

УДК 553.971: 547.9

ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА И УСЛОВИЙ ТОРФОНАКОПЛЕНИЯ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ СОСТАВ БИТУМИНОЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТОРФА НА ПРИМЕРЕ ДВУХ НИЗИННЫХ БОЛОТ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Серебренникова Ольга Викторовна,

д-р хим. наук, профессор кафедры геологии и разведки полезных
ископаемых Института природных ресурсов ФГБОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет», Россия,
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30; заведующая лабораторией природных
превращений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021,
г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: ovs49@yahoo.com

Стрельникова Евгения Борисовна,

канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории природных
превращений нефти Института химии нефти СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: seb@ipc.tsc.ru

Прейс Юлия Ивановна,

канд. биол. наук, ст. науч. сотр. лаборатории геоинформационных
технологий Института мониторинга климатических и экологических систем
СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3.
E-mail: preisyui@rambler.ru

Дучко Мария Александровна,

аспирант лаборатории природных превращений нефти Института химии
нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4.
E-mail: maria.duchko@gmail.com

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения сведений о составе органического вещества торфа различного вида, о направленности его изменения в диагенезе в связи с возможным использованием торфа в качестве альтернативного источника углеводородов и как потенциального предшественника угля и нефти.

Цель работы: охарактеризовать особенности состава битуминозных компонентов торфяных образцов, сформированных в болотах, различающихся наземными растительными сообществами и средой отложения торфа.

Методы исследования: хроматомасс-спектрометрия.

Результаты: установлены различия и общие черты в составе органических соединений экстрактов низинного, преимущественно древесного торфа, накапливавшегося в кислых (болото Темное) и щелочных (болото Кирек) условиях. Среди *n*-алканов всех исследованных образцов торфа преобладают гомологи C_{23} , C_{25} , C_{27} и C_{29} с максимальным содержанием C_{27} . Близкий состав зафиксирован для *n*-алкан-2-онов. Среди жирных кислот в торфе доминирует пальмитиновая кислота, в значительных концентрациях присутствуют также миристиновая и лауриновая кислоты. Тритерпеноиды включают производные лупена, олеанена, гопана и гопена, дитерпеноиды – нафтеновые, нафтенароматические и ароматические углеводороды, образованные в результате преобразования абиетиновой кислоты и ее моноароматического аналога, а также лабдены. Стероиды представлены стеролами, станолами, станонами и стенонами. Низинный торф, отлагавшийся в среде с более высокими значениями pH, характеризуется пониженным содержанием суммы биомаркеров, при этом более высокими отношениями стероидов к тритерпеноидам. Щелочные условия накопления и преобразования ОВ в процессе диагенеза способствуют сохранению в торфе ациклических и циклических кислот, препятствуя их этерификации, а также сохранению стеролов, ограничивая образование из них стенонов и станонов. В кислых условиях в торфе происходит активная этерификация особенно циклических кислот, образование кетопроизводных тритерпеноидов, одновременно кислая среда способствует гидрированию ненасыщенных трициклических структур. С ростом содержания в исходной биомассе растений хвойных пород в торфе резко возрастает содержание сескви- и дитерпеноидов, увеличивается содержание токоферолов, фитола и его производных, а в составе *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов – C_{23} и C_{25} гомологов, снижается относительное содержание высокомолекулярных гомологов пальмитиновой кислоты и ее этилового эфира, исчезают производные холестерина, тритерпеновые и стероидные спирты.

Ключевые слова:

Условия торфонакопления, битуминозные компоненты торфа, *n*-алканы, *n*-алканоны, *n*-альдегиды, жирные кислоты и их эфиры, сескви-, ди и тритерпеноиды, стероиды.

Введение

Исследование состава биомаркеров – органических соединений, присутствующих в современных и ископаемых осадках и сохранивших структурные особенности своих биологических предшественников, позволяет проследить направленность эволюции органического вещества (ОВ) при переходе из био- в геосферу и его последующей трансформации в толще горных пород. Сведения об индивидуальном составе битуминозных компонентов торфа могут помочь в выявлении особенностей диagenетического этапа в изменении ОВ преимущественно наземного генезиса. Это, в свою очередь, будет способствовать разработке новых химических параметров для генетической классификации ископаемого ОВ и уточнению палеогеографических реконструкций по составу биомаркеров, проводимых для диагностики нефтематеринских отложений при поиске месторождений нефти.

Данные об индивидуальном составе отдельных классов биомаркеров в битуминозных компонентах торфа ряда месторождений Китая, Испании, Тибета, приведенные в [1–6], а также Западной Сибири [7–11] продемонстрировали значительные различия в их химическом составе. Было показано, что совокупность таких факторов, как источник ОВ, условия его накопления и степень разложения оказывают существенное влияние на химический состав торфа [7, 12]. Но наложение различных факторов (состав исходной биомассы, условия накопления и степень разложения) не позволило выявить влияние каждого из них на направленность трансформации ОВ в тех или иных обстановках.

В настоящей работе для определения влияния на индивидуальный состав битуминозных компонентов торфа источника ОВ и условий его накопления были исследованы образцы торфа двух низинных болот Томской области, различающихся наземными растительными сообществами и средой отложения торфа при близких значениях степени его разложения.

Материалы и методы исследования

Болото Кирек находится в Обь-Томском междуречье, на надпойменной песчаной террасе р. Обь, занимает юго-восточный берег озера Кирек (56°11' с.ш., 84°23' в.д.). Растительность представлена эвтрофным сосново-кедрово-елово-березовым болотнотравно-вейниково-кочкарноосоковым фитоценозом. Торфяная залежь глубиной 1,65 м низинная лесная, сложена в основном древесным торфом с прослойками древесно-травяного торфа. В древесном торфе основной части залежи преобладают остатки хвойных пород, примесь образуют кочкарные (*Carex cespitosa*, *C. appropinquata*) и корневищные (*C. lasiocarpa*) осоки. Нижние слои залежи образованы остатками березы, осок и вахты, с примесью рогоза, хвоща, гипновых мхов. Торф средней степени разложения (R_{cp} 32 %) и нормальной зольности (A_{cp} 12,7 %). Торфяная залежь сформировалась на слое высокозольного карбона-

тного сапропеля, подтапливалась и периодически затопливалась водами озера. Воды озера слабощелочные (рН 8,9) гидрокарбонатного класса, группы кальция [13]. Торф отлагался в нейтральной (рН 6,3–7,0), богатой карбонатами кальция среде.

Низинный участок болота Темное расположен в Обь-Чулымском междуречье, на надпойменной террасе р. Томь (56°56' с.ш., 84°39' в.д.). Слабопроницаемые суглинки, подстилающие торфяные отложения, являются водоупором для болотных вод, которые являются ультрапресными с рН от 3,5 до 6,7. Современная растительность обследованных окраинных участков болота Темное преимущественно лиственная (березовые и ивовые вейниково-осоковые фитоценозы). Торф на этом участке накапливался в кислой (рН 4,5–5,1) среде. Торфяные залежи низинные лесо-топьяные и лесные, сложены древесно-травяным и древесным торфом средней степени разложения (25–40 %) и повышенной зольности (21–43 %). В поверхностных слоях торфа преобладают древесные остатки березы и ивы, в более глубоких слоях – хвойных пород.

Ботанический состав торфа анализировали микроскопическим методом [14], степень разложения (R) – методом центрифугирования [14], зольность и кислотность определяли по методикам Инсторфа [12], используя для анализа кислотности рН-метр 150МА.

Органические компоненты выделяли из торфа экстракцией 7%-м раствором метанола в хлороформе при 60 °С. Торф предварительно обезвоживали до воздушно-сухого состояния и измельчали. Анализ состава экстрактивных веществ осуществляли методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия). Применяли колонку кварцевую аналитическую капиллярную фирмы «Thermo Scientific» длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой TR-5MS и толщиной пленки 0,25 мкм. Условия хроматографирования: изотермический режим при 80 °С в течение 2 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 4 °С/мин до 300 °С и выдержкой при конечной температуре 30 мин; газ-носитель – гелий. Температура ионизационной камеры 270 °С, температура интерфейса 270 °С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Хроматограммы органических компонентов получали по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Идентификацию индивидуальных соединений проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального Института Стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе. Содержание отдельных структур определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта (дейтероаценафтена $C_{12}D_{10}$) и поправочных коэффициентов, определенных для каждого класса соединений.

