



Геохимия органического вещества торфов четвертичных отложений долины р. Сейды (северо-восток Печорской низменности)

Н. С. Бурдельная, Т. И. Марченко-Вагапова, Д. А. Бушнев

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

Исследован углеводородный состав экстрактов и продукты пиролиза торфов родионового возраста из межледниковых отложений бассейна реки Сейды. Для изучения углеводородного состава экстракт торфа был разделён на насыщенную и ароматические фракции, состав которых исследован методом хромато-масс-спектрометрии. Методом пиролической хромато-масс-спектрометрии исследовано органическое вещество торфа. Распределение *n*-алканов в составе экстрактов торфов, высокие показатели *P_{wax}* и низкие *P_{aq}* указывают на существенный вклад древесной растительности в пределах изученного торфяного разреза. Согласно палинологическим данным, широкое распространение в этот период имели лиственные – берёза *Betula* sp., а также хвойные деревья – сосна *Pinus sylvestris* и ель *Picea* sp. В составе ароматической фракции были идентифицированы производные тритерпеноидов высших растений с олеанановым и урсановым типом углеродного скелета, являющихся маркерами покрытосеменных растений. На основании их распределения установлено, что состав растительности был однотипным, наблюдаемые изменения в соотношении компонентов обусловлены изменениями соотношения того или иного вида растений, что, вероятнее всего, обусловлено изменением климатических условий.

В составе продуктов пиролиза присутствуют фенольные производные гваяцильного ряда, рассматриваемые как биомаркеры лигнина голосеменных растений, что подтверждает наличие хвойной растительности в составе торфа.

Обнаружение *n*-алкенов в составе экстрактов торфов может указывать на присутствие лишайников, а наличие диплоптена может свидетельствовать об участии сфагнума в процессе торфообразования.

Данные о составе углеводородов экстракта и продукты пиролиза органического вещества торфа подтверждают палинологические данные о присутствии в составе торфа пыльцы хвойных и лиственных пород.

Ключевые слова: углеводороды-биомаркеры, торф, *n*-алканы в торфе, продукты пиролиза торфа, фенолы гваяцильного ряда, ароматические тритерпеноиды

Organic matter geochemistry of Quaternary sediments of the Seyda River valley (northeast of the Pechora Lowland)

N. S. Burdelnaya, T. I. Marchenko-Vagapova, D. A. Bushnev

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktывkar, Russia

The hydrocarbon composition of extracts and pyrolysis products of peat from interglacial deposits of the Seida River basin, 200 ± 30 thousand years old, have been studied. To study the hydrocarbon composition, the peat extract is separated into saturated and aromatic fractions, the composition of which is analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The organic matter of the peat is analyzed by pyrolytic gas chromatography-mass spectrometry. The distribution of *n*-alkanes in the peat extracts, high *P_{wax}* and low *P_{aq}* values, indicate a high contribution of woody vegetation within the studied peat section. According to palynological data, deciduous trees (*Betula* sp.), as well as conifers (*Pinus sylvestris* and *Picea* sp.), were widespread during this period. Triterpenoid derivatives of higher plants with oleanane and ursane carbon skeletons, markers of angiosperms, are identified in the aromatic fraction. Based on their distribution, it is established that the vegetation composition was uniform; the observed changes in component ratios are conditioned by changes in the proportions of different plant species, most likely by changing climatic conditions.

The pyrolysis products contain phenolic derivatives of the guaiacyl series, considered biomarkers of gymnosperm lignin, confirming the presence of coniferous vegetation in the peat.

The detection of *n*-alkenes in peat extracts may indicate the presence of lichens, and the presence of diploptene may indicate the involvement of sphagnum in peat formation.

Data on the hydrocarbon composition of the extract and the pyrolysis products of peat organic matter support palynological data indicating the presence of coniferous and deciduous pollen in the peat.

Keywords: biomarker-hydrocarbons, peat, *n*-alkanes in peat, peat pyrolysis products, guaiacyl phenols, aromatic triterpenoids

Для цитирования: Бурдельная Н. С., Марченко-Вагапова Т. И., Бушнев Д. А. Геохимия органического вещества торфов четвертичных отложений долины р. Сейды (северо-восток Печорской низменности) // Вестник геонаук. 2025. 12 (372). С. 3–13. DOI: 10.19110/geov.2025.12.1

For citation: Burdelnaya N. S., Marchenko-Vagapova T. I., Bushnev D. A. Organic matter geochemistry of Quaternary sediments of the Seyda River valley (northeast of the Pechora Lowland), 2025, 12 (372), pp. 3–13, DOI: 10.19110/geov.2025.12.1

Введение

Четвертичные отложения широко распространены в северо-восточной части Печорской низменности. Наиболее хорошо они представлены в верхнем течении р. Сейды, здесь их мощность составляет 100–120 м (Марченко-Вагапова, 2022).

Изучение литологического строения береговых разрезов в долине реки показало, что отложения представлены преимущественно валунными суглинками и разделяющими и перекрывающими их озёрно-болотными образованиями (Исаков, Воробьев, 2021). Нижний горизонт ледниковых образований датируется печорским временем, а верхний — вычегодским. В бассейне реки Сейды изучены межледниковые древние торфяники, которые на основании данных уран-ториевого метода имеют возраст 200 ± 30 тыс. лет, что свидетельствует о времени их образования — радиониевском периоде (Астахов и др., 2007). По результатам палинологического анализа реконструированы палеогеографические условия их накопления (Марченко-Вагапова, 2022). Выделенные фазы изменения растительности соответствуют критериям, полученным Д. А. Дурягиной и Л. А. Коноваленко (1993) для отложений этого возраста на Северо-Востоке России.

Органическое вещество торфяников используется в качестве косвенного индикатора климатических и экологических условий в период их накопления. Торфяные отложения содержат высокую долю органического вещества, определяемую типом исходной растительности, факторами окружающей среды (например, температурой и pH), а также диагенетическими процессами, что, в свою очередь, имеет важное значение в изучении накопления углерода в природной обстановке.

Изучение углеводородного состава торфов в значительной степени способствует установлению вклада торфообразующих растений и условий его формирования (Inglis et al., 2015). Сам состав и распространенность углеводородных биомаркеров в торфяной толще определяются восками растений, которые характеризуются относительной устойчивостью к разложению (Zhang et al., 2022). Наиболее распространёнными углеводородными биомаркерами являются длинноцепочечные *n*-алканы, содержащиеся в органическом веществе торфа в значимых концентрациях (Naafs et al., 2019). Их молекулярно-массовое распределение, соотношение отдельных *n*-алканов, например C_{25}/C_{31} , Paq , $Pwax$, а также средняя длина цепи могут использоваться как специфические показатели исходной растительности, гидрологических, а также климатических условий. Тем не менее не всегда однозначно можно определить вклад конкретного вида растений, что может быть связано с близким составом *n*-алканов или разной концентрацией многих видов растений. В этой связи необходимо опираться на данные состава макрофоссилий, а также использовать комплекс параметров на основе биомаркеров органического вещества торфов.

