

УДК 631.417

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И ПОЛИАРЕНЫ В ПЕДОГЕННОМ МАТЕРИАЛЕ ЛЕДЯНЫХ ЖИЛ БАТАГАЙСКОЙ ЕДОМЫ (ЯКУТИЯ)

© 2020 г. Ю. К. Васильчук<sup>a, \*</sup>, А. Д. Белик<sup>a</sup>, Н. А. Буданцева<sup>a</sup>,  
А. Н. Геннадиев<sup>a</sup>, Дж. Ю. Васильчук<sup>a</sup>

<sup>a</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: [vasilch\\_geo@mail.ru](mailto:vasilch_geo@mail.ru)

Поступила в редакцию 21.08.2019 г.

После доработки 10.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Исследованы изотопный состав углерода и содержание полициклических ароматических углеводородов в педогенном материале включений из повторно-жильных льдов Батагайской едомы (Якутия). Определены концентрации 11 полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в сумме равные в среднем 170 нг/г (минимум 7 нг/г, максимум 430 нг/г), и величины  $\delta^{13}\text{C}$  почвенных липидов, равные в среднем  $-29\text{‰}$  (минимум  $-31.1\text{‰}$ , максимум  $-26.2\text{‰}$ ). Доминирующими полиаренами в составе ассоциаций являются фенантрен и гомологи нафталина, в следовых количествах содержатся тяжелые ПАУ, в том числе бенз(а)пирен, рассматривающийся как индикатор пирогенных процессов. Содержание ПАУ и величины  $\delta^{13}\text{C}$  в ледяных жилах обнаруживают тренд уменьшения с глубиной. Указанные величины  $\delta^{13}\text{C}$  и содержание ПАУ указывают на почвенное происхождение включенного материала в толще повторно-жильных льдов. Сделано заключение о том, что одними из источников ПАУ были растительные остатки и природные пожары. Показано, что выявленный тренд изменения содержаний полиаренов с глубиной может быть связан со сменой ландшафтов в позднплейстоценовое время.

**Ключевые слова:** едомные толщи, ледяные комплексы, полициклические ароматические углеводороды, изотопы углерода, позднплейстоценовые ландшафты, подбуры, Entic Podzols

DOI: 10.31857/S0032180X20020148

### ВВЕДЕНИЕ

Сочетание изотопного анализа углерода различных фракций органического вещества с анализом других маркеров – один из методов выявления генезиса отложений разного возраста, а также установления источников поступления органического материала в различные природные среды [41]. Такой подход применялся для почв [22, 32, 33], донных отложений [48], береговых отложений [26], органических остатков растений [34], а также для ледяных жил [43, 44]. В работе Ширрмайстера с соавт. [44] с помощью изотопного состава органического углерода в сочетании с данными о льдистости и содержании различных органических соединений были определены источники поступления органического вещества в ледяную жилу, а именно склоновые, эоловые и флювиальные отложения.

Работа по изотопному составу углерода и липидным биомаркерам была проведена Санчес-Гарсиа с соавт. [43] в едомном комплексе в районе дельты Лены. Было установлено, что изотопный состав углерода варьирует от  $-25$  до  $-27\text{‰}$

при небольшом утяжелении его с возрастом. Авторы считают, что изотопное утяжеление с возрастом связано с процессами эрозии и эпизодами оттаивания почв. Аналогичные значения  $\delta^{13}\text{C}$  (от  $-24$  до  $-27\text{‰}$ ) были выявлены Гуо с соавт. [26] для береговых отложений побережья моря Лаптевых. Вонк с соавт. при исследовании донных отложений устья р. Колыма описаны практически такие же значения  $\delta^{13}\text{C}$  (от  $-23.9$  до  $-27.3\text{‰}$ ) [50]. В названных объектах такие величины связывают с преобладанием терригенного материала, поскольку эти значения  $\delta^{13}\text{C}$  соответствуют изотопному составу наземных растений.

Использование полиаренов (полициклических ароматических углеводородов, ПАУ) в качестве маркеров основано на их широком распространении и различном генезисе в окружающей среде. ПАУ принято разделять на петрогенные, пирогенные и биогенные [14]. Они образуются в результате природных пожаров [30, 53], могут являться нативным компонентом горных пород [7] и почв [12], поступают из многочисленных антропогенных источников: выхлопов автотранспорта,

выбросов предприятий электроэнергетики и металлургии, в которых используется органическое топливо и др. [21].

По некоторым данным, в процессе трансформации растительных остатков также могут образовываться ПАУ [13, 28, 48, 51, 53]. Ровинский с соавт. [13] приводят примеры образования ПАУ из биогенных стероидов, некоторых органических кислот, а также в процессе почвообразования. В обзоре источников ПАУ Стоянидис и Лане [47] в качестве биогенных ПАУ называют фенантрен, нафталин, ретен и перилен. Схема образования фенантрена из абиетиновой кислоты растений предложена Габовым с соавт. [1]. Согласно этой схеме, в молекулах абиетиновой кислоты, содержащихся в смоле хвойных деревьев, происходит дегидратация, затем идет окисление и декарбоксилирование промежуточных продуктов, в результате чего образуется фенантрен как наиболее устойчивый элемент из продуктов деградации молекулы.

По особенностям строения молекулы и составу ассоциаций ПАУ можно устанавливать характер их источника. На этом основано применение индикаторных соотношений различных ПАУ и их изомеров [14, 15]. Еще более информативно изучение комбинации изотопного анализа органического углерода с анализом содержания ПАУ для определения источников вещества в различных средах и процессов, происходящих в этих соединениях с течением времени [18, 24, 25, 29, 36, 52].

Исследования по реконструкции палеообстановки с помощью изотопного состава органического углерода и ПАУ в качестве биомаркеров описаны Лю с соавт. [35], которые в своем исследовании использовали эти показатели для описания распространения лесов и лесных почв в девонский период в Северной Америке. Индикация была проведена на основе выявления маркеров природных пожаров — пирена, бенз(а)пирена, а также ПАУ индикаторов древесных смол и древесины (ретена и перилена).