Обсуждение результатов

В исследованных образцах торфа идентифицированы представители *n*-алканов, аренов, жирных кислот и их эфиров, *n*-алканолов, *n*-альдегидов, ациклических, а также би-, три-, тетра- и пентациклических изопреноидов и токоферолов (табл. 1).

Таблица 1. Содержание отдельных групп органических соединений в образцах низинного торфа

Table 1. Content of certain groups of organic compounds in fen peats

Болото Bog	Кирек Kirek				Темное Темное		
Индекс образца Sample index	K-25	K-100	K-130	K-150	T-5	T-15	T-25
Глубина, см Depth, cm	25	100	130	150	5	15	25
pH	6,3	6,6	6,4	6,3	5,0	5,1	4,5
Содержание, мкг/г сухого торфа Content, μg of dry peat							
<i>n</i> -Алканы <i>n</i> -alkanes	9,26	3,30	2,10	4,34	12,4	78,7	54,8
Арены Arenes	0,04	0,05	0,02	0,01	0,14	0,14	0,23
Жирные кислоты Fatty acids	1,26	0,25	0,43	0,46	1,65	1,94	6,68
Эфиры жирных кислот Fatty acid ether	0,19	0,06	0,03	0,03	2,06	23,74	11,0
<i>n</i> -Алкан-2-оны <i>n</i> -alkane-2-ones	0,68	0,21	0,29	0,1	1,31	18,6	14,4
<i>n</i> -Альдегиды <i>n</i> -aldehydes	0,58	0,23	0,29	0,63	1,40	5,08	4,37
Ациклические изопреноиды Acyclic isoprenoids	0,85	0,30	0,08	0,15	1,68	2,38	2,6
Сесквитерпеноиды Sesquiterpenoids	3,45	3,70	0,08	0,63	0,83	1,41	3,21
Дитерпеноиды Diterpenoids	20,7	22,4	0,87	0,27	1,84	14,5	15,3
Стероиды Steroids	0,53	0,58	0,45	1,16	3,59	15,6	4,37
Тритерпеноиды Triterpenoids	0,24	0,16	0,12	0,42	1,94	8,90	4,77
Токоферолы Tocopherols	0,09	0,02	0,18	0,45	0,76	5,55	2,59
Сумма Total	37,87	31,26	4,94	8,65	29,6	176,54	124,32

В образцах низинного кислого торфа болота Темное в максимальном количестве присутствуют *n*-алканы (табл. 1). Среди остальных идентифицированных групп органических соединений высокая концентрация эфиров жирных кислот, алканолов и дитерпеноидов, а в приповерхностном слое – стероидов. В образцах торфа болота Кирек *n*-алканы преобладают только в нижней части исследованного разреза, а в торфе, где среди древесных остатков высока доля хвойных, доминируют дитерпеноиды. Это согласуется с общепринятым взглядом на происхождение дитерпеноидов в осадках, которое связывают преимущественно со смолой хвойных растений [15]. Вверх по разрезу наблюдается посте-

пенное увеличение содержания этих соединений. Параллельно возрастает содержание сесквитерпеноидов, характерных для живицы хвойных пород, а также токоферолов и ациклических изопреноидов – фитола и его производных. Сквален, присутствующий в торфе болота Кирек в весьма низкой концентрации (0,02–0,04 мкг/г), распределен по разрезу достаточно равномерно.

В образцах торфа болота Темное содержание ди- и сесквитерпеноидов мало в приповерхностном слое торфа, что находится в соответствии с малой долей хвойных растений, произрастающих в настоящее время на этом участке. Содержание токоферолов, фитола и его производных при приближении к поверхности также снижается, а вот концентрация сквалена постепенно возрастает от 0,1 до 1,3 мкг/г.

Содержание стероидов, присутствующих в большинстве живых организмов, в торфе болота Кирек максимально в нижней части исследованного разреза (1,5 м), в торфе болота Темное зона повышенного содержания стероидов зафиксирована на глубине 0,15 м. При этом величина отношения суммы стероидов к тритерпеноидам, используемая как один из параметров генетической типизации ископаемого ОБ, в щелочной обстановке болота Кирек выше, чем в кислой среде болота Темное.

Наряду с отмеченными особенностями, в целом кислый торф болота Темное, за исключением приповерхностного слоя, характеризуется повышенным содержанием суммы всех идентифицированных соединений по сравнению с торфом болота Кирек.

Параметры состава *n*-алканов широко используют для реконструкции влажности палеоклимата [16–18]. Состав *n*-алканов фитопланктона, водорослей и цианобактерий характеризуется преобладанием в смеси соединений с низкими молекулярными массами (C_{21}), с максимумом у C_{17} для водорослей и C_{19} для цианобактерий [19, 20]. В макрофитах максимально содержание C_{21} , C_{23} и C_{25} [21–23]. Преобладающими в земных сосудистых растениях являются высокомолекулярные *n*-алканы (C_{25}) с максимальным содержанием, как правило, C_{27} и C_{29} [20], в травах доминирует C_{31} [20, 24].

Отражением вклада водных макрофитов и наземных растений является индекс Paq [16], рассчитываемый как отношение концентраций $(C_{23}+C_{25})/(C_{23}+C_{25}+C_{29}+C_{31})$, а также TAR – отношение наземных и водорослевого источников $(C_{31}+C_{29}+C_{27})/(C_{15}+C_{17}+C_{19})$ [25]. Относительное процентное содержание C_{27} , C_{29} и C_{31} *n*-алканов для определения источника ОБ предложено в [6].

Основную массу *n*-алканов всех исследованных образцов торфа составляют нечетные гомологи C_{23} – C_{29} , (рис. 1, а). Нижняя часть залежи болота Кирек отличается от остальных очень низким содержанием в торфе гомологов C_{13} – C_{22} , а торф болота Темное – повышенной концентрацией C_{21} , C_{25} , C_{29} и C_{31} *n*-алканов.

Коэффициенты, рассчитанные по составу *n*-алканов и отражающие вклад отдельных видов торфообразующих растений, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры состава *n*-алканов образцов торфа болот Кирек и Темное

Table 2. Parameters of *n*-alkane composition in peat samples of the bogs Kirek and Temnoe

Болото Bog	Кирек Kirek				Темное Temnoe		
Индекс образца Sample index	K-25	K-100	K-130	K-150	T-5	T-15	T-25
Paq	0,84	0,83	0,62	0,88	0,50	0,56	0,67
TAR	8,1	5,8	28,5	77,8	24,2	49,8	11,6
C ₂₇ , % отн.	81	78	69	92	58	54	59
C ₂₉ , % отн.	12	12	17	2	31	32	28
C ₃₁ , % отн.	8	10	13	6	11	14	13

Полученные величины коэффициентов показывают, что вклад макрофитов (Paq) в формирование торфа повышен на болоте Кирек, фитопланктона и цианобактерий по отношению к наземной растительности (обратная величина TAR) – в верхней части залежи этого болота. Относительное содержание фитопланктона среди растений-торфообразователей ниже на глубине >1,2 м и в торфе болота Темное. Вклад травянистой растительности (C₃₁) повышен в торфе болота Темное и в средней части торфяного разреза болота Кирек.

Близкое распределение к *n*-алканам имеют *n*-алкан-2-оны (рис. 1, б), характеризующие, как и *n*-алканы, вклад в осадок наземных мхов и трав, но образующиеся также и в результате микробного окисления ОВ [26]. В торфе болота Темное в ряду гомологов C₁₉–C₃₃ преобладают нечетные гомологи C₂₅–C₂₉, причем, как и для *n*-алканов максимум приходится на C₂₇ для образцов Т-5 и Т-15 и C₂₅ – для образца Т-25. В торфе нижней части разреза болота Кирек среди *n*-алкан-2-онов преобладают соединения C₂₇ и C₂₉, в то время как в верхней части разреза их содержание сопоставимо с гомологами C₂₃ и C₂₅.