Целью настоящей работы является сопоставление результатов геохимического исследования органического вещества, полученных на основе изучения изменения состава биомаркеров по разрезу торфяника из обнажения четвертичных отложений Сейда-3 (СД-3), и ранее полученных данных по разрезу на основе палинологического метода (Марченко-Вагапова, 2022).

Материалы и методы исследования

Обн. СД-3 протяженностью 600 м расположено на левом берегу р. Сейды, в 1.7 км выше по течению устья руч. Тыня-Силова-Шор.

Описание разреза снизу вверх:

1. Валунный суглинок сизый, плотный. Мощность около 4.2 м.
2. Глина ленточная буро-сизая. Мощность 0.35 м.
3. Глина черная с пятнами и затеками ожелезнения. Мощность 0.15 м.
4. Торф коричневатобурый с шоколадным оттенком, плотный. Мощность 0.7 м.
5. Суглинок светло-сизый с прослоями средне- и крупнозернистого песка. Мощность 0.4 м.
6. Глина светло-сизая вязкая влажная, с пятнами и затеками ожелезнения, неслоистая. Мощность 0.4 м.
7. Супесь светло-коричневая. Мощность 1.15 м.
8. Валунный сизый суглинок плотный. Мощность 7.5 м.

Для геохимических исследований отобраны образцы в интервале 4.8 до 5.55 м торфяной толщи (рис. 1). Всего было изучено 16 образцов. Детальная методика выделения хлороформенного экстракта и последующего фракционирования представлена в работе (Бурдельная и др., 2022). Полученные из экстракта фракции — алифатическая и ароматическая — анализировались методами 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 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.

Содержание органического углерода в торфе определялось на приборе «Метавак CS-30».

Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия (Пир-ГХ/МС) торфов осуществлялась на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл-5000» с масс-селективным детектором (МСД) и блоком пиролиза («Хроматэк»). Для удаления сорбированных компонентов проба предварительно была прогрета в режиме термодесорбции при 300 °С (3 мин). Пиролиз торфов осуществлялся при 650 °С (30 с). Для концентрирования низкомолекулярных продуктов пиролиза применялась криоловушка (–40 °С, охлаждение CO_2). Хроматографическое разделение продуктов десорбции и пиролиза выполнялось на капиллярной колонке Rxi-5ms (5%-фенил, 95%- метилполисилоксан; 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Температура термостата колонки программировалась от 0 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора 300 °С, интерфейса — 250 °С, ионного источника — 200 °С. Деление потока составляло 1:50. Идентификация продуктов пиролиза осуществлялась с использованием библиотеки NIST2020, а также — при сопоставлении времён удерживания и порядка элюирования соединений — по литературным данным.



Результаты и их обсуждение

Результаты палинологического анализа

Краткие результаты изучения межморенных отложений среднего неоплейстоцена палинологическим методом представлены ниже. Более детальный вариант был дан ранее в работе Т. И. Марченко-Вагаповой (2022).

На основе полученных данных анализа была прослежена закономерная последовательность изменения палеогеографических обстановок.

Условия начала межледниковья (комплекс I, инт. глубин 4.2—4.55 м) характеризуются распространением тундровой и лесотундровой растительности. В составе древесной растительности в большом количестве встречены кустарниковая и кустарничковая березы, в травянистом покрове преобладает полынь. Среди споровых растений превалируют сфагновые мхи (в среднем 11 %). Климат холодный.

Дальнейшее потепление (комплекс II, инт. глубин 4.55—4.8 м и комплекс III, инт. глубин 4.85—5.2 м) привело к формированию хвойных таежных лесов. В их составе основную роль играли сосна и ель. Значительно участие древовидной березы. В группе споровых растений сфагновые мхи составляют около 24 %.

Последовавшее похолодание (комплекс IV, инт. глубин 5.25—5.55 м) привело к сокращению роли лесов и распространению лесотундры, на что указывает значительное возрастание доли кустарниковой березы. Участие *Sphagnum* sp. возрастает до 31 %.

Улучшение климата (комплекс V, инт. глубин 5.6—6 м) способствовало распространению хвойных еловых лесов, в составе которых также присутствовали сосна и древовидная береза. Участие сфагновых мхов снижается до 15 %.

Наступившее похолодание (комплекс VI, инт. глубин 6.05—6.5 м) вызвало деградацию лесной и развитие тундровой и лесотундровой растительности. Участие сфагновых мхов составляет в среднем 7.3 %.

Содержание органического углерода в торфе

Содержание органического углерода ($C_{орг}$) в торфе по профилю изменяется от 7.43 до 19.39 % (рис. 1). Значения $C_{орг}$ четко определяют выделенные по палинологическим данным комплексы. Для самого нижнего горизонта, соответствующего интервалу, где практически завершается комплекс II (образцы СП-21, СП-22), характерны самые низкие концентрации углерода, далее почти в течение всего периода выделенного комплекса III содержание углерода соответствует наиболее высоким значениям, незначительно снижаясь к концу данного интервала. Это время, как указывалось выше, соответствует широкому развитию хвойных лесов с высоким участием древовидной березы. Вероятно, дальнейшее похолодание сказалось на сокращении роли лесов, вместе с тем характерно возрастание доли кустарниковой березы. К концу данного периода и следующего интервала, соответствующего комплексу IV, происходит снижение значений $C_{орг}$. Далее снова происходит потепление, содержание $C_{орг}$ здесь соответствует наибольшим значениям.

Распределение *n*-алканов

Различные торфообразующие растения формируют характерное распределение высокомолекулярных *n*-алканов (Andersson et al., 2011). Длина цепи, как правило, варьирует от C_{19} до C_{33} и выше с преобладанием нечетных атомов углерода (Wettstein-Knowles, 2016). Это связано с наличием высокого содержания высокомолекулярных липидов, входящих в состав эпоксидных восков, которые локализуются на поверхности листьев (Eglinton, Hamilton, 1967). Они представляют собой разнообразную смесь алифатических соединений, тритерпеноидов, флавоноидов и/или фенольных липидов — алкилрезорцинов (Wettstein-Knowles, 2016). Высшие растения синтезируют длинноцепочечные нечетные *n*-алканы с 25—37 атомами углерода, с преобладанием *n*-алканов состава от C_{29} до C_{33} (Diefendorf, Freimuth, 2017), тогда как мхи и водные макрофиты синтезируют преимущественно среднецепочечные *n*-алканы с 21—27 атомами углерода с максимумами при C_{23} и C_{25} (Nott et al., 2000). Следовательно, в торфе распределение обычно состоит из *n*-алканов C_{19} — C_{33} с высоким преобладанием гомологов с нечетным числом атомов углерода (Naafs et al., 2019). Известно, что *n*-алканы могут поступать не только из листьев, но и из других частей растений. Например, корни древесных растений также содержат высокие концентрации *n*-алканов, тем самым также могут оказывать соответствующее влияние на их распределение (Anderson et al., 2011).

