1016/j.orggeochem.2004.12.004

35. Pancost R. D., Baas M., Van Geel B., Sinninghe Damste J.S. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a subboreal ombrotrophic bog. *Org. Geochem.*, 2002, No. 33, pp. 675–690. PII: S0146-6380(02)00048-7

36. Poynter J. G., Farrimond P., Robinson N., Eglinton G. Aeolian-derived higherplant lipids in the marine sedimentary record: links with paleoclimate. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Palaeoclimatology and Palaeometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmosphere Transport*. Kluwer Academic Publishers, 1989, pp. 435–462.

37. Sachse D., Radke J., Gleixner G. DD values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient – implications for the sedimentary biomarker record. *Org. Geochem.*, 2006, V. 37, pp. 469–483.

38. Zhou W., Xie S., Meyers P. A., Zheng Y. Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence. *Org. Geochem.*, 2005, V. 36, pp. 1272–1284.

Поступила в редакцию / Received 08.09.2022