Среди **жирных кислот** в торфе доминирует пальмитиновая кислота (C₁₆), в значительных концентрациях присутствуют также миристиновая (C₁₄) и лауриновая (C₁₂) кислоты (рис. 2, а). Исключение составляет торф нижней части разреза болота Кирек, где содержание высокомолекулярных кислот – эйкозановой (C₂₀), докозановой (C₂₂) и тетракозановой (C₂₄) – значительно выше и сопоставимо с пальмитиновой кислотой.

Среди метиловых и этиловых **эфиров жирных кислот** в торфе верхней части разреза болота Кирек и приповерхностном образце болота Темное преобладают метиловые (C₁₇) и этиловые (C₁₈) эфиры (рис. 2, б) пальмитиновой кислоты. В остальных образцах в значительных концентрациях присутствуют также эфиры высших кислот – гекса-, тетра- и докозановых (рис. 2, б), обнаруживаемых в смолах и восках древесных растений [27]. Гекса-

дециловые эфиры ряда C₂₃–C₃₄ с преобладанием гексадецилового эфира тетрадекановой кислоты в максимальном количестве обнаружены в образце торфа Т-15. В отличие от болота Темное в образцах торфа болота Кирек гексадециловые эфиры кислот отсутствуют, что может быть вызвано их щелочным гидролизом в богатой карбонатами среде.

Альдегиды состава C₂₀–C₃₀ с преобладанием четных гомологов C₂₄–C₂₈ обнаружены в образцах торфа болота Темное и нижней части разреза болота Кирек. В верхней части разреза низинного торфа болота Кирек ряд *n*-альдегидов шире и включает соединения C₁₆–C₃₀.

Среди **сесквитерпеноидов** в торфе идентифицированы бициклические частично ненасыщенные структуры, среди которых в большинстве доминирует δ -кадинен, нафтенароматические соединения, представленные каламененом, α - и β -калакоренами, а также биароматический кадален. Все эти сесквитерпеноиды присутствуют в широком круге растений, в большинстве хвойных пород. В приповерхностном слое торфа болота Темное в смеси сесквитерпеноидов при их общем невысоком содержании доминируют чамигрен и купарен, характерные для смолы кедра.

Дитерпеноиды в исследованных образцах торфа представлены трициклическими структурами – продуктами преобразования абиетиновой кислоты, входящей в состав смолы хвойных растений, ее моноароматического аналога, встречающегося в сосновой коре, и лабденами, присутствующими в травянистых растениях и кустарничках. Они включают нафтеновые, нафтенароматические и ароматические углеводороды, образованные в результате декарбоксилирования, в части гидрирования и деметилирования, в части дегидрирования исходной кислоты. Эти углеводороды зафиксированы во всех исследованных образцах торфа. Обнаружены, кроме того, моноароматическая дитерпеновая кислота и ее этерифицированные производные. Моноароматическая кислота присутствует только в нижней части разреза торфяной залежи болота Кирек, а ее эфиры – во всех образцах торфа (табл. 3).

В максимальном количестве во всех образцах торфа присутствует насыщенный углеводород – 18-норабитан. Его относительное содержание в смеси дитерпеноидов возрастает вверх по разрезу залежи торфа болота Кирек и снижается при приближении к поверхности в торфе болота Темное. Такое изменение в содержании 18-норабитана – продукта восстановления исходных биологических молекул – указывает на снижение Eh среды по мере отложения торфа в болоте Кирек и увеличение этого показателя в приповерхностной зоне залежи болота Темное. С этим согласуется обратная тенденция изменения содержания в торфе моно-, би- и триароматических дитерпеновых углеводородов – продуктов дегидрирования исходных биомолекул. В целом же для кислого торфа болота Темное характерно более высокое относительное

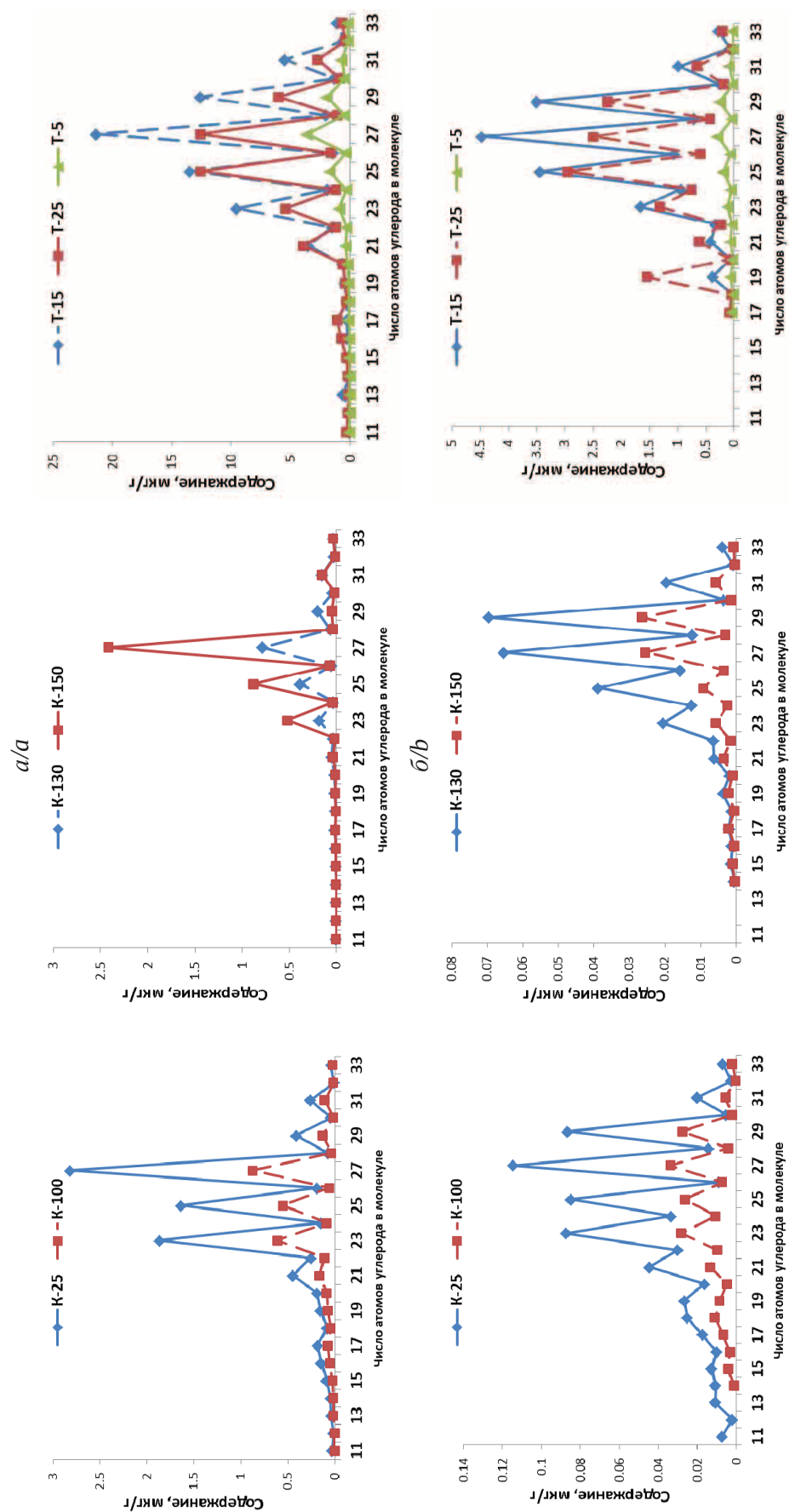


Рис. 1. Распределение *n*-алканов (а) и *n*-алкан-2-онов (б) в низинном торфе болот Кирек (К) и Темное (Т)
 Fig. 1. Distribution of *n*-alkanes (a) and *n*-alkane-2-ones (b) in fen peat of the bogs Kirek (K) and Temnoe (T)