Распределение *n*-алканов, полученное для экстрактов из образцов торфа, меняется при переходе от комплекса II (инт. глубин 4.55—4.8 м) к комплексу III (инт. глубин 4.85—5.2 м) и далее сохраняет свой вид по всему торфяному разрезу (рис. 1). В двух образцах (СП-21 и СП-22), относящихся к началу интервала комплекса II и концу комплекса III, среди *n*-алканов преобладают соединения состава C_{25} — C_{29} с максимальным содержанием *n*-алкана состава C_{27} . Согласно данным палинологического анализа, в этот период преобладали макрофоссилии *Betula* sp. В образцах с СП-23 по СП-36 высокие концентрации приходятся на *n*-алканы состава C_{27} — C_{31} , максимум приходится на C_{31} -гомолог. В дальнейшем вид кривой распределения по разрезу не изменяется.

Изучение состава торфяного профиля тундровой зоны, расположенной севернее, показало соответствие распределения *n*-алканов в торфе вдоль профиля с комплексами макрофоссилий (Andersson et al., 2011). В пределах изученного разреза при доминировании макрофоссилии *Betula* sp. наиболее распространённым *n*-алканом является гомолог состава C_{27} . Но там, где значительный вклад вносили корни макрофоссилии *Betula* sp., максимум в распределении *n*-алканов смещался в сторону *n*- C_{31} -алкана. Преобладание C_{27} -*n*-алкана также было зафиксировано в составе *Betula* sp., т. е. берёзы, растущей в северных регионах Финляндии и Швеции (Sachse et al., 2006).

Вместе с тем в *Betula* sp., произрастающей в южных районах Финляндии и Германии, максимум приходится на *n*-алкан состава C_{31} . Считается, что содержание длинноцепочечных *n*-алканов в листьях листовых деревьев выше, чем в хвойных растениях, а также мхах и лишайниках, что увеличивает вклад данных биомаркеров, вносимых *Betula* sp. (Pancost, 2002;

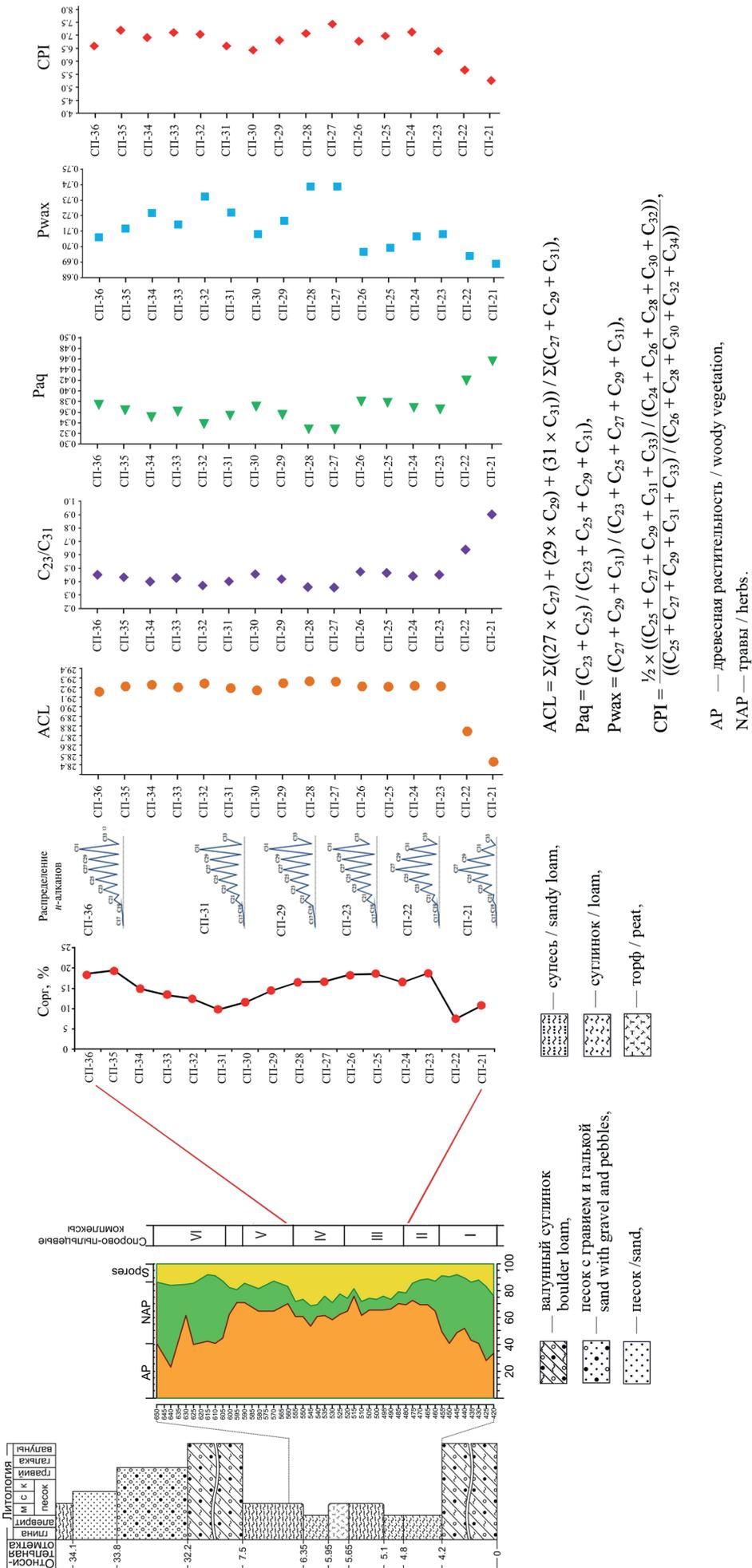


Рис. 1. Спорово-пыльцевая диаграмма отложений из обн. СД-3 (слева) и геохимические параметры торфов
 Fig. 1. Spore-pollen diagram of deposits from outcrop SD-3 (left) and geochemistry of peats



Anderson et al., 2011), поэтому высокие содержания n -алкана состава C_{27} можно связать с многочисленностью микрофоссилий берёзы *Betula* sp., в частности восков листьев, а увеличение содержания n -алкана состава C_{31} может указывать на важность привноса высших n -алканов корней макрофоссилии берёзы *Betula* sp. (Andersson et al., 2011).

Используя набор параметров, основанных на соотношении определенных n -алканов, — это показатели CPI (the Carbon Preference Index), P_{wax} и P_{aq} , характеризующие вклад наземной (высшей) растительности относительно погруженных и плавающих макрофитов, $n-C_{23}/n-C_{31}$, учитывающие вклад сфанговых мхов в состав торфа (Nott et al., 2000), — были рассмотрены изменения, протекающие при торфонакоплении в пределах обозначенных комплексов (рис. 1).

Во всех образцах преобладают n -алканы с нечетным числом атомов углерода, при этом индекс нечетности (CPI) изменяется по разрезу в узком интервале — от 5.3 до 7.4, что может указывать на несущественную диагенетическую преобразованность органического вещества исследуемых торфов. Органическое вещество исследуемого торфяного разреза Печорского бассейна является более гумифицированным относительно ранее изученных торфов Мезенско-Вычегодской равнины, в которых значения CPI изменяются от 12.5 до 14.8 (Бурдельная и др., 2022). С другой стороны, различия в CPI могут быть вызваны также составом различных видов исходных растений и, следовательно, изменения в растительности, например потенциально вызванные изменением в климате, могут являться решающим фактором в распределении n -алканов и, соответственно, значений CPI (Naafs et al., 2019). Так, торфы с преобладанием сфагнума характеризуются более высокими значениями CPI (от 10 до 35), а для торфов, в которых преобладает древесная покрытосеменная и злаковая растительность, значения CPI варьируют от 5 до 15 (Там же). Если рассматривать изменения CPI с глубиной разреза, то ближе к переходу к комплексу II индекс несколько снижается. Интересно отметить, что кривая CPI полностью повторяет кривую показателя P_{wax} (рис. 1), что скорее подтверждает зависимость CPI от типа растительности.