Почти во всех поверхностных отложениях и почвах присутствуют пирогенные ПАУ, привнесенные или из атмосферы, или с поверхностным смывом. Во многих природных объектах Арктики большая часть ПАУ биогенного и педогенного происхождения, техногенный компонент представлен в небольшом количестве. Это показали Тан с соавт. [48] на примере озера Шрэдер на Аляске, где состав ассоциаций ПАУ озерных отложений сильно отличался от состава ассоциаций загрязненных образцов других территорий и содержал значительно больше биогенных компонентов.

В криолитозоне ПАУ исследованы в различных средах. В почвах береговой зоны Карского моря (криоземах и литоземах) [17] состав ассоци-

аций ПАУ использовался для подтверждения антропогенного влияния на эти удаленные районы. В донных отложениях индикационные исследования ПАУ проводились с целью установления источников поступления вещества в Обской губе, Байдарацкой губе и Енисейском заливе [23]. В результате обнаружен значительный привнос пирогенных ПАУ с речным стоком, а также петрогенных ПАУ, приносимых с почвенными частицами. Исследование ПАУ в буграх пучения и торфяниках проведено Габовым с соавт. [2–5, 10], которые развили концепцию биомаркеров в отношении ПАУ и предприняли попытку связать содержание отдельных ПАУ с конкретными растительными видами.

Целью работы является определение величин  $\delta^{13}\text{C}$ , а также состава полиаренов в педогенном материале, включенном в ледяные жилы, и оценка возможности выявления по этим данным тенденций ландшафтной трансформации в позднем плейстоцене. В задачи входило определение значений  $\delta^{13}\text{C}$ , содержания органического углерода, а также состава и содержания ПАУ.

Повторно-жильные льды, анализируемые в настоящем исследовании, имеют позднеплейстоценовый возраст [19, 39, 40, 49], то есть наиболее вероятными источниками ПАУ во льду может быть вещество почв, растительный детрит, а также органическое вещество осадочных пород. Структура ассоциаций ПАУ в ледяных отложениях в сочетании с изотопным составом липидной фракции органических включений может служить специфической характеристикой процессов, происходивших во время формирования повторно-жильных льдов.

Мощные ледяные жилы в едомных толщах обычно формируются в результате многократного повторного морозобойного растрескивания и затекания талой снеговой воды в трещину. Источниками поступления ПАУ в ледяные жилы по морозобойным трещинам могут являться:

- почвенные частицы и растительный детрит, принесенные ветром на поверхность снега, таяние которого обеспечивает образование элементарных жилок в морозобойных трещинах;
- почвенные частицы и растительный детрит, принесенные склоновыми процессами и текучими водами с наклоненных поверхностей;
- атмосферные аэрозоли, оседающие в зимний период на поверхности снега, и также содержащие почвенные частицы;
- вмещающая жилы порода (только в контактной зоне и в незначительной степени).

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В данном исследовании изучали изотопный состав углерода почвенных липидов и концентрации ПАУ из включений педогенного материала в сингенетических повторно-жильных льдах, вскры-

вающихся в Батагайском овраге (67°34'49" с.ш., 134°46'19" в.д.). Овраг расположен в 10 км юго-восточнее пос. Батагай, в Верхоянском улусе, Республики Якутия (Саха). Высота его поверхности над уровнем моря около 325 м, овраг приурочен к северо-восточному склону горного повышения.

Климат района близок к умеренно-холодному. Среднегодовая температура воздуха – минус 14.8°C. Наиболее холодный месяц – январь с температурами от –43 до –51°C. Выпадает около 190 мм осадков в год. Самые сухие месяцы: март, январь и февраль – обычно не более 5 мм осадков. Большая часть осадков выпадает в июле до 43 мм, в среднем 37 мм. Преобладающее направление ветра зимой (январь) – юго-западное, летом (июль) – северное или северо-восточное.

Многолетнемерзлые породы в регионе характеризуются непрерывным по площади и по вертикали распространением, со средней годовой температурой грунта на глубине нулевых годовых амплитуд от –5.5 до –8.0°C, активный слой (слой сезонного протаивания) достигает мощности 0.2–0.4 м под лесом и мхом, и 0.4–1.2 м на открытых площадках.

Растительность северо-таежного и лесотундрового типа, в котором доминируют лиственница Кайандера (*Larix cajanderi*), береза (*Betula middendorffii*), береза карликовая (*Betula nana*), стланик кедровый (*Pinus pumila*), багульник (*Ledum palustre*), ольха (*Alnus*), ива (*Salix*), осина (*Populus tremula*), боярышник (*Crataegus*), лапчатка (*Potentilla*), осока рыхлая (*Carex laxa*), мать-и-мачеха, одуванчик (*Taraxacum*), подснежник (*Galanthus*), клайтония клубневидная (*Claytonia tuberosa*) (суккулентная трава семейства портулаковых), малина (*Rubus idaeus*), шиповник (*Rosa canina*), уохта (смородина-дикуша) (*Ribes dikuscha*), княженика (*Rubus arcticus*), брусника (*Vaccinium vitis-idaea*), голубика (*Vaccinium uliginosum*) и др. Основные почвы на данной территории: подзолы, подбуры, слабообразованные каменистые почвы [20]. В 60-х гг. на территории Верхоянского района Якутии, в 7 км от пос. Батагай обнаружен овраг шириной 1.5 м и глубиной 5 м. С 90-х гг. этот овраг начал заметно увеличиваться. На сегодняшний день его размеры достигли в глубину 70–100 м, в длину 1 км [19, 39, 40, 49].

Батагайское обнажение представляет собой стену, которая в нижней части близка к вертикальной, вверху отвесная – больше 60°. Общая высота варьирует от 50 до 70 м, однако если считать с придонной частью кратера, то глубина достигает 90 м. Мерзлая стенка обнажения с поверхности до глубины 25–30 м обычно сложена сильнольдистыми едомными отложениями.