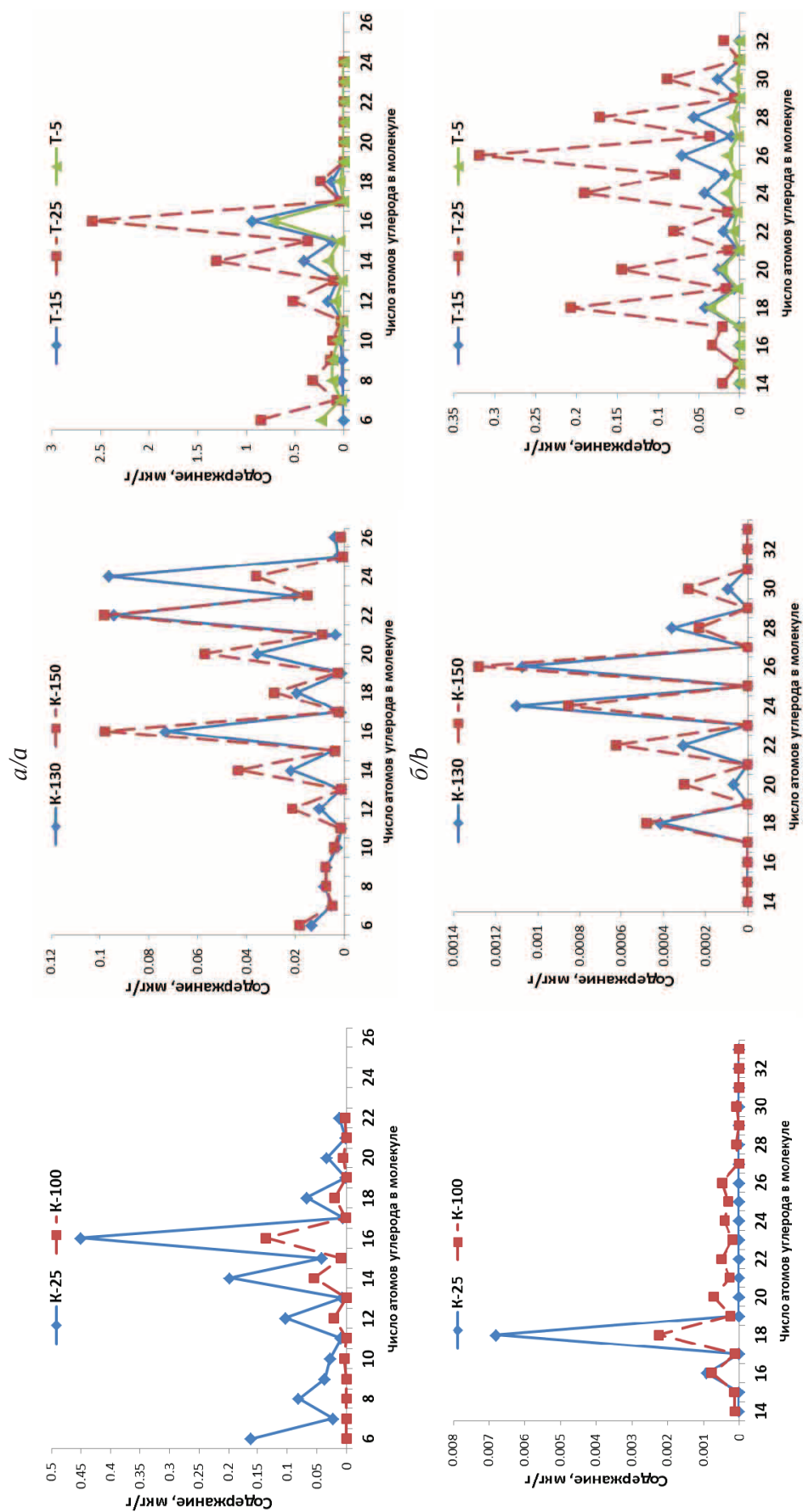


Рис. 2. Распределение жирных кислот (А) и их этиловых эфиров (Б) в торфе низинных болот Кирек (К) и Темное (Т)

Fig. 2. Distribution of fatty acids (a) and their ethyl ethers (b) in peat of fen bogs Kirek (K) and Темное (T)

содержание среди структурных аналогов соединений с меньшей степенью ненасыщенности.

Таблица 3. Относительное содержание отдельных соединений в составе дитерпеноидов торфа

Table 3. Relative content of certain compounds in peat diterpenoid composition

Болото Bog	Кирек Kirek				Темное Темное		
Индекс образца Sample index	K-25	K-100	K-130	K-150	T-5	T-15	T-25
Содержание, % отн. Content, % rel.							
18-Норабиетан 18-Norabientane	91,8	92,1	88,1	32,3	89,8	91,1	94,3
18-Норабиета- 8,11,13-триен 18-Norabieta- 8,11,13-triene	5,98	6,13	5,69	9,51	0,83	2,32	2,13
Абиета-8,11,13-триен Abieta-8,11,13-triene	0,34	0,31	0,42	1,47	0,77	3,72	0,57
10,18-Биснорабиета- 5,7,9(10),11,13-пентаен 10,18-Bisnorabieta- 5,7,9(10),11,13-pentaen	0,92	0,78	2,07	16,93	0,38	1,80	1,13
Ретен Retene	0,67	0,53	1,97	14,91	6,58	0,42	1,47
Метил 6,8,11,13-аби- етатетраен-18-ат Methyl 6,8,11,13-abie- tatetraen-18-at	0,02	0,03	0,10	0,10	0,12	0,17	0,08
Метил 8,11,13-аби- етатриен-18-ат Methyl 8,11,13-abieta- tetraen-18-at	0,05	0,05	0,13	0,29	1,53	0,50	0,28
Абиета-8,11,13-три- ен-18-ая кислота Abieta-8,11,13-trien- 18-oic acid	0	0	0,61	24,5	0	0	0
8,13-Эпокси-лабд-14- ен (13S) 8,13-Epoxy-labd-14- ene (13S)	0	0	0,001	0,002	0,01	0,08	0,09
8,13-Эпокси-лабд-14- ен (13R) 8,13-Epoxy-labd-14- ene (13R)	0	0	0,001	0,001	0,04	0,06	0,06

Лабдены отсутствуют в верхней части торфяного разреза болота Кирек, в нижней части они содержатся в следовых количествах. В кислом торфе болота Темное концентрация лабденов выше и нарастает вниз при удалении от поверхности.

Моноароматическая дитерпеновая кислота присутствует только в торфе нижней части разреза болота Кирек и является на глубине 1,5 м вторым по концентрации представителем дитерпеноидов. Отсутствие этой кислоты в торфе болота Темное является следствием ее быстрой этерификации, протекающей в кислой среде. Малое количество свободных протонов в водах нижней части залежи болота Кирек способствовало сохранению дитерпеновой кислоты и препятствовало ее этерификации.

По мере накопления торфа и удаления от карбонатного дна водоема количество свободных протонов возрастало, в результате на глубине 1,3 м содержание дитерпеновой кислоты резко снизилось, а в вышележащем торфе она отсутствует. О правомочности таких суждений свидетельствует соотношение алифатических кислот и их эфиров (табл. 1) в разрезах исследованных торфяных залежей.

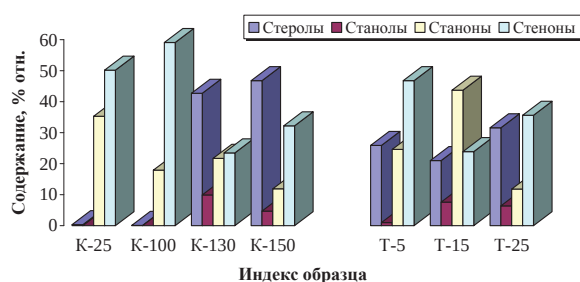
Стероиды широко распространены в биосфере. Преимущественно они представлены производными холестерина (C_{27}), кампе- и криностеролов (C_{28}), сито- и стигмастеролов (C_{29}), ланостерола и циклоартенола (C_{30}). Наиболее широкий спектр стероидов, включающий производные всех групп, присутствует в водорослях [28, 29]. В наземных растениях резко преобладают производные сито- и стигмастеролов, а соединения группы холестерина часто отсутствуют. Среди бактерий лишь немногие виды продуцируют стеролы и в невысокой концентрации [30]. До сих пор подвергается сомнению наличие в микроорганизмах основных (C_{27} – C_{29}) групп стеролов, но производные ланостерола (4-метил- и 4,4-диметилстеролы) обнаружены в метанотрофных бактериях [31].