Интервал изменения значений P_{wax} варьирует от 0.69 до 0.74, P_{aq} — от 0.33 до 0.46 и указывает на преобладание высших (наземных) растений в течение всего периода торфонакопления. В пределах разреза можно наблюдать небольшое увеличение значений P_{wax} и уменьшение P_{aq} , характерное для образцов СП-27, СП-28 и СП-32, соответствующих середине комплекса III и IV соответственно, которое может свидетельствовать о возрастании вклада высших растений в торфообразование.

Значения отношения $n-C_{23}/n-C_{31}$ изменяются от 0.36 до 0.9, при этом вариации с СП-36 до СП-23 незначительны и только для образцов СП-22 и СП-21, т. е. в нижней части торфяного разреза значение возрастает. Данное соотношение обычно используется как показатель поступления сфангового мха в современную торфообразующую среду и хорошо коррелирует с палинологическими данными (Nott et al., 2000; Inglis et al., 2015). Согласно палинологическим данным исследуемых образцов, споры, отнесенные к сфагнуму, встречаются по всему разрезу и в среднем составляют

порядка 20 % в исследуемом интервале. В целом доля, в которой споры сфагнума вносят свой вклад в кривую частоты, варьирует без какой-либо очевидной закономерности, что также отражено и на кривой отношения $n-C_{23}/n-C_{31}$ (рис. 1).

Параметр, характеризующий среднюю длину цепи n -алканов (ACL — Average Chain Length), часто используется как один из показателей растительности и климата (Diefendorf, Freimuth, 2017):

$$ACL_{m-n} = \sum_{i=m}^n \frac{i[C_i]}{[C_i]}$$

где m — самая короткая цепь, n — самая длинная.

Для современных растений чаще всего характерна положительная корреляция между ACL и температурой (Poynter et al., 1989; Bush, McInerney, 2015), тем не менее влияние температуры на длину цепи не всегда однозначно (Diefendorf, Freimuth, 2017). Считается, что в теплых климатических условиях высшие растения начинают синтезировать соединения с более длинной n -алкильной цепью, что объясняется усилением защитных функций растений, чтобы свести к минимуму испарения воды. В глобальном масштабе на значительных различиях в ACL больше сказываются различия между видами (Diefendorf, Freimuth, 2017). В исследуемом разрезе значения ACL практически не изменяются, составляют в среднем 29.2 и лишь в образце СП-21 (начало комплекса II) при переходе от комплекса III к комплексу II снижаются до 28.4. Поскольку в пределах выделенных комплексов периодически происходили климатические изменения, связанные с потеплением, а затем похолоданием, а зависимости как таковой между ACL и переменной климата (температурой) не обнаруживается, то в данном случае, вероятнее всего, в большей степени ACL определяет тип растительности, нежели климат (Howard et al., 2018). При этом данный параметр четко коррелирует с изменениями отношения $n-C_{23}/n-C_{31}$, наблюдаемыми по разрезу (рис. 1).

n-алкены

Помимо n -алканов, составляющих главные компоненты алифатической фракции экстрактов торфов, были также в небольших концентрациях идентифицированы n -алкены в виде гомологического ряда состава $C_{21}—C_{29}$ (рис. 2). Для всех образцов их распределение остаётся практически постоянным с преобладанием гомолога состава C_{27} . В образцах СП-22 и СП-21 (нижняя часть торфяного разреза) максимум смещается к гомологу состава C_{29} . Одним из вероятных источников n -алкенов могут являться лишайники, в которых их содержание может превышать концентрацию n -алканов (Ikeda et al., 2023). Предполагается, что алкены продуцируются в лишайниках водорослевым фотобионтом или в результате симбиоза с определёнными видами фотобионтов (Там же).

Анализ состава экстрактов лишайников 27 видов, собранных из разных мест Японии, показали во всех образцах наличие n -алкенов состава $C_{16}—C_{29}$ (Там же). Их состав в существенной степени определяется таксономическим фактором, нежели местом или средой обитания (Там же). Примечательно, что доминирование n -алкенов с более низкой молекулярной массой зафиксировано авторами в лишайниках, в которых

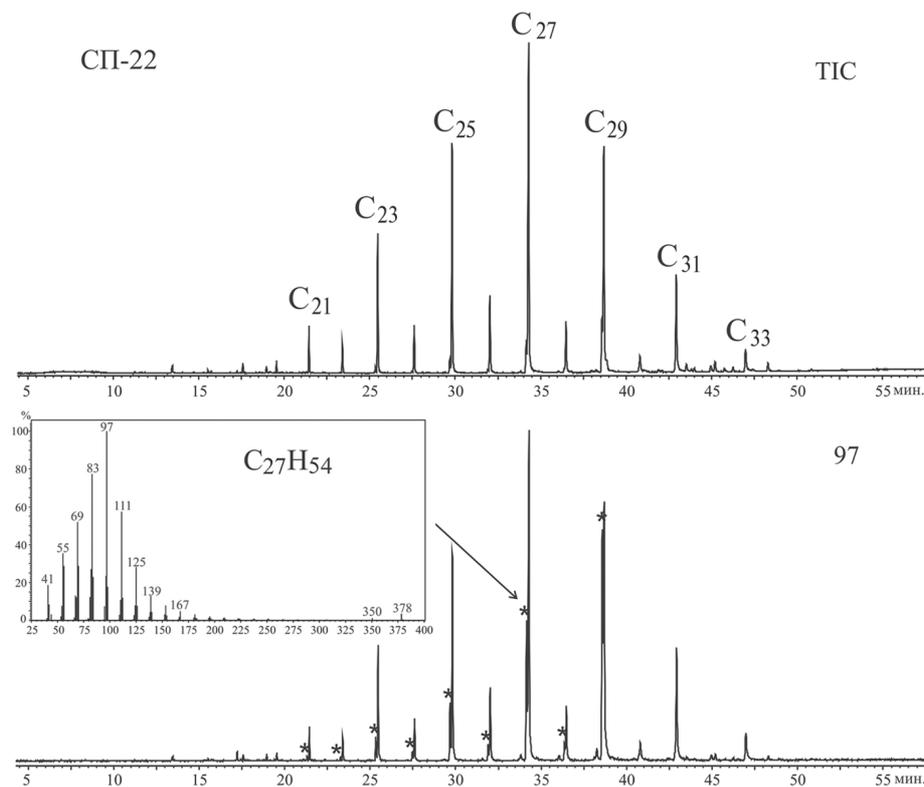


Рис. 2. Распределение *n*-алканов и *n*-алкенов (звездочки), построенное по общему ионному току (ТИС) и по иону с $m/z = 97$. Для *n*-алкена состава $C_{27}H_{54}$ (*n*-гептакосен) представлен масс-спектр

Fig. 2. Distribution of *n*-alkanes and *n*-alkenes (asterisks), built by the total ion current and the ion with $m/z = 97$. The mass spectrum is shown for the *n*-alkene of composition $C_{27}H_{54}$ (*n*-heptacosene)

фотобионтами были зелёные водоросли (максимум при C_{17}) и цианобактерии (максимум при C_{18} и C_{19}).