Отбор образцов льда осуществляли с помощью аккумуляторной дрели-шуруповерта Bosch GSR 36 VE-2-LIc буровой насадкой для льда. В повтор-

но-жильном льду выбуривали круглое отверстие, диаметром 5 см. Для зачистки места отбора приповерхностные 2 см льда снимали с помощью бура и далее отбирали более глубокие образцы из той же лунки. Образцы помещали в zip-пакеты и растапливали при комнатной температуре. Окончательное растапливание и отстаивание осадка в образцах происходило в течение 48 ч. Далее воду из образца сливали в пластиковые непрозрачные флаконы для дальнейшего анализа изотопного и макрокомпонентного состава льда. Фрагменты с почвенным материалом изо льда, включающие органическое вещество, отбирали в целлофановые пакеты, размораживали и просушивали при комнатной температуре. Координаты регистрировали с помощью GPS. В верхней части разреза едомной толщи из повторно-жильного льда 3 (рис. 1А) отбор льда выполнен с глубины 5–10 м (315–320 м над ур. м.). В нижней части разреза едомной толщи в основной стенке вскрыт повторно-жильный лед 2 (рис. 1Б), здесь отбор образцов льда выполнен с глубины 65–73 м (252–260 м над ур. м.).

Исследованные образцы представляли собой осадок, извлеченный из повторно-жильного льда после его оттаивания в пластиковом контейнере. Осадок высушивали. В сухих пробах исследовали содержание углерода.

Содержание углерода измеряли в Эколого-геохимическом центре географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова с помощью CHNS-анализатора Vario Elixiv 4.01, Elementar Analysensysteme GmbH, Германия. В качестве стандартного образца использовали сульфаниловую кислоту (Merck) со значением C 41.610%.

В лаборатории углеродистых веществ биосферы кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ образцы анализировали на содержание 11 ПАУ: флуорена, дифенила, гомологов нафталина, фенантрена, хризена, пирена, антрацена, бенз(а)антрацена, бенз(а)пирена, бенз(ghi)перилена, перилена. Анализ проводили в гексановой вытяжке методом спектрофлуориметрии (спектроскопии Шпольского) с криопроставкой. Этот метод имеет определенные преимущества: чувствительность и селективность. Метод применим к микроколичествам вещества и практически не вызывает изменений состава исследуемого объекта в процессе анализа [11].

Изотопный состав липидных соединений определяли с помощью масс-спектрометрии. Липиды извлекали из почвенных включений в ледяных жилах методом холодной экстракции хлороформом и гексаном [9]. При процедуре экстракции важно, чтобы изотопный состав анализируемого вещества не изменялся в процессе изотопного обмена с растворителем. Эксперименты по влиянию экстракции на состав анализируемого вещества



Рис. 1. Детально отобранные образцы из ледяных жил в обнажении Батагайской едомы: жила 3 в верхней части разреза (А) и жила 2 в нижней части разреза (Б). Фото Ю.К. Васильчука.

описаны рядом исследователей [27, 37, 45, 46]. В ходе этих экспериментов Мекенстоком с соавт. [37] было выявлено, что ни сорбция растворителя, ни обмен между жидкой и газовой фазой не влияют на состав анализируемого вещества [37].

В данном исследовании образцы педогенного материала, просеянные через сито 0.25 мм, заливали растворителем (хлороформом и гексаном) в соотношении 5 мл растворителя на 2 г образца. 20 образцов обрабатывали хлороформом, 5 из них параллельно обрабатывали гексаном. Образцы выстаивали в стеклянных пробирках в течение суток, затем надсадочную жидкость сливали и концентрировали путем выпаривания в стеклянных бюксах в тени при комнатной температуре. Концентрированный раствор помещался с помощью пипетки в оловянные капсулы и выпаривался до воздушно-сухого состояния.

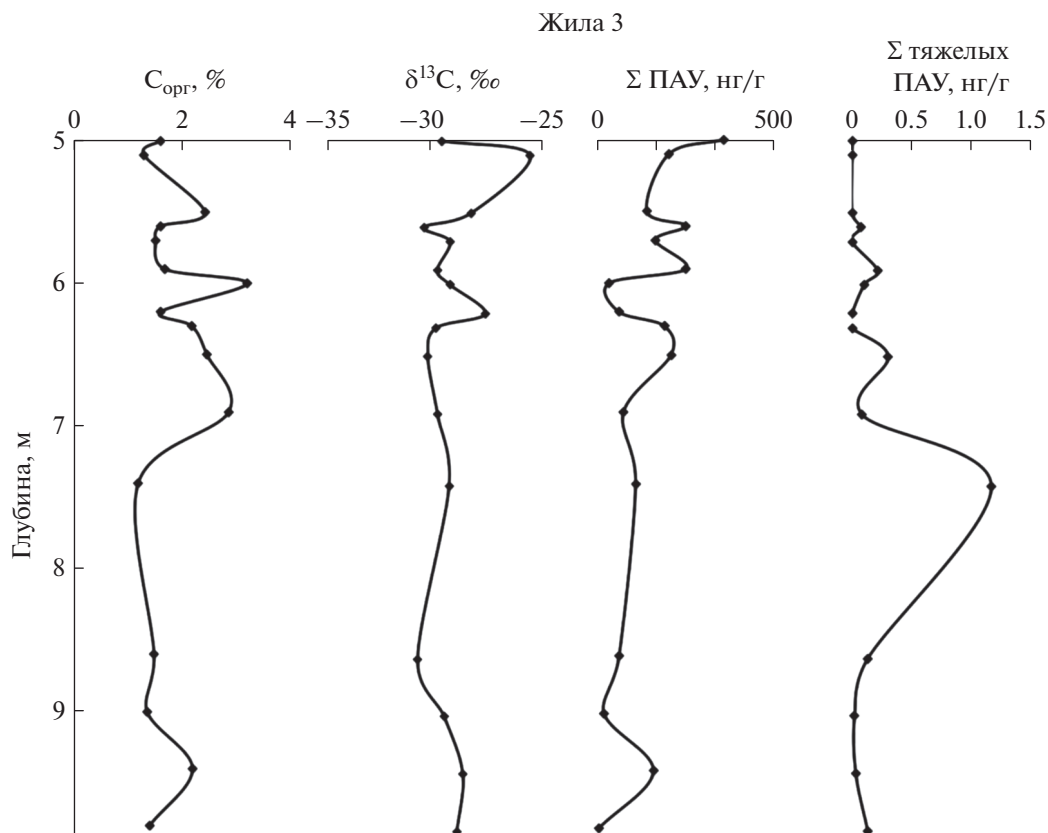
Определения изотопного состава углерода выполняли в изотопной лаборатории географического факультета МГУ на масс-спектрометре Delta-V Plus со стандартной опцией элемент-анализатор EA 1112 НТ О/Н-N/C. Для измерений использовали международные стандарты IAEA-CH-3,

IAEA-CH-6, IAEA-600 и USGS-24. Точность определений  $\delta^{13}\text{C}$  составила  $\pm 0.2\text{‰}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процентное содержание органического углерода в ледяных жилах по вертикали изменяется от 1.19 до 3.19% (табл. 1).