В составе ОВ всех исследованных образцов торфа преобладают стероиды C_{29} (табл. 4). Холестерол и его производные (C_{27}) присутствуют в торфе болота Темное. В разрезе торфа болота Кирек они обнаружены только в нижней части. Наличие в торфе стероидов этой группы может быть следствием участия в составе растений-торфообразователей микроводорослей, в частности *Botryococcus braunii*. Эти водоросли характеризуются преобладанием среди *n*-алканов высокомолекулярных гомологов и содержат в своем составе C_{27} , C_{28} , C_{29} стеролы [32]. А присутствие в торфе на глубине 1,5 м 4-метилхолестан-3-ола свидетельствует об участии в его образовании пресноводных динофлагеллят [33]. Наличие других 4-метилстеролов указывает на развитие в нижней части разреза торфа болота Кирек и приповерхностной зоне торфа болота Темное метанотрофных бактерий [31]. Содержание стеролов, преимущественно ситостерола, в смеси стероидов максимально в нижней части разреза торфа болота Кирек. Их производные в исследованном торфе представлены углеводородом стигмаст-3,5-диеном, насыщенными структурами – станолами и станолами и ненасыщенными стенонами.

Относительное количество ненасыщенного углеводорода стигмаст-3,5-диена среди стероидов возрастает вверх по разрезу торфяной залежи болота Кирек и снижается в торфе залежи болота Темное. Следует отметить существенные различия в содержании отдельных групп стероидов в торфе нижней и верхней частей разреза болота Кирек: наблюдается резкое снижение в верхней части разреза относительного содержания стеролов и станолов на фоне общей низкой концентрации стероидов (табл. 1) и возрастание – станолов и стенонов (рис. 3).

Таблица 4. Содержание отдельных представителей стероидов в образцах торфа, % отн.**Table 4.** Content of certain steroid representatives in peat samples, % rel.

Индекс образца/Sample index	K-25	K-100	K-130	K-150	T-5	T-15	T-25
Стероиды C ₂₇ /Steroids C ₂₇							
Холестерол/Cholesterol	0	0	0	1,06	2,27	1,09	0
5 α -Холестан-3-ол/5 α -Cholestan-3-ol	0	0	0	1,54	0	0,79	1,48
5 β -Холестан-3-он/5 β -Cholestane-3-one	0	0	0	0,25	0	1,26	0
5 α -Холестан-3-он/5 α -Cholestane-3-one	0	0	0	0,39	0,24	1,90	1,13
Холест-4-ен-3-он/Cholest-4-ene-3-one	0	0	0	0,28	0	0	0
Холест-3,5-диен-7-он/Cholest-3,5-diene-7-one	0	0	0	0	0	0	0,50
Стероиды C ₂₈ /Steroids C ₂₈							
Криностерол/Crinosterol	0	0	0	0,87	0	0,10	0
Кампестерол/Campesterol	0	0	0	1,55	2,80	2,87	0
Эргостан-3-ол/Ergostan-3-ol	0	0	0	0,19	0	1,14	0,90
5 β -Эргостан-3-он/5 β -Ergostan-3-one	1,60	1,97	0,40	0,18	0	0,65	1,54
5 α -Эргостан-3-он/5 α -Ergostan-3-one	2,05	2,67	0,38	0	1,22	3,38	1,50
Эргост-4-ен-3-он/Ergost-4-ene-3-one	1,52	1,56	0,16	0	2,00	1,24	13,11
Эргост-3,5-диен-7-он/Ergost-3,5-diene-7-one	1,23	0	0	0	0,13	0,58	7,48
Эргост-4-ен-3,6-дион/Ergost-4-ene-3,6-dione	0	0	2,10	0	0	0	0
Стероиды C ₂₉ /Steroids C ₂₉							
Стигмаст-3,5-диен/Stigmast-3,5-diene	13,84	22,88	2,14	4,45	1,67	3,85	14,56
Стигмастерол/Stigmastrol	0	0	0,45	0,28	1,08	0,23	1,32
Ситостерол/Sitosterol	0,3	0,1	42,27	43,01	19,79	16,71	30,32
Стигмастан-3-ол/Stigmastan-3-ol	0	0	9,94	2,98	0,98	5,62	4,01
5 β -Стигмастан-3-он/5 β -Stigmastan-3-one	12,76	3,38	14,43	1,36	1,13	8,32	6,31
5 α -Стигмастан-3-он/5 α -Stigmastan-3-one	18,92	9,90	6,51	9,72	22,05	28,20	1,33
Стигмаст-4,6-диен-3-он/Stigmast-4,6-diene-3-one	0	0	0	0	1,50	0,87	3,71
Стигмаст-4-ен-3-он/Stigmast-4-ene-3-one	31,12	31,50	13,31	19,26	30,12	12,71	1,47
Стигмаст-3,5-диен-7-он/Stigmast-3,5-diene-7-one	16,66	26,20	7,92	0	5,77	7,01	2,05
Стероиды C ₃₀ , C ₃₁ /Steroids C ₃₀ , C ₃₁							
4-Метилхолестан-3-ол/4-Methylcholestan-3-ol	0	0	0	0,39	0	0	0
4-Метилстигмаст-7,24(28)-диен-3-ол/4-Methylstigmast-7,24(28)-diene-3-ol	0	0	0	3,31	2,60	0	0
4-Метилстигмаст-7,24(28)-диен-3-он/4-Methylstigmast-7,24(28)-diene-3-one	0	0	0	3,49	2,09	0	0
Ланост-8,24-диен-3-ол, ацетат/Lanost-8,24-diene-3-ol, acetate	0	0	0	0	0	1,47	0
Циклоартенол/Cycloartenol	0	0	0	2,67	0	0	0
24-Метилциклоартан-3-он/24-Methylcycloartane-3-one	0	0	0	2,75	2,55	0	7,27
Стероиды C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ (% отн.)/Steroids C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ (% rel.)	0:6:94	0:6:94	0:3:97	4:3:93	3:7:91	5:10:85	3:26:70

**Рис. 3.** Относительное содержание групп стероидов в образцах торфа**Fig. 3.** Relative content of steroid groups in peat samples

Высокое относительное содержание стеролов в нижней части разреза, где они доминируют в составе стероидов, может быть обусловлено их хорошей сохранностью в нейтральных, а возможно и щелочных условиях отложения торфа, поскольку образование из стеролов станонов, станонов и стигмаст-3,5-диена происходит преимущественно в кислой среде [34, 35]. Очень низкое содержание сте-

ролов в торфе верхней части залежи связано, видимо, со спецификой состава исходных растений, которые зачастую сами по себе содержат насыщенные производные стерола [36]. С другой стороны, к исчезновению стеролов и образованию станонов и станонов – основных представителей стероидов в торфе верхней части залежи болота Кирек, могло привести активное окисление ОВ с образованием стигмаст-4-ен-3-она и его преобразование в станоны путем гидрирования [37]. В кислом торфе болота Темное среди стероидов также преобладают станоны и стеноны.

Содержание **тритерпеноидов** в торфе болота Кирек в 2,2–3,7 раза ниже, чем стероидов (табл. 1). В кислом торфе болота Темное отношение содержания стероидов к тритерпеноидам ниже и варьирует от 0,9 до 1,9.

Тритерпеноиды в исследованных образцах торфа представлены тремя группами пентациклических структур. Это структурные аналоги гопана, олеанана и лупана с различными боковыми заме-

стителями. Среди гопаноидов идентифицированы насыщенные C_{27} , C_{29} , C_{30} и C_{31} углеводороды, C_{30} углеводороды с одной ненасыщенной связью в различных положениях, а также C_{30} соединения, в которых одним из заместителей являются кето- и спиртовая группы. Структурные аналоги олеанана и лупана включают C_{30} кетоны и спирты с одной-двумя ненасыщенными связями в молекулах. Группа лупана, кроме того, содержит C_{30} углеводороды с одной и двумя двойными связями. В целом содержание структур, содержащих двойные связи, существенно выше, чем насыщенных, вклад которых в состав тритерпеноидов растет вверх по разрезу залежи торфа болота Кирек и снижается в приповерхностном слое залежи болота Темное (табл. 5). Это указывает на снижение окислительно-восстановительного потенциала в процессе отложения торфа в болоте Кирек и его увеличение при накоплении приповерхностного слоя торфа в болоте Темное.