Распределение гопановых углеводов

В составе экстрактов исследуемых торфов в значительных концентрациях присутствуют углеводороды гопанового ряда (рис. 3).

Эти соединения являются реликтами гопаноидов, распространённых в различных средах — в почвах, морских и озёрных отложениях. Среди традиционных гопановых углеводов в составе исследуемых экстрактов присутствуют преимущественно β -формы гопанов — биогопаны. Но самое высокое содержание приходится на $\alpha\beta$ C_{31} 22 R-гомогипан, считающийся более термодинамически стабильным в геологических условиях (Peters et al., 2005). Предполагается, что его образование в торфах связано с бактериальным разложением растительного материала на самых ранних этапах диагенеза (Quirk et al., 1984). В незрелых торфах его повышенное содержание указывает на протекание реакций окисления и последующего декарбокислирования бактериогопанполиолов, сопровождаемых эпимеризацией при $C-17$, которая катализируется в кислых условиях торфообразования (Huang et al., 2015; Naafs et al., 2019).

Более высокие значения соотношения $\alpha\beta$ C_{31} / $\beta\beta$ C_{31} (преимущественно R-изомер) обычно наблюдаются в торфах с низкими значениями pH (ниже 6) (Huang et al., 2015). В исследуемых образцах наблюдается преобладание $\alpha\beta$ C_{31} R по всему разрезу при слабом по-

вышении $\beta\beta$ C_{31} -гомогипана в образце СП-21 относительно других.

Во всех образцах содержится диплоптен (рис. 3) — гоп-22(29)-ен — ненасыщенный гопаноид с двойной связью в алкильном радикале. Его источником считаются не только бактерии, но и папоротники, а также некоторые мхи (Huang, 2010) и лишайники (Ikeda et al., 2023). Так, диплоптен был обнаружен в 4 видах мхов (*Sphagnum palustre*, *Aulacomnium palustre*, *Polytrichum commune* и *Hypnum revolutum*) торфяника Дацзюху на юге Китая (Huang, 2010). Исследования сфагновых мхов из разных природно-климатических условий России показали, что в большинстве из них среди производных гопена преобладают неогоп-12-ен или неогоп-13(18)-ен (Серебренникова и др., 2019). В сфагновых мхах *S. lindbergii* и *S. fuscum* доминирует диплоптен (Там же). В пределах исследуемого разреза содержание диплоптена не сильно изменяется относительно $\alpha\beta$ C_{31} и *n*-алканов и не зависит от распределения последних. Это может свидетельствовать о равномерном распределении растительности, содержащей диплоптен, в течение всего периода торфообразования, в частности сфагнума.

Ароматические углеводороды

Основными компонентами ароматической фракции экстрактов являются ароматические тритерпеноиды — производные тритерпеноидов высших растений с олеанановым и урсановым типом углеродного скелета (рис. 4). Они входят в состав восков покрыто-

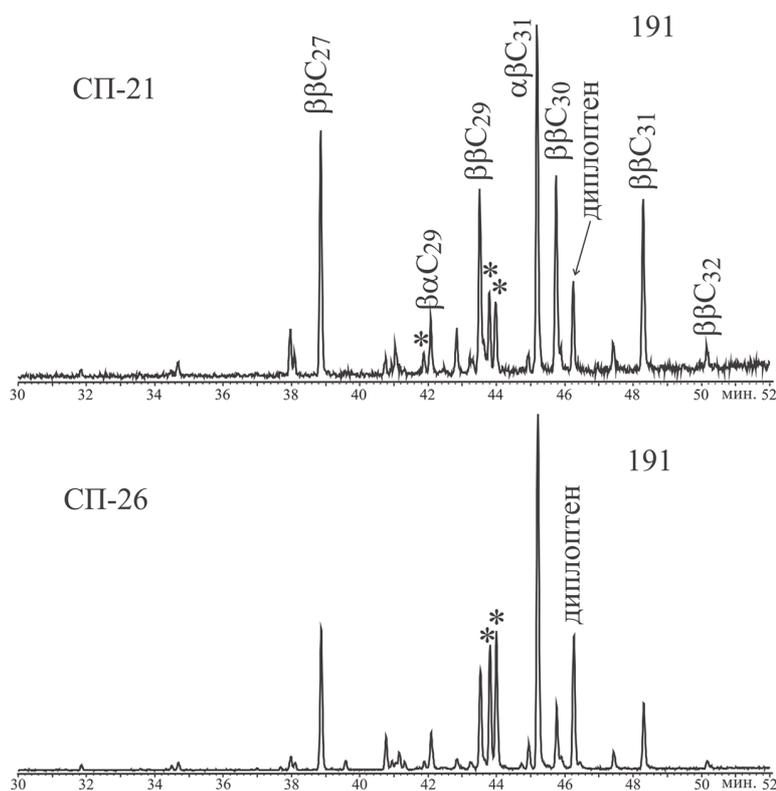


Рис. 3. Масс-хроматограмма гопановых углеводородов экстрактов торфов, построенная по 191 иону. Звёздочками отмечены C₃₀-гопены
Fig. 3. Mass chromatogram of hopane hydrocarbons in peat extracts, built using 191 ions. C₃₀ hopenes are marked with asterisks

семенных растений. Производные тритерпеноидов образуются при трансформации в осадках соединений типа бетулина, α- и β-амирина, являющихся липидными компонентами покрытосеменных. Насыщенные и мононенасыщенные производные олеонанового типа в небольших концентрациях были обнаружены в алифатической фракции экстрактов, при этом принципиальных изменений в их распределении по разрезу выявлено не было.

Анализ распределения ароматических компонентов позволил установить, что в течение всего периода торфонакопления состав растительности был однотипным и лишь в начале и в конце данного периода менялось соотношение того или иного вида растений, что, вероятнее всего, обусловлено изменением климатических условий. Для образца СП-21 содержание триароматических тритерпенов ничтожно мало относительно других образцов. По всему разрезу в экстрактах доминируют тетраароматические тритерпены (пик 8 и 9), но к концу интервала комплекса IV соотношение тетра- к триароматическим производным меняется. Ранее было показано, что микробный процесс ароматизации тритерпеноидов положительно коррелирует с изменением палеоклимата (Huang et al., 2013). В сухой и более теплый период преобладают тетраароматические тритерпены, тогда как триароматические тритерпены становятся доминирующими во влажные или холодные периоды.