Значения  $\delta^{13}\text{C}$  для липидных соединений, извлеченных из педогенных включений в ледяных жилах, варьируют от  $-26.2$  до  $-31.1\text{‰}$ . Среднее значение  $\delta^{13}\text{C}$  составляет  $-29.0\text{‰}$  для липидов, полученных путем хлороформной экстракции, и  $-29.5\text{‰}$  для липидов, полученных путем гексановой экстракции (рис. 2, 3). В жиле 3 изотопный состав хлороформных липидов становится немного легче с глубиной. Для гексановых липидов трудно говорить о тенденции, однако наиболее низкое значение  $\delta^{13}\text{C}$  также наблюдается на наибольшей глубине. Величины  $\delta^{13}\text{C}$  соответствуют органическому веществу наземных растений с типом фотосинтеза  $\text{C}_3$  [6]. Средние значения несколько легче, чем обычно наблюдаются для органического вещества почв, что связано с тем, что



**Рис. 2.** Радиальное распределение значений содержания углерода,  $\delta^{13}\text{C}$  и концентраций ПАУ в нижней ледяной жиле 3 на глубине 5–10 м.

изотопный состав липидной фракции, как правило, легче, чем изотопный состав валового органического вещества растений.

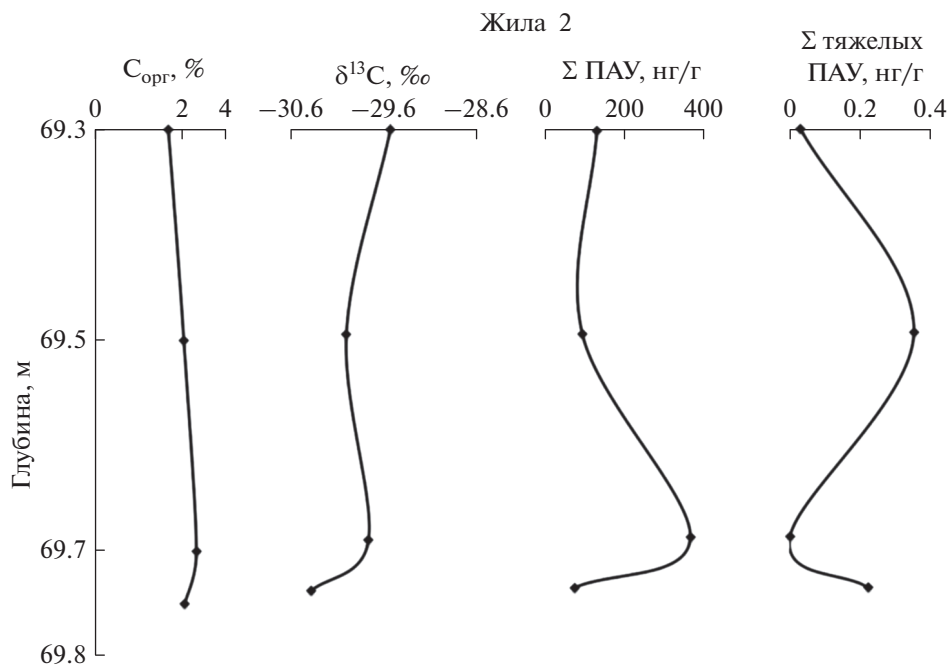
**Концентрации суммы ПАУ** в обеих ледяных жилах варьируют от 7 до 430 нг/г. Среднее содержание суммы ПАУ относительно высоко и равно 171 нг/г, медианное значение — 150 нг/г. Большую часть суммы ПАУ составляют гомологи нафталина и фенантрен (на эту группу соединений приходится от 70 до 100% от суммарного содержания). При этом фенантрен абсолютно преобладает в ассоциации (его участие варьирует от 81 до 100%) в жиле 3 до глубины 7 м (ниже преобладающими соединениями становятся гомологи нафталина) и в жиле 2. В некоторых случаях наблюдается также повышенное содержание дифенила и флуорена. Особенностью большинства образцов является присутствие тяжелых углеводородов — пирена, антрацена, бенз(а)антрацена, бенз(а)пирена в следовых количествах (их процентное участие в суммарном содержании ПАУ варьирует от 0 до 3.3%). Единственный резко выделяющийся максимум тяжелых ПАУ в ледяной жиле 3 — на глубине 7.4 м — фиксируется за счет бенз(ghi)перилена, который по данным Пастухова с соавт. [10] является практически иммобильным биомаркером.

**Изменения величин  $\delta^{13}\text{C}$  и содержания ПАУ с глубиной.** В ледяной жиле 2 содержание ПАУ варьирует в основном за счет изменения содержания фенантрена (от 68 до 352 нг/г). Максимум фенантрена наблюдается на глубине 69.7 м. Следовые количества тяжелых ПАУ (бенз(а)антрацена, бенз(а)пирена) наблюдаются на глубинах 69.5 и 69.75 м. Средняя величина  $\delta^{13}\text{C}$  составляет  $-30\text{‰}$ .