Таблица 5. Состав тритерпеноидов низинного торфа болот Кирек и Темное

Table 5. Triterpenoid structure in fen peat of the bogs Kirek and Temnoe

Индекс образца Sample index	K-25	K-100	K-130	K-150	T-5	T-15	T-25
Относительное содержание, % Relative content, %							
Ненасыщенные структуры Unsaturated structures	75,4	75,5	83,9	98,6	96,6	74,7	79,2
Насыщенные структуры Saturated structures	24,6	24,5	16,1	1,4	3,4	25,3	20,8
Углеводороды Hydrocarbons	64,0	62,8	54,8	19,5	13,0	26,6	34,4
Кетоны Ketones	36,0	37,2	24,3	29,8	56,0	51,1	36,3
Спирты Alcohols	0	0	20,8	50,6	31,1	22,3	29,4

Гопаноиды, которые выполняют аналогичные стероидам функции в бактериях [38], преобладают среди тритерпеноидов в торфе болота Кирек на глубине 0,25 и 1,3 м. На глубине 1 м их содержание сопоставимо с лупенами, а в нижней точке разреза лупены с преобладанием лупенола являются основными представителями тритерпеноидов (рис. 4).

Вклад в состав тритерпеноидов олеаненов, характерных для покрытосеменных растений, максимален в торфе болота Темное с глубины 0,15 м, на глубине 0,25 м гопаноиды, олеанены и лупены присутствуют в близких концентрациях, а в приповерхностном слое доминируют лупены с преобладанием среди них лупенона. Содержание тритерпеновых углеводородов, которыми представлена основная масса гопаноидов и частично лупенов, снижается в торфе болота Темное при приближении к поверхности, а в торфе болота Кирек вниз по разрезу. Максимальное содержание кетонов в составе тритерпеноидов характерно для кислого тор-

фа болота Темное, а спиртов – в нижней части торфяного разреза болота Кирек. При этом, как и в случае стероидов, в верхней части залежи спиртовые производные отсутствуют.

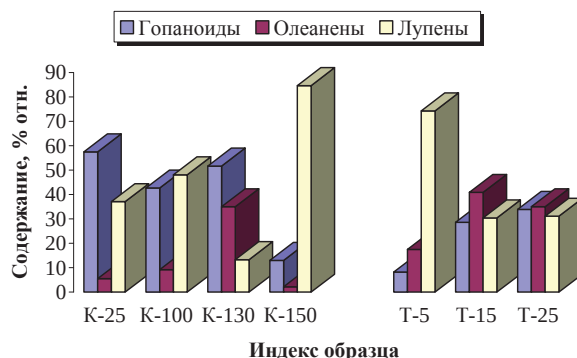


Рис. 4. Распределение структурных групп тритерпеноидов в образцах торфа

Fig. 4. Distribution of triterpenoid structural groups in peat samples

Заключение

Исследование состава ОВ образцов торфа, характеризующихся близкой степенью разложения, но сформированных в болотах, различающихся наземными растительными сообществами и средней отложения торфа, показало:

- с ростом содержания в исходной биомассе растений хвойных пород в торфе резко возрастает содержание сескви- и дитерпеноидов, увеличивается содержание токоферолов, фитола и его производных, а в составе n -алканов и n -алкан-2-онов – C_{23} и C_{25} гомологов, снижается относительное содержание высокомолекулярных гомологов пальмитиновой кислоты и ее этилового эфира, исчезают производные холестерина, тритерпеновые и стероидные спирты;
- состав n -алканов указывает на участие в составе исходной биомассы исследованных образцов торфа макрофитов и фитопланктона, повышенное в карбонатном болоте;
- pH среды в диагенезе оказывает влияние на величину отношения суммы стероидов к сумме тритерпеноидов – в щелочной обстановке она выше, чем в кислой;
- щелочные условия накопления и преобразования ОВ в процессе диагенеза обуславливают пониженное суммарное содержание в торфе исследованных классов органических соединений, но способствуют сохранению в торфе ациклических и циклических кислот, препятствуя их этерификации, а также стеролов, ограничивая образование из них стенонов и станонов;
- в кислых условиях в торфе происходит активная этерификация особенно циклических кислот, образование кетопроизводных тритерпеноидов, одновременно, кислая среда способствует гидрированию ненасыщенных трициклических структур, в то же время – сохранению или образованию в торфе сквалена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Relationship between the vegetation and the biomarkers and palynological assemblages in asturian mires (N Spain) / A.G. Borrego, V. Lopez-Dias, J. Urbanczyk, et al. // Book of Abstracts 26th International Meeting on Organic Geochemistry. – Costa Adeje, Tenerife, Spain, 2013. – V. 1. – P. 318–319.
- Biomarker evidence for climate impacts on microbial processes in Tibetan plateau peats / Y. Zheng, P. Cheng, Q. Li, et al. // Book of Abstracts 26th International Meeting on Organic Geochemistry. – Costa Adeje, Tenerife, Spain, 2013. – V. 1. – P. 302–303.
- Different source of *n*-alkanes and *n*-alkan-2-ones in a 6000 cal. yr BP *Sphagnum*-rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain) / V. López-Dias, C.G. Blanco, A. Bechtel, W. Püttmann, A.G. Borrego // Organic geochemistry. – 2013. – V. 57. – P. 7–10.
- A climatic chamber experiment to test the short term effect of increasing temperature on branched GDGT distribution in *Sphagnum* peat / A. Huguet, A.-J. Francez, M.D. Jusselme, C. Fosse, S. Derenne // Organic geochemistry. – 2014. – V. 73. – P. 109–112.
- Cryptic abundance of long-chain *iso* and *anteiso* alkanes in the Dajiuhu peat deposit, central China / X. Huang, P.A. Meyers, J. Xue, X. Wang, L. Zheng // Organic Geochemistry. – 2014. – V. 66. – P. 137–139.
- A 220 ka palaeoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis / J.E. Ortiz, L. Moreno, T. Torres, et al. // Organic Geochemistry. – 2013. – V. 55. – P. 85–97.
- Состав углеводородов органического вещества торфов юга Западной Сибири О.В. Серебренникова, Ю.И. Прейс, П.Б. Кадычагов, Е.В. Гулая // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 40–50.
- Коржов Ю.В., Коронатов Н.Г. Состав гексан-хлороформного экстракта верховых торфов южной тайги Западной Сибири // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 213–220.
- Influence of temperature on methane cycling and methanotroph-related biomarkers in peat moss / J. van Winden, G. Reichart, H. Talbot, N. McNamara, A. Benthien, J.S. Damsté // Book of abstracts 25th International Meeting on Organic Geochemistry. – Interlaken, Switzerland, 2011. – P. 88.
- Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И. Особенности состава липидов верховых и низинных торфов юга Томской области // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 77–82.
- Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Прейс Ю.И. Кислородсодержащие органические соединения битуминозных компонентов верховых торфов юга Западной Сибири // Химия твердого топлива. – 2014. – № 2. – С. 12–18. DOI: 10.7868/S0023117714020121.
- Лештван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск: Наука и техника, 1975. – 318 с.
- К вопросу определения современных биогеохимических параметров фонового состояния водоемов западной Сибири / Г.А. Леонова, В.А. Бобров, А.В. Торопов, Ю.И. Маликов // Актуальные проблемы геохимической экологии: Матер. V Междунар. биогеохимической школы. – Семипалатинск: Семипалатинский гос. пед. ин-т, 2005. – С. 456–458.
- Торфяные месторождения и их разведка / С.Н. Тюремнов, И.Ф. Ларгин, С.Ф. Ефимова, Е.И. Скобеева. – М.: Недра, 1977. – 264 с.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – V. 1. – 492 p.
- An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes / K.J. Ficken, B. Li, D.L. Swain, G. Eglinton // Organic Geochemistry. – 2000. – V. 31. – P. 745–749.
- Paleohydrologic reconstruction based on *n*-alkane distributions in ombrotrophic peat / J.E. Nichols, R.K. Booth, S.T. Jackson, E.G. Pendall, Y. Huang // Organic Geochemistry. – 2006. – V. 37. – P. 1505–1513.
- Paleohydrological changes on the *n*-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the Eastern European Russian Arctic / R. Andersson, P. Meyers, P. Kuhry, M. Märth, Y. Zebühr, P. Crill // Book of abstracts 25th International Meeting on Organic Geochemistry. – Interlaken, Switzerland, 2011. – P. 32.
- Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae / E. Gelpi, H. Schneidera, J. Manna, J. Orya // Phytochemistry. – 1970. – № 9. – P. 603–612.
- Cranwell P.A., Eglinton G., Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II // Organic Geochemistry. – 1987. – V. 11. – P. 513–527.
- Cranwell P.A. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake // Organic Geochemistry. – 1984. – V. 7. – P. 25–37.
- Ogura K., Machilara T., Takada H. Diagenesis of biomarkers in Biwa lake sediments over 1 million years // Organic Geochemistry. – 1990. – V. 16. – P. 805–813.
- Lipids components of the Mediterranean seagrass *Posidonia Oceanica* / A.C. Viso, D. Pesando, P. Bernard, J.C. Marty // Phytochemistry. – 1993. – № 34. – P. 381–387.
- Ficken K.J., Barber K.E., Eglinton G. Lipid biomarker, $\delta^{13}\text{C}$ and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia // Organic Geochemistry. – 1998. – V. 28. – P. 217–237.
- Silliman J.E., Meyers P.A., Bourbonniere R.A. Record of post-glacial organic matter delivery and burial in sediment of Lake Ontario // Organic Geochemistry. – 1996. – V. 24. – P. 463–472.
- Cranwell P. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particles // Progress in Lipid Research. – 1982. – V. 21. – P. 271–308.
- Шиков А.Н., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты: технология, стандартизация, свойства. – М.: ИД «Русский врач», 2004. – 264 с.
- Volkman J.K. A Review of Sterol Markers for Marine and Terrigenous Organic Matter // Organic Geochemistry. – 1986. – V. 9. – P. 83–99.
- Sterols in red and green algae: quantification, phylogeny, and relevance for the interpretation of geologic steranes / R.B. Kodner, A. Pearson, R.E. Summons, A.H. Knoll // Geobiology. – 2008. – № 6. – P. 411–420.
- Volkman J.K. Sterols in microorganisms // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2003. – № 60. – P. 495–506.
- Sterols in a psychrophilic methanotroph, *Methylosphaera hansonii* / Schouten S., Bowman J.P., Rijpstra W.I.C., Sinnighe Damsté J.S. // FEMS Microbiol. Lett. – 2000. – № 186. – P. 193–195.
- Structure and chemistry of a new chemical race of *Botryococcus braunii* (Chlorophyceae) that produces lycopadiene, a tetraterpenoid hydrocarbon / P. Metzger, B. Allard, E. Casadevall, C. Berkalo, A. Coute // Journal of Phycology. – 1990. – № 26. – P. 258–266.
- Lipids of Four species of Fresh-Water Dinoflagellates / N. Robinson, P.A. Cranwell, G. Eglinton, G.H.M. Jaworski // Phytochemistry. – 1987. – № 26. – P. 411–421.
- Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids / A.S. MacKenzie, S.C. Brassell, G. Eglinton, J.R. Maxwell // Science of the Total Environment. – 1982. – № 217. – P. 491–504.
- Peakman T.M., Ellis K., Maxwell J.R. Acid-catalysed rearrangements of steroid alkenes. P. 2. A reinvestigation of the backbone rearrangement of cholest-5-ene // Journal of the Chemical Society Perkin Transactions. – 1988. – № 1. – P. 1071–1075.
- Physiology and biochemistry of sterols / Eds. G.W. Patterson, W.D. Nes. – Illinois: American Oil Chemists Society Champaign, 1991. – 380 p.
- Biomarker Evidence for a Major Preservation Pathway of Sedimentary Organic Carbon / Y. Hebling, P. Schaeffer, A. Behrens, P. Adam, G. Schmitt, P. Schneckenburger, S.M. Bernasconi, P. Albrecht // Science. – 2006. – V. 312. – № 5780. – P. 1627–1631.
- Kannenbergh E.L., Poralla K. Hopanoid biosynthesis and function in bacteria // Naturwissenschaften. – 1999. – № 86. – P. 168–176.