Динамика изменения содержания ароматических производных тритерпенов также была изучена в составе углеводородных экстрактов осадков олиготрофного озера в северо-восточной части Бразилии, вследствие чего было установлено, что распределение и содержание ароматических производных тритерпенов сильно зависит от условий окружающей среды и от различных путей ранней диагенетической трансфор-

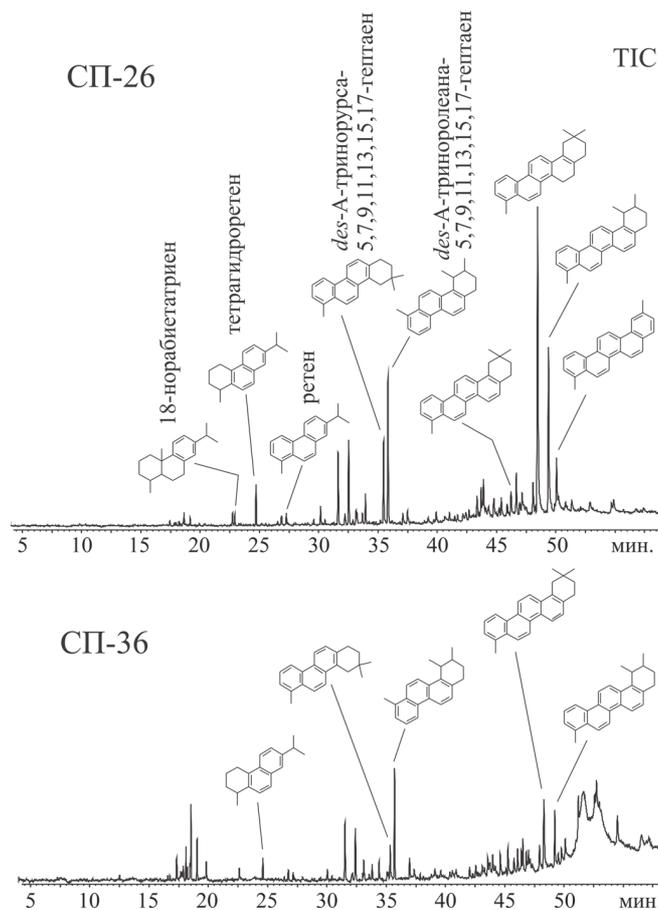


Рис. 4. Распределение ароматических производных ди- и тритерпеноидов в экстрактах торфов, построенное по общему ионному току
Fig. 4. Distribution of aromatic derivatives of di- and triterpenoids in peat extracts, built by the total ion current

мации (Jacob et al., 2007). Высокая сохранность и разнообразие таких соединений обнаруживалось в осадках, накапливавшихся при быстром захоронении и в условиях полусухого климата.

Среди дитерпеноидов во всех образцах в очень низких концентрациях обнаруживаются дитерпеноиды абietenового ряда — это 18-норабieten-8,11,13-триен, тетрагидроретен и ретен (рис. 4), являющиеся продуктами диагенетического преобразования абietenовой кислоты, присутствующей в составе смол хвойных растений. В более «видимых» концентрациях данные компоненты фиксируются в выделенном на основании палинологических данных комплексе III. На рисунке 5 представлена хроматограмма ароматической фракции образца СП-26, где концентрации данных соединений являются наиболее высокими. В образце СП-21 эти соединения полностью отсутствуют, в комп-

лексах IV и V (образец СП-36) их содержание ничтожно. Тем не менее в алифатической фракции экстрактов, начиная с образца СП-22, четко идентифицируется их насыщенный аналог — 18-норабieten, но и его концентрация не позволяет говорить о существенном участии хвойной растительности при образовании торфа.

Пир-ГХ/МС торфа

Анализ продуктов деструкции органического вещества торфа позволит лучше понять процессы разложения, протекающие при формировании торфяных отложений. За счёт термического разрушения наиболее крупных фрагментов образуются более простые и легко анализируемые соединения, обеспечивающие высокую специфичность химического состава органического вещества (Saiz-Jimenez, de Leeuw, 1986; Klein et al., 2021).

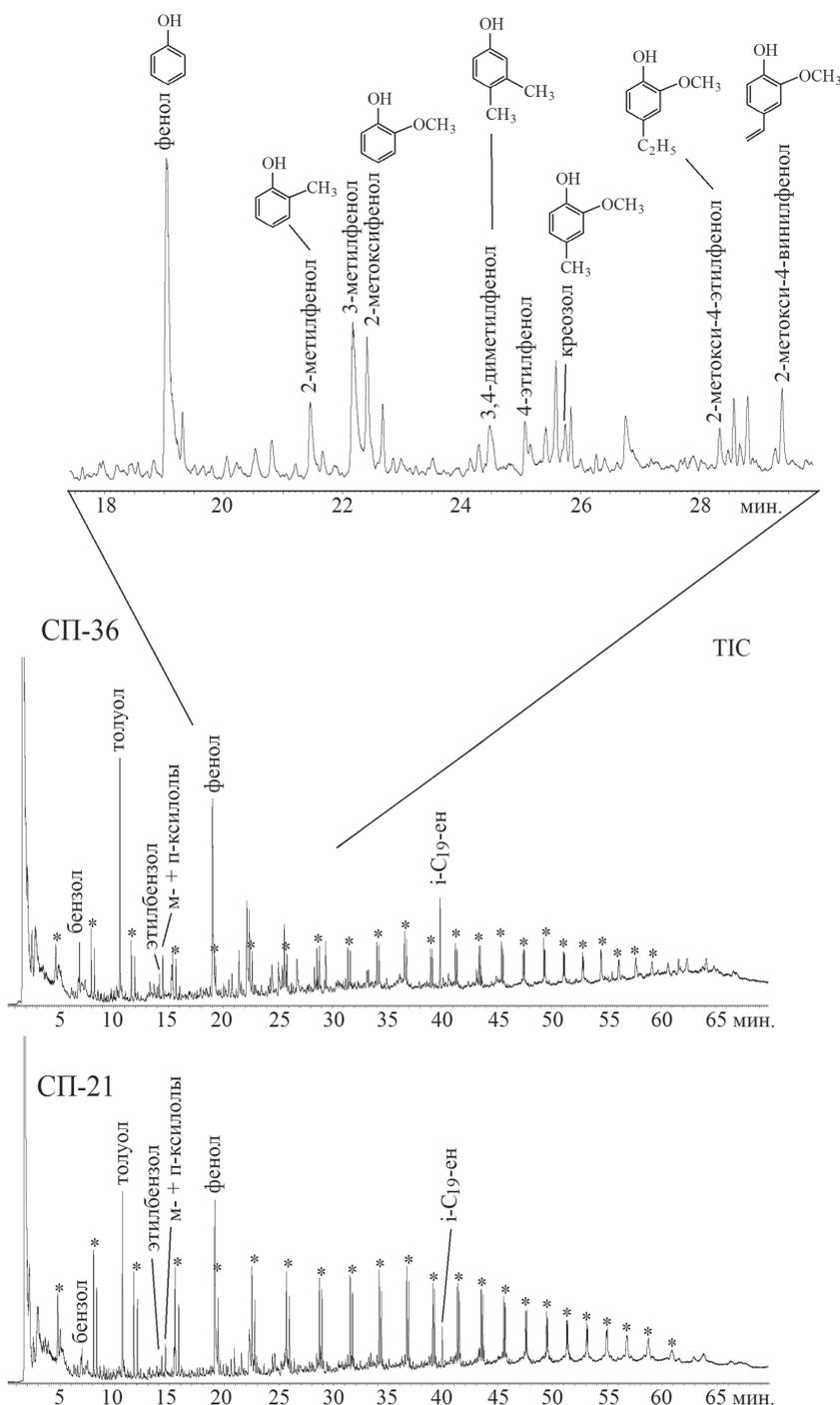


Рис. 5. Масс-хроматограммы продуктов пиролиза торфов, построенные по общему ионному току

Fig. 5. Mass chromatograms of peat pyrolysis products, built by the total ion current



Нами был проанализирован состав продуктов пиролиза трёх проб торфяного профиля, взятых с нижней (СП-21), средней (СП-26) и верхней (СП-36) частей разреза. На рисунке 5 представлены пирограммы 2-х образцов, наиболее отличающиеся по составу продуктов пиролиза.