В ледяной жиле 3 средняя величина  $\delta^{13}\text{C}$  равна  $-28.9\text{‰}$ . Вариации ПАУ также выражены в основном за счет фенантрена, хотя в целом состав ассоциаций в этой жиле более разнообразен. Для жилы 3, особенно верхней ее части (глубина от 5 до 7 м), характерно чередование фрагментов льда с повышенным содержанием органического углерода и большим разнообразием ПАУ (однако малым их суммарным содержанием) с фрагментами жил, для которых характерна обратная ситуация (небольшое количество органического углерода, преобладание нафталина и фенантрена, практически нулевое содержание тяжелых ПАУ). При этом на глубине 5–7 м содержание ПАУ варьирует в противофазе с изотопным составом: чем больше содержание ПАУ, тем легче изотопный состав. Далее, от 7.4 до 9 м, содержание ПАУ значительно уменьшается (до 24 нг/г), параллельно с

Таблица 1. Содержание органического углерода, величины  $\delta^{13}\text{C}$ , ‰ и содержание ПАУ в образцах из Батагайских ледяных жил

Индекс	Жила 2							Жила 3												
	YuV-17- Bat/11	YuV-17- Bat/15	YuV-17- Bat/19	YuV-17- Bat/20	YuV-17- Bat/36	YuV-17- Bat/39	YuV-17- Bat/41	YuV-17- Bat/43	YuV-17- Bat/49	YuV-17- Bat/53	YuV-17- Bat/57	YuV-17- Bat/59	YuV-17- Bat/60	YuV-17- Bat/62	YuV-17- Bat/63	YuV-17- Bat/65	YuV-17- Bat/66	YuV-17- Bat/67	YuV-17- Bat/71	YuV-17- Bat/72
$S_{\text{орг}}$ , %	1.69	2.03	2.31	2.05	1.4	2.19	1.35	1.48	1.19	2.86	2.46	2.18	1.6	3.19	1.68	1.51	1.6	2.42	1.3	1.6
$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	-29.6	-30.04	-29.82	-30.39	-28.68	-28.48	-29.1	-29.98	-28.94	-29.32	-29.64	-29.37	-27.73	-28.9	-29.33	-28.91	-29.77	-28.19	-26.24	-29.19
Флуорен	0	4.12	3.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.8	0	2.56	0	6.48
Дифенил	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12.08	0	0
Гомологи нафталина	26	10.77	9.37	7.83	5.46	113.47	9.57	26.17	19.89	8.12	24.84	31.72	0	3.63	22.55	38.74	43.11	22.69	28.88	23.8
Фенантрэн	105.22	79.81	351.59	68.33	1.72	77.58	7.18	49.11	109.83	73.34	210.48	195.56	74.35	36.82	278.79	156.12	257.48	131.23	214.95	399.44
Хризен	0	0	0	0	0.06	0	0	0	0	0.55	0	0.29	0	0	0	0	0	0	0	0
Пирен	0.38	0.74	0.94	0.34	0.08	0.21	0.33	0	0	0	0	0	0	0.1	0.03	0	0.02	0.01	0	0.08
Антрацен	0	0.06	0.08	0.04	0	0	0	0	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Бенз(а)антрацен	0.03	0.2	0	0.12	0.13	0	0	0.11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Бенз(а)пирен	0	0.15	0	0.1	0	0.03	0.02	0.02	0.01	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	1.15	0
Бенз(ghi)перилен	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Перилен	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Сумма ПАУ	132	96	365	77	7	191	24	75	131	90	251	228	74	42	302	198	301	169	244	430



**Рис. 3.** Радиальное распределение значений содержания углерода (А),  $\delta^{13}\text{C}$  (Б) и концентраций ПАУ (В, Г) в верхней ледяной жиле 2 на глубине 69.3–69.8 м.

ним уменьшаются значения  $\delta^{13}\text{C}$ , а содержание органического углерода практически не меняется. На глубине 9.4 м содержание ПАУ снова увеличивается (до 191 нг/г) на фоне небольшого утяжеления изотопного состава ( $-28.48\text{‰}$ ), после чего на глубине 9.8 м уменьшается до практически следовых количеств (7 нг/г).

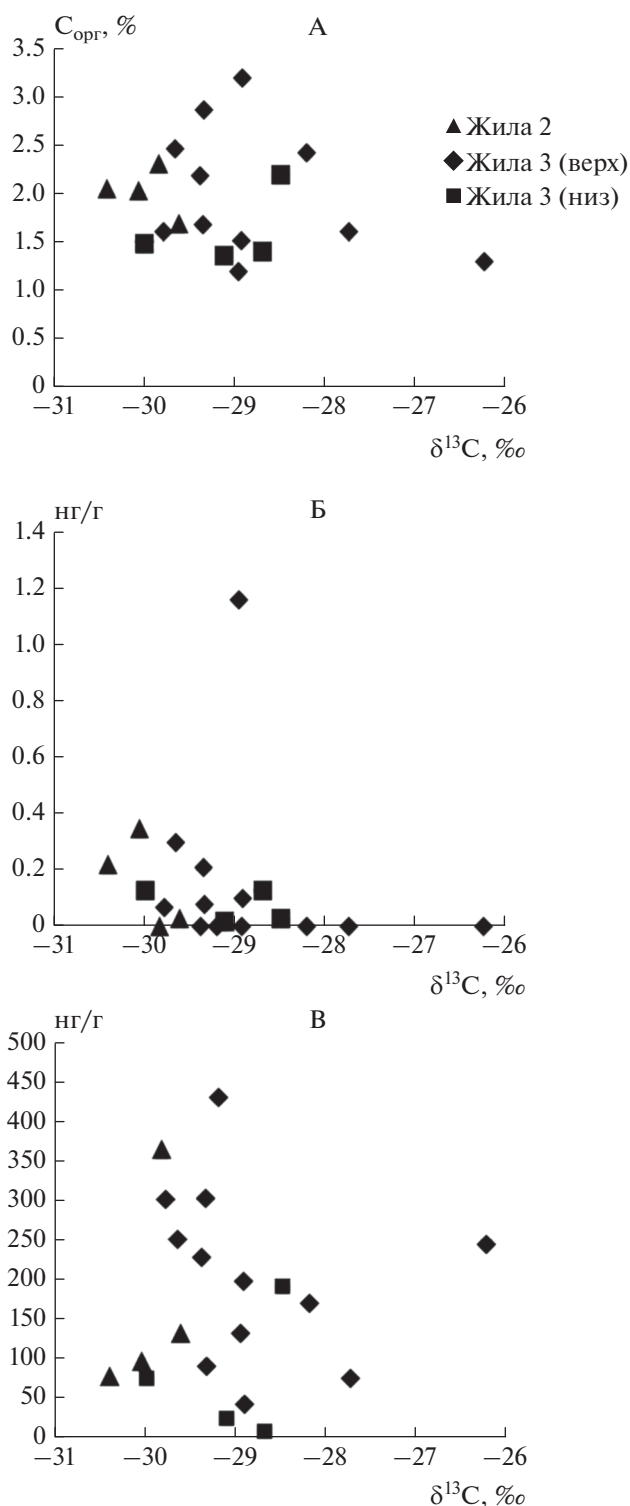
Наблюдается слабая тенденция к увеличению содержания тяжелых ПАУ с уменьшением содержания изотопа  $^{13}\text{C}$  (рис. 4). Так, наиболее изотопно тяжелые образцы (значения  $\delta^{13}\text{C} = -26.2$  и  $-27.7\text{‰}$ ) содержат только легкие ПАУ (фенантрен и гомологи нафталина), в то время как наиболее изотопно легкие образцы (значения  $\delta^{13}\text{C} = -30.0$  и  $-30.4\text{‰}$ ) содержат ассоциацию ПАУ, включающую в себя и высокомолекулярные (имеющие 5 и 6 бензольных колец в молекуле) бенз(а)антрацен и бенз(а)пирен. При этом значимой корреляции изотопного состава с другими измеряемыми показателями не наблюдается.