Поступила 25.06.2014 г.

UDC 553.971: 547.9

INFLUENCE OF SOURCE AND CONDITIONS OF PEAT ACCUMULATION ON COMPOSITION OF PEAT BITUMEN FROM TWO FEN MIRES OF WESTERN SIBERIA

Olga V. Serebrennikova,

Dr. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia; Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: ovs49@yahoo.com

Eugenia B. Strelnikova,

Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: seb@ipc.tsc.ru

Yulia I. Preis,

Cand. Sc., Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 10/3, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: preisui@rambler.ru

Maria A. Duchko,

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: maria.duchko@gmail.com

The relevance of the work is determined by the necessity to obtain data on the organic matter composition of different kinds of peat, on its transformation ways during diagenesis in connection with the possible use of peat as an alternative hydrocarbon source and as a potential precursor of coal and oil in the field of geological research.

The main aim of the study is to characterize the features of bitumen compounds composition of peat samples formed in the swamps of different terrestrial plant communities and the peat deposit environment.

Methods: chromatography-mass spectrometry.

Results: The authors have determined the differences and similarities in the extracts organic compounds composition of fen woody peat, which has been accumulated in acidic (swamp Temnoye) and alkaline (swamp Kirek) conditions. The homologues C_{23} , C_{25} , C_{27} and C_{29} dominate among *n*-alkanes in all the samples with maximum on C_{27} . The close composition is fixed for *n*-alkane-2-ones. Palmitic acid dominates among fatty acids, myristic and lauric acids are also presented in high concentrations. The derivatives of lupene, oleanene, hopane and hopene, among diterpenoids – naphthenic, naphthenoaromatic and aromatic hydrocarbons, formed as a result of abietic acid and its monoaromatic analogue conversion, and also labdenes were detected among triterpenoids. Steroids are presented by sterols, stanols, stanones and stenones. Fen peat deposited in a medium with higher pH values is characterized by reduced biomarkers content with a higher ratio of steroids to triterpenoids. Alkaline conditions of organic matter accumulation and transformation through diagenesis contribute to the conservation of peat acyclic and cyclic acids, preventing their esterification. Such conditions also promote sterols preservation, limiting their transformation into stenones and stanones. Acidic conditions contribute active esterification especially of cyclic acids and the formation of triterpenoids keto-derivatives. It promotes as well the hydrogenation of unsaturated tricyclic structures. With increasing conifer content in the original plant biomass the content of sesqui- and diterpenoids sharply rises, the concentrations of tocopherols, phytol and its derivatives, C_{23} and C_{25} homologues of *n*-alkanes and *n*-alkane-2-ones increases, the relative content of palmitic acid and its ethyl ester high molecular homologues decreases, cholesterol derivatives, triterpene and steroid alcohols fully disappear.

Key words:

Peat accumulation conditions, bitumen compounds in peat, *n*-alkanes, *n*-alkanones, *n*-aldehydes, fatty acids and their esters, sesqui-, di- and triterpenoids, steroids.