Образец из верхней части разреза (СП-36) характеризуется более сложным составом, здесь в относительно повышенных концентрациях присутствуют фенольные соединения, толуол, ксилолы, этилбензол, а также *n*-алканы и *n*-алкены, представленные в виде гомологических рядов. Состав продуктов пиролиза образца СП-26 идентичен составу СП-36. В образце СП-21, соответствующем нижней части разреза, резко возрастает содержание *n*-алканов и *n*-алкенов, концентрация толуола и фенола также повышена, но относительно *n*-алканов их явно меньше. Такие изменения повышения содержания *n*-алканов и *n*-алкенов с глубиной разреза могут свидетельствовать об активном протекании диагенетических процессов и связаны с повышенной степенью разложения отдельных низкоустойчивых компонентов растений и сохранением более высокоустойчивых алифатических биополимеров, дающих при пиролизе *n*-алканы и *n*-алкены. Для идентификации типа растительности в профилях торфяников наиболее информативными оказываются фенольные соединения (Saiz-Jimenez, de Leeuw, 1986; Schellekens et al., 2015; Klein et al., 2021).

Фенолы являются продуктами разложения лигнина, одного из основных компонентов высших сосудистых растений, обладающего высокой химической устойчивостью к биодegradации. Состав фенольных компонентов, обнаруженных в продуктах пиролиза обоих образцов, несёт как качественные, так и количественные отличия. Вероятнее всего, состав менялся под воздействием естественных диагенетических процессов.

В продуктах пиролиза образцов СП-36 и СП-26 среди основных компонентов фенольных производных обнаруживаются фенолы гваяцильного ряда — 2-метоксифенол (гваякол), креозол (2-метокси-4-метилфенол), 2-метокси-4-этилфенол, 2-метокси-4-винилфенол. Известно, что лигнин голосеменных растений состоит преимущественно из гваяцильных структурных единиц, тогда как лигнин лиственных растений содержит как гваяцильные, так и сирингильные единицы (Klein et al., 2021).

Как показали исследования по термическому разложению различного природного сырья, рассматриваемого в качестве биотоплива, качественный и количественный состав продуктов пиролиза сосны и ели принципиально не отличается, лишь в незначительных количествах в составе пиролизата сосны присутствуют фенольные соединения сирингильного ряда, в пиролизате ели они полностью отсутствуют (Марьяндышев и др., 2021).

Обнаружение фенолов гваяцильного ряда подтверждает наличие хвойной растительности в составе исследуемого торфа. Тем не менее резкое снижение концентраций соединений фенольного ряда в составе продуктов пиролиза образца СП-21 и относительное увеличение *n*-алканов и *n*-алкенов, отражающих наличие остаточных высокоустойчивых алифатических

биополимеров в структуре органического вещества торфа, указывает на более значительное разложение торфа.

Заключение

Проведённые геохимические исследования позволили установить качественный состав экстрактов и продуктов пиролиза органического вещества торфов в разрезе бассейна реки Сейды северо-восточной части Печорской низменности и оценить его изменения в процессе торфонакопления в родиноновский период.

Методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и пиролитической хромато-масс-спектрометрии выполнено исследование углеводородного состава экстракта и продуктов пиролиза торфов бассейна реки Сейды северо-восточной части Печорской низменности. Полученные геохимические результаты были сопоставлены с данными палинологического анализа. Установлено, что накопление и сохранение органического вещества в торфяных отложениях в значительной степени контролировалось климатическими условиями и впоследствии диагенетическими процессами, в которых протекало его преобразование. Потепление климата в арктических условиях сказывалось на росте первичной биопродукции. Значения $S_{орг}$ закономерно изменяются в пределах выделенных по палинологическим данным комплексов.

Накопление торфов протекало в кислых условиях, что подтверждается четким гопановым распределением с преобладанием $C_{31} 17\alpha, 21\beta(H)$ -гомогопана. Кислые условия, в которых накапливалось органическое вещество торфа, могли усиливать гидролиз липидов с дальнейшим переходом их в растворимые (экстрагируемые) компоненты. Основным типом растительности являлись высшие наземные растения, в которых среди *n*-алканов доминируют гомологи состава C_{27} и C_{31} . Согласно палинологическим данным, широкое распространение в этот период имели лиственные — берёза *Betula* sp., а также хвойные деревья — сосна *Pinus sylvestris* и ель *Picea* sp. Предполагается, что в распределение *n*-алканов при равном соотношении хвойной и лиственной растительности последние вносят решающий вклад, что связано с повышенной концентрацией высших *n*-алканов в составе их восков. Таким образом, можно предполагать, что высокие концентрации *n*-алканов состава C_{27} и C_{31} связаны с многочисленностью микрофоссилий *Betula* sp.

Высокое содержание гопановых углеводородов, изменения в продуктах пиролиза торфа, связанные с сохранением более устойчивых к диагенезу компонентов, наблюдаемые в нижней части торфяного разреза, свидетельствуют об усилении микробного воздействия на состав органического вещества по мере увеличения глубины.

Геохимические данные анализа торфяного профиля в целом свидетельствуют, что на протяжении всего периода торфонакопления видовой состав растений оставался одним и тем же, менялось только соотношение тех или иных видов, что отразилось на составе углеводородов-биомаркеров насыщенной и ароматической фракций экстрактов торфов и ряда показателей, основанных на *n*-алканах (CPI , ACL , $C_{27}max$, $C_{31}max$). На основании низких концентраций дитер-

пенов в составе экстрактов, относящихся к маркерам хвойной растительности, можно сделать вывод о незначительном участии последней. Тем не менее обнаруженные в продуктах пиролиза фенольные производные гваяцильного ряда, рассматриваемые как биомаркеры лигнина голосеменных растений, подтверждают наличие хвойной растительности в составе торфа.

Обнаружение *n*-алкенов в составе экстрактов торфов может указывать на присутствие лишайников, а наличие диплоптена может свидетельствовать об участии сфагноума в процессе торфообразования.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН 122040600014-6 с использованием оборудования (ЦКП) УрО РАН «Геонаука».