При интерпретации полученных данных авторы исходили из следующих допущений: во-первых, исследуемый включенный органический материал имеет преимущественно почвенное происхождение, на что указывает содержание органического углерода (от 1.19 до 3.19%), а также изотопный состав углерода липидной фракции (значения  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-26$  до  $-31\text{‰}$ ). Согласно работе [6], величины  $\delta^{13}\text{C}$  в почвах, как правило, равны  $-25\text{...}-26\text{‰}$ , в то время как в горных породах значения  $\delta^{13}\text{C}$  выше, в среднем  $-22\text{‰}$ . Состав ассоциаций ПАУ в

педогенном материале изученных ледяных жил близок к составу ассоциаций ПАУ в некоторых арктических почвах, например, островов Северной Земли [17]. Доминирующими ПАУ в арктических почвах Северной Земли являются фенантрен и нафталин (аналогично составу Батагайских ледяных жил).

Второе допущение заключается в том, что в едомных толщах интенсивность микробиологической деятельности сильно замедляется, из чего можно сделать вывод, что исследуемое органическое вещество осталось практически неизменным с момента его попадания в ледяную жилу.

Полученные нами данные показывают, что суммарное содержание ПАУ с глубиной уменьшается. Это происходит в основном за счет уменьшения содержания легких ПАУ; тяжелые ПАУ не имеют такого тренда. Можно допустить, что содержание и состав ассоциаций ПАУ в аллохтонном педогенном материале ледяных жил Батагайской едомной толщи в определенной мере отражают тренд изменения ландшафтов в позднплейстоценовое время от перигляциальной степи и тундры к лиственничному редколесью, который выявлен Ашатиной с соавт. [19] на основе исследования растительных макрофоссилий, остатков насекомых и семян растений. Аналогичные палеогеографические выводы для данного региона были сделаны Мюллер с соавт. [38], которые на основе палинологических исследований позднплейстоценовой толщи 50-тысячелетнего возраста на оз. Биллях в Верхоянье выявили



**Рис. 4.** Величины процентного содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$  (А) и содержания тяжелых ПАУ (Б) и суммы ПАУ (В) зависимости от изотопного состава.

смену тундрово-степной растительности лесотундровой.

Связь содержания ПАУ с составом растительных сообществ может заключаться в том, что в

условиях травянистого покрова, господствовавшего на территории Якутии в более ранний период позднего плейстоцена, в почву поставлялось и накапливалось в ней меньшее количество полиаренов, поскольку травянистая растительность по сравнению с древесной, содержит меньше смол и лигнина как потенциальных источников материала для образования автохтонных полиаренов.

Дополнительным объяснением этой связи может являться то, что смена травянистой растительности на древесную сопровождается увеличением числа и интенсивности природных пожаров, которые отражаются на содержании полиаренов и составе их ассоциаций. Так, исследуемые образцы из верхней части ледяной жилы отличает наличие тяжелых полиаренов (бенз(а)пирена, бенз(а)антрацена), которые считаются продуктами природного пирогенного воздействия [31, 35, 42]. Кроме того, пирогенное воздействие увеличивает суммарное содержание ПАУ [16].

Указанные выше количества ПАУ (сотни нг/г) в педогенном материале ледяных жил Батагайской едомы считаются весьма высокими для природных условий; в современных почвах они характерны, например, для аллювиальных гумусовых почв [8], где концентрации полиаренов достигают порядка 200 нг/г. Поэтому можно сделать вывод о том, что поступление вещества в ледяные жилы происходило из почв, сравнительно богатых органическим веществом.

Согласно полученным нами данным изотопный состав углерода липидов педогенного материала утяжеляется с уменьшением глубины. Наиболее легкие значения (величины  $\delta^{13}\text{C}$  меньше  $-30\text{‰}$ ) наблюдаются в ледяной жиле 3 на глубине от 7.4 до 8.6 м.

Данный тренд изменения изотопного состава почвенных липидов несколько противоречит тенденции роста содержания ПАУ вверх по профилю ледяной жилы, что могло быть связано с эволюционным переходом в позднеплейстоценовое время от травянистой растительности к древесной. Вышеуказанный переход обуславливал увеличение содержания в опаде, поступающем в почвы, восков и смол, углерод которых имеет более легкий изотопный состав, то есть с уменьшением глубины и возраста он должен был облегчаться. Однако в описываемых ледяных жилах с уменьшением глубины изотопный состав углерода становится более тяжелым. Для решения этого вопроса требуются дополнительные исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотопный состав углерода липидов в органическом материале, включенном в ледяные жилы Батагайской едомы соответствует составу растений с типом фотосинтеза  $\text{C}_3$ , то есть имеет педо-



генное происхождение. По мере увеличения глубины ледяной жилы и возраста включений изотопный состав углерода почвенных липидов обнаруживает тенденцию к облегчению.