REFERENCES

1. Borrego A.G., Lopez-Dias V., Urbanczyk J. Relationship between the vegetation and the biomarkers and palynological assemblages in asturian mires (N Spain). *Book of Abstracts 26th International Meeting on Organic Geochemistry*. Costa Adeje, Tenerife, Spain, 2013, vol. 1, pp. 318–319.
2. Zheng Y., Cheng P., Li Q. Biomarker evidence for climate impacts on microbial processes in Tibetan plateau peats. *Book of Abstracts 26th International Meeting on Organic Geochemistry*. Costa Adeje, Tenerife, Spain, 2013, vol. 1, pp. 302–303.
3. López-Días V., Blanco C.G., Bechtel A., Püttmann W., Borrego A.G. Different source of *n*-alkanes and *n*-alkane-2-ones in a 6000 cal. yr BP *Sphagnum*-rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain). *Organic geochemistry*, 2013, vol. 57, pp. 7–10.
4. Huguet A., Francez A.-J., Jusselme M.D., Fosse C., Derenne S. A climatic chamber experiment to test the short term effect of increasing temperature on branched GDGT distribution in *Sphagnum* peat. *Organic geochemistry*, 2014, vol. 73, pp. 109–112.
5. Huang X., Meyers P.A., Xue J., Wang X., Zheng L. Cryptic abundance of long-chain *iso* and *anteiso* alkanes in the Dajiuhu peat de-

- posit, central China. *Organic Geochemistry*, 2014, vol. 66, pp. 137–139.
6. Ortiz J.E., Moreno L., Torres T. A 220 ka palaeoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis. *Organic Geochemistry*, 2013, vol. 55, pp. 85–97.
 7. Serebrennikova O.V., Preys Yu.I., Kadychagov P.B., Gulaya E.V. Sostav uglevodorodov organicheskogo veshchestva torfov yuga Zapadnoy Sibiri [Hydrocarbon structure of organic substance inn peats of Western Siberia]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2010, vol. 44, no. 5, p. 324–334.
 8. Korzhov Yu.V., Koronotova N.G. Sostav geksan-khlороformnogo ekstrakta verkhovykh torfov yuzhnoy taygi Zapadnoy Sibiri [Structure of hexane-chloroform extract in bog peats of Western Siberia South Taiga]. *Kimiya rastitelnogo syrya*, 2013, no. 3, pp. 213–220.
 9. Van Winden J., Reichart G., Talbot H., McNamara N., Benthien A., Damsté J.S. Influence of temperature on methane cycling and methanotroph-related biomarkers in peat moss. *Book of abstracts 25th International Meeting on Organic Geochemistry*. Interlaken, Switzerland, 2011, pp. 88.
 10. Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preys Yu.I. Osobennosti sostava lipidov verkhovykh i nizinnnykh torfov yuga Tomskoy oblasti [Features of lipid structure in fen and bog peats in the south of western Siberia]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 3, pp. 77–82.
 11. Strelnikova E.B., Serebrennikova O.V., Preys Yu.I. Oxygen-containing organic compounds of the bituminous components of high-moor peat from the south of Western Siberia. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2014, vol. 48, no. 2, pp. 85–91. DOI: 10.3103/S0361521914020128.
 12. Lishtvan I.I., Korol N.T. *Osnovnye svoystva torfa i metody ikh opredeleniya* [The principle peat features and methods of their determination]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1975. 318 p.
 13. Leonova G.A., Bobrov V.A., Toropov A.V., Malikov Yu.I. K voprosu opredeleniya sovremennykh biogeokhimicheskikh parametrov fonovogo sostoyaniya vodoemov zapadnoy Sibiri [On the issue of determining current biochemical parameters of baseline state of water bodies in Western Siberia]. *Materialy V Mezhdunarodnoy biogeokhimicheskoy shkoly. Aktualnye problemy geokhimicheskoy ekologii* [Current problems of geochemical ecology. Proc. V Intern. Biogeochemical school]. Semipalatinsk, Semipalatinsk State Pedagogical Institute Press, 2005. pp. 456–458.
 14. Tyuremnov S.N., Largin I.F., Efimova S.F., Skobeleva E.I. *Torfyanые mestorozhdeniya i ih razvedka* [Peat deposits and their exploration]. Moscow, Nedra Publ., 1977. 264 p.
 15. Peters K.E., Walters C.C., J.M. Moldowan. *The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. Vol. 1, 492 p.
 16. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 2000, vol. 31, pp. 745–749.
 17. Nichols J.E., Booth R.K., Jackson S.T., Pendall E.G., Huang Y. Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry*, 2006, vol. 37, pp. 1505–1513.
 18. Andersson R., Meyers P., Kuhry P., Mörtz M., Zebühr Y., Crill P. Paleohydrological changes on the n-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the Eastern European Russian Arctic. *Book of abstracts 25th International Meeting on Organic Geochemistry*. Interlaken, Switzerland, 2011. pp. 32.
 19. Gelpi E., Schneider H., Manna J., Orya J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 1970, no. 9, pp. 603–612.
 20. Cranwell P.A., Eglinton G., Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. *Organic Geochemistry*, 1987, vol. 11, pp. 513–527.
 21. Cranwell P.A. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry*, 1984, vol. 7, pp. 25–37.
 22. Ogura K., Machilara T., Takada H. Diagenesis of biomarkers in Biwa lake sediments over 1 million years. *Organic Geochemistry*, 1990, vol. 16, pp. 805–813.
 23. Viso A.C., Pesando D., Bernard P., Marty J.C. Lipids components of the Mediterranean seagrass *Posidonia Oceanica*. *Phytochemistry*, 1993, no. 34, pp. 381–387.
 24. Ficken K.J., Barber K.E., Eglinton G. Lipid biomarker, d13C and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Organic Geochemistry*, 1998, vol. 28, pp. 217–237.
 25. Silliman J.E., Meyers P.A., Bourbonniere R.A. Record of post-glacial organic matter delivery and burial in sediment of Lake Ontario. *Organic Geochemistry*, 1996, vol. 24, pp. 463–472.
 26. Cranwell P. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particles. *Progress in Lipid Research*, 1982, vol. 21, pp. 271–308.
 27. Shikov A.N., Makarov V.G., Ryzhenkov V.E. *Rastitelnye masla i maslyanye ekstrakty: tekhnologiya, standartizatsiya, svoystva* [Vegetable oils and oil extracts: technique, standartization, features]. Moscow, Russky vrach Publ. House, 2004. 264 p.
 28. Volkman J.K. A Review of Sterol Markers for Marine and Terrestrial Organic Matter. *Organic Geochemistry*, 1986, vol. 9, pp. 83–99.
 29. Kodner R.B., Pearson A., Summons R.E., Knoll A.H. Sterols in red and green algae: quantification, phylogeny, and relevance for the interpretation of geologic steranes. *Geobiology*, 2008, no. 6, pp. 411–420.
 30. Volkman J.K. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, no. 60, pp. 495–506.
 31. Schouten S., Bowman J.P., Rijpstra W.I.C., Sinninghe Damsté J.S. Sterols in a psychrophilic methanotroph, *Methylosphaera hansonii*. *FEMS Microbiol. Lett.*, 2000, no. 186, pp. 193–195.
 32. Metzger P., Allard B., Casadevall E., Berkalo C., Coute A. Structure and chemistry of a new chemical race of *Botryococcus braunii* (Chlorophyceae) that produces lycopadiene, a tetraterpene hydrocarbon. *Journal of Phycology*, 1990, no. 26, pp. 258–266.
 33. Robinson N., Cranwell P.A., Eglinton G., Jaworski G.H.M. Lipids of Four species of Fresh-Water Dinoflagellates. *Phytochemistry*, 1987, no. 26, pp. 411–421.
 34. MacKenzie A.S., Brassell S.C., Eglinton G., Maxwell J.R. Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. *Science of the Total Environment*, 1982, no. 217, pp. 491–504.
 35. Peakman T.M., Ellis K., Maxwell J.R. Acid-catalysed rearrangements of steroid alkenes. Part 2. A reinvestigation of the backbone rearrangement of cholest-5-ene. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 1988, no. 1, pp. 1071–1075.
 36. *Physiology and biochemistry of sterols*. Eds. G.W. Patterson, W.D. Nes. Illinois, American Oil Chemists Society Campaign, 1991. 380 p.
 37. Hebling Y., Schaeffer P., Behrens A., Adam P., Schmitt G., Schneckenburger P., Bernasconi S.M., Albrecht P. Biomarker Evidence for a Major Preservation Pathway of Sedimentary Organic Carbon. *Science*, 2006, vol. 312, no. 5780, pp. 1627–1631.
 38. Kannenberg E.L., Poralla K. Hopanoid biosynthesis and function in bacteria. *Naturwissenschaften*, 1999, no. 86, pp. 168–176.

Received: 25 June 2014.