Литература / References

- Астахов В. И., Мангеруд Я., Свенсен Й. И. Трансуральская корреляция верхнего плейстоцена Севера // Региональная геология и металлогения. 2007. № 30—31. С. 190—206.
- Astahov V. I., Mangerud Ya., Svensen J. I. Transural correlation of the Upper Pleistocene of the North. Regional Geology and Metallogeny, 2007, No. 30—31, pp. 190—206. (in Russian)
- 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
- Burdelnaya N. S., Golubeva Yu. V., Bushnev D. A. Hydrocarbon biomarkers and palynological characteristics of peat of the Mezen-Vycheгда Plain. Vestnik of Geosciences, 2022, No. 10 (334), pp. 11—22. (in Russian)
- Дурагина Д. А., Коноваленко Л. А. Палинология плейстоцена северо-востока европейской части России. СПб.: Наука, 1993. 124 с.
- Duryagina D. A., Konovalenko L. A. Palynology of Pleistocene in the North-East of European Russia. St. Petersburg: Nauka, 1993, 124 p. (in Russian)
- Исаков В. А., Воробьев Н. Н. Строение четвертичных отложений в долине р. Сейды // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 30-й науч. конф. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2021. С. 31—35.
- Isakov V. A., Vorobev N. N. Structure of Quaternary deposits in the Seida River valley. Structure, substance, and history of the lithosphere of the Timan-Northern Ural segment: Proc. of the 30th scientific conf. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2021, pp. 31—35. (in Russian)
- Марченко-Вагапова Т. И. Палеогеографические обстановки осадконакопления в родионовское межледниковье в верхнем течении р. Сейды (по данным палинологического и диатомового методов) // Вестник геонаук. 2022. № 10. С. 36—41.
- Marchenko-Vagapova T. I. Paleogeographic sedimentation settings during the Rodionovo interglacial period in the upper reaches of the Seida River (based on palynological and diatom methods). Vestnik of Geosciences, 2022, No. 10, pp. 36—41. (in Russian)
- Марьяндышев П. А., Кангаш А. И., Покрышкин С. А., Любов В. К., Туэв Г., Брайард А., Брайак Ж.-Ф. Исследование биотоплива методом пиролитической газохроматографии // Химия твердого топлива. 2021. № 3. С. 29—36. DOI: 10.31857/S0023117721030099
- Maryandyshov P. A., Kangash A. I., Pokryshkin S. A. et al. A Study of Biofuels by Pyrolytic Gas Chromatography. Solid Fuel Chemistry, 2021, Vol. 55, pp. 159—164. DOI: 10.3103/S0361521921030095
- Серебрянникова О. В., Стрельникова Е. Б., Русских И. В. Особенности состава липидов сфанговых и бриевых мхов из различных природно-климатических зон // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 225—234. DOI: 10.14258/jcprm.2019034558
- Serebryannikova O. V., Strelnikova E. B., Russkikh I. V. Features of the lipid composition of sphagnum and bryidae mosses from different natural and climatic zones. Chemistry of plant raw materials, 2019, No. 3, pp. 225—234. (in Russian)
- Andersson R. A., Kuhry P., Meyers P., Zebühr Y., Crill P., Mörtz M. Impacts of paleohydrological changes on *n*-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic // Organic Geochemistry. 2011. Vol. 42. P. 1065—1075. doi: 10.1016/j.orggeochem.2011.06.020
- Bush R. T., McInerney F. A. Influence of temperature and C₄ abundance on *n*-alkane chain length distributions across the central USA // Organic Geochemistry. 2015. Vol. 79. P. 65—73. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2014.12.003
- 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 // Organic Geochemistry. 2017. Vol. 103. P. 1—21. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.10.016
- Eglinton G., Hamilton R. J. Leaf epicuticular waxes // Science, 1967. Vol. 156. P. 1322—1335. DOI: 10.1126/science.156.3780.1322
- Howard S., McInerney, F. A., Caddy-Retalic S., Hall P. A., Andrae J. W. Modelling leaf wax *n*-alkane inputs to soils along a latitudinal transect across Australia // Organic Geochemistry. 2018. Vol. 121. P. 126—137. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2018.03.013
- Huang X., Meyers P.A., Xue J., Gong L., Wang X., Xie S. Environmental factors affecting the low temperature isomerization of homohopanes in acidic peat deposits, central China // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2015. Vol. 154. P. 212—228. DOI: 10.1016/j.gca.2015.01.031
- Huang X., Wang C., Xue J., Meyers P.A., Zhang Z., Tan K., Zhang Z., Xie S. Occurrence of diploptene in moss species from the Dajiuhe Peatland in southern China // Organic Geochemistry. 2010. Vol. 41. P. 321—324. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2009.09.008
- 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 // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. Vol. 123. P. 106—119. DOI: 10.1016/j.gca.2013.09.017
- Ikeda M. A., Nakamura H., Sawada K. Aliphatic hydrocarbons in the lichen class Lecanoromycetes and their potential use as chemotaxonomic indicators and biomarkers // Organic Geochemistry. 2023. Vol. 179. 104588. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2023.104588
- 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. Vol. 438. P. 245–255. DOI: 10.1016/j.palaeo.2015.08.001
- Jacob J., Disnar J.-R., Boussafir M., Albuquerque A. L. S., Sifeddine A., Turcq B. Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Cac or reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil // *Organic Geochemistry*. 2007. Vol. 38. P. 180–197. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2006.10.007
- Klein K., Gross-Schm olders M., Alewell C., Leifeld J. Heating up a cold case: Applications of analytical pyrolysis GC/MS to assess molecular biomarkers in peat // *Advances in Agronomy*. 2021. Vol. 165. P. 115–159.
- 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. Vol. 179. P. 57–79. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2019.05.006
- 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 // *Organic Geochemistry* 2000. Vol. 31. P. 231–235. PII: S0146-6380(99)00153-9
- 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 // *Organic Geochemistry*. 2002. No. 33. P. 675–690. PII: S0146-6380(02)00048-7
- Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. *The biomarker guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*, 2nd ed. Cambridge University Press. 2005. 1155 p.
- 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.
- Quirk M., Wardroper A., Wheatley R., Maxwell J. Extended hopanoids in peat environments // *Chemical Geology*. 1984. Vol. 42 (1). P. 25–43.
- 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. Vol. 37. P. 469–483. DOI:10.1016/j.orggeochem.2005.12.003
- Saiz-Jimenez C., De Leeuw J. W. Lignin pyrolysis products: their structures and their significance as biomarkers // *Organic Geochemistry*. 1986. Vol. 10. P. 869–876.
- Schellekens J., Bradley J. A., Kuyper T. W., Fraga I., Pontevedra-Pombal X., Vidal-Torrado P., Abbott G.D., Buurman P. The use of plant-specific pyrolysis products as biomarkers in peat Deposits // *Quaternary Science Reviews*. 2015. Vol. 123. P. 254–264. DOI: 10.1016/j.quascirev.2015.06.028
- von Wettstein-Knowles P. *Plant Waxes*. In: eLS. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester. 2016. DOI: 10.1002/9780470015902.a0001919.pub3
- Zhang Y., Gao C., Zhang S., Yang P., Meyers P.A., Wang G. Significance of different *n*-alkane biomarker distributions in four same-age peat sequences around the edges of a small maar lake in China // *Science of the Total Environment*. 2022. Vol. 826. 154137. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.154137

Поступила в редакцию / Received 28.11.2025