Высокое содержание ПАУ в ледяных жилах Батагайской едомы (до 430 нг/г, в среднем 170 нг/г) может указывать на то, что данный материал сформировался из богатых органическим веществом субстанций (гумусовых или заторфованных почвенных горизонтов). По сравнению с данными работ, выполненных для арктических почв, количество ПАУ в педогенном материале исследованных ледяных жил является несколько повышенным. В составе ассоциации ПАУ присутствуют гомологи нафталина и фенантрен в качестве доминирующих компонентов.

Комбинации полученных параметров (содержания органического углерода от 1.2 до 3.2%, значения  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-26.2$  до  $-31.1\%$ , преобладание в составе ПАУ фенантрена и гомологов нафталина) в педогенном материале ледяных жил Батагайской едомы являются, по-видимому, результатом сочетания следующих процессов: а) привнесения ПАУ с богатыми органическим веществом субстанциями (материалом гумусовых горизонтов древних почв и др.); б) привнесения некоторых количеств тяжелых углеводородов (в частности, бенз(а)пирена) с материалом, образовавшимся в результате природных пожаров; в) избирательного разложения липидных компонентов с последующим изотопным облегчением общей липидной фракции в процессе почвообразования (до момента попадания осадка в ледяные жилы).

Содержание полиаренов и состав ассоциации ПАУ в ледяных жилах Батагайской едомы могут являться отражением смены ландшафтов на данной территории.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФ (№ 19-17-00126 – анализ стабильных изотопов и № 19-77-30004 – анализ ПАУ) и РФФИ (18-05-60272 Арктика – обобщение данных). Авторы благодарны сотрудникам кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Н.И. Хлыниной, Е.В. Терской и А.Ю. Тришину за помощь в лабораторных и полевых работах.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М.* Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глеяватых

почвах фоновых ландшафтов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 282–291.

2. *Габов Д.Н., Безносиков В.А., Яковлева Е.В.* Накопление полициклических ароматических углеводородов в тундровых бугристых торфяниках в условиях изменения климата в высоких широтах // Геохимия. 2017. № 8. С. 741–756.
3. *Габов Д.Н., Василевич Р.С., Яковлева Е.В., Зуева О.М.* Ароматические соединения в бугристых торфяниках криолитозоны // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2017. № 6. С. 15–29.
4. *Габов Д.Н., Яковлева Е.В., Василевич Р.С., Кузнецов О.Л., Безносиков В.А.* Полициклические ароматические углеводороды в мерзлотных бугристых торфяниках криолитозоны // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1049–1062.  
<https://doi.org/10.1134/S0032180X1909003X>
5. *Габов Д.Н., Яковлева Е.В., Зуева О.М.* Водорастворимый фенол в бугристых торфяниках лесотундровой зоны // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем. 2016. С. 326–330.
6. *Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 225 с.
7. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Флоровская В.Н., Алексеева Т.А., Козин И.С., Оглоблина А.И., Раменская М.Е. и др.* Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996. 190 с.
8. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А.* Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1195–1195.
9. *Корчагина Ю.И., Четверикова О.П.* Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М.: Недра, 1976. 229 с.
10. *Пастухов А.В., Каверин Д.А., Габов Д.Н.* Полициклические ароматические углеводороды в мерзлотных бугристых торфяниках на европейском северо-востоке // Почвоведение. 2017. № 7. С. 814–823.
11. *Пиковский Ю.И., Коротков Л.А., Смирнова М.А., Ковач Р.Г.* Лабораторно-аналитические методы при определении углеводородного состояния почв (обзор) // Почвоведение. 2017. № 10. С. 1165–1178.
12. *Пиковский Ю.И., Смирнова М.А., Геннадиев А.Н., Завгородняя Ю.А., Жидкин А.П., Ковач Р.Г., Кошовский Т.С.* Нативные параметры углеводородного состояния почв различных биоклиматических зон // Почвоведение. 2019. № 11.  
<https://doi.org/10.1134/S0032180X1911008X>
13. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. М.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
14. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // Экспозиция Нефть Газ. 2014. № 4(36). С. 92–96.
15. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. № 1. С. 57–67.

16. Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. Ассоциации полициклических ароматических углеводородов в пройденных пожарами почвах // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2011. № 3. С. 13–19.
17. Abakumov E.V., Tomashunas V.M., Lodygin E.D., Gabov D.N., Sokolov V.T., Krylenkov V.A., Kirtsideli I.Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in insular and coastal soils of the Russian Arctic // Eurasian Soil Sci. 2015. V. 48. № 12. P. 1300–1305.
18. Armstross A., Wilkes H., Schwarzbauer J., Littke R., Horsfield B. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2006. V. 240. № 1–2. P. 253–274.
19. Ashastina K., Schirmer L., Fuchs M., Kienast, F. Palaeoclimate characteristics in interior Siberia of MIS 6–2: first insights from the Batagay permafrost mega-thaw slump in the Yana Highlands // Climate of the Past. 2017. V. 13. P. 795–818.
20. Ashastina K. Palaeo-environments at the Batagay site in West Beringia during the late Quaternary: PhD. Friedrich-Schiller Universität Jena. 2018. 151 p. [https://www.db-thueringen.de/receive/dbt\\_mods\\_00038013](https://www.db-thueringen.de/receive/dbt_mods_00038013)
21. Balmer J.E., Hung H., Yu Y., Letcher R.J., Muir D.C. Sources and environmental fate of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Arctic // Emerging Contaminants. 2019. V. 5. P. 128–142.
22. Bosch C., Andersson A., Kruså M., Bandh C., Hovorková I., Klánová J., Knowles T., Pancost R.D., Evershed R.P., Gustafsson Ö. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in central European soils with compound-specific triple isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\Delta^{14}\text{C}$ , and  $\delta^2\text{H}$ ) // Environ. Sci. Technol. 2015. V. 49. № 13. P. 7657–7665.
23. Dahle S., Savinov V.M., Matishov G.G., Evenset A., Næs K. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay // Sci. Total Environ. 2003. V. 306. № 1–3. P. 57–71.
24. Elmquist M., Semiletov I., Guo L., Gustafsson Ö. Pan-Arctic patterns in black carbon sources and fluvial discharges deduced from radiocarbon and PAH source apportionment markers in estuarine surface sediments // Global Biogeochemical Cycles. 2008. V. 22. GB2018. <https://doi.org/10.1029/2007GB002994>
25. Glaser B., Dreyer A., Bock M., Fiedler S., Mehring M., Heitmann T. Source apportionment of organic pollutants of a highway-traffic-influenced urban area in Bayreuth (Germany) using biomarker and stable carbon isotope signatures // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. № 11. P. 3911–3917.
26. Guo L., Semiletov I., Gustafsson Ö., Ingri J., Andersson P., Dudarev O., White D. Characterization of Siberian Arctic estuarine sediments: Implications for terrestrial organic carbon export // Global Biogeochemical Cycles. 2004. V. 18. № 1. GB1036. <https://doi.org/10.1029/2003GB002087>
27. Hunkeler D., Aravena R. Determination of compound-specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes in aqueous samples // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. № 13. P. 2839–2844.
28. Idowu O., Semple K.T., Ramadass K., O'Connor W., Hansbro P., Thavamani P. Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons // Environ. Int. 2019. V. 123. P. 543–557.
29. Jautzy J., Ahad J.M., Gobeil C., Savard M.M. Century-long source apportionment of PAHs in Athabasca oil sands region lakes using diagnostic ratios and compound-specific carbon isotope signatures // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. № 12. P. 6155–6163.
30. Kochany J. PAHs in natural waters: natural and anthropogenic sources, and environmental behavior // Waste-water Treatment, CRC Press, 2018. P. 26–61.
31. Kumar B., Verma V.K., Sharma C.S., Akolkar A.B. Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Distribution, Possible Sources and Toxicity Equivalency in Urban Drains // Polycyclic Aromatic Compounds. 2016. V. 36. № 4. P. 342–363.
32. Lichtfouse E., Dou S., Girardin C., Grably M., Balesdent J., Béhar F., Vandenbroucke M. Unexpected  $^{13}\text{C}$ -enrichment of organic components from wheat crop soils: evidence for the *in situ* origin of soil organic matter // Org. Geochem. 1995. V. 23. № 9. P. 865–868.
33. Lichtfouse É., Budzinski H., Garrigues P., Eglinton T.I. Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils:  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  and biomarker evidence // Org. Geochem. 1997. V. 26. № 5–6. P. 353–359.
34. Liebner S., Zeyer J., Wagner D., Schubert C., Pfeiffer E. M., Knoblauch C. Methane oxidation associated with submerged brown mosses reduces methane emissions from Siberian polygonal tundra // J. Ecology. 2011. V. 99. № 4. P. 914–922.
35. Lu M., Lu Y., Ikejiri T., Hogancamp N., Sun Y., Wu Q., Richard Carroll et al. Geochemical evidence of First Forestation in the southernmost Euramerica from Upper Devonian (Famennian) Black shales // Scientific Reports. 2019. V. 9. № 1. P. 7581.
36. McRae C., Snape C.E., Sun C.G., Fabbri D., Tartari D., Trombini C., Fallick A.E. Use of compound-specific stable isotope analysis to source anthropogenic natural gas-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a lagoon sediment // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. № 22. P. 4684–4686.
37. Meckenstock R.U., Morasch B., Griebler C., Richnow H.H. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers // J. Contaminant Hydrology. 2004. V. 75. № 3–4. P. 215–255.
38. Müller S., Tarasov P.E., Andreev A.A., Tütken T., Gartz S., Diekmann B. Late Quaternary vegetation and environments in the Verkhoyansk Mountains region (NE Asia) reconstructed from a 50-kyr fossil pollen record from Lake Billyakh // Quater. Sci. Rev. 2010. V. 29. № 17–18. P. 2071–2086.
39. Murton J.B., Edwards M.E., Lozhkin A.V., Anderson P.M., Savvinov G., Bakulina N., Bondarenko O. et al. Preliminary paleoenvironmental analysis of permafrost deposits at Batagaika megaslump, Yana Uplands, north-east Siberia // Quaternary Res. 2017. V. 87. P. 314–330.
40. Opel T., Murton Ju.B., Wetterich S. et al. Past climate and continentality inferred from ice wedges at Batagay megaslump in the Northern Hemisphere's most continental region, Yana Highlands, interior Yakutia // Cli-

- mate of the Past. 2019. V. 15. P. 1443–1461.  
<https://doi.org/10.5194/cp-15-1443-2019>
41. Philip R.P. The emergence of stable isotopes in environmental and forensic geochemistry studies: a review // *Environ. Chem. Lett.* 2007. V. 5. № 2. P. 57–66.
  42. Ratnayake A.S. Paleoenvironmental Reconstructions using Organic Source Indicators: A Summary of Examples from Sri Lanka // *J. Tropical Forestry Environ.* 2018. V. 8. № 2. P. 1–12.  
<https://doi.org/10.31357/jtfe.v8i2.3759.g2983>
  43. Sánchez-García L., Vonk J.E., Charkin A.N., Kosmach D., Dudarev O.V., Semiletov I.P., Gustafsson Ö. Characterisation of three regimes of collapsing Arctic ice complex deposits on the SE Laptev Sea coast using biomarkers and dual carbon isotopes // *Permafrost and Periglacial Processes.* 2014. V. 25. № 3. P. 172–183.
  44. Schirrmeister L., Schwamborn G., Overduin P.P., Strauss J., Fuchs M.C., Grigoriev M., Yakshina I. et al. Yedoma Ice Complex of the Buor-Khaya Peninsula (southern Laptev Sea) // *Biogeosciences.* 2017. V. 14. № 5. P. 1261–1283.
  45. Slater G.F., Dempster H.S., Sherwood Lollar B., Ahad J. Headspace analysis: a new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 1. P. 190–194.
  46. Slater G.F., Ahad J.M.E., Sherwood Lollar B., Allen-King R., Sleep B. Carbon isotope effects resulting from equilibrium sorption of dissolved VOCs // *Analyt. Chem.* 2000. V. 72. № 22. P. 5669–5672.
  47. Stogiannidis E., Laane R. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities // *Reviews of environmental contamination and toxicology.* Springer, Cham. 2015. P. 49–133.
  48. Tan Y.L., Kong A., Monetti M.A. Biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in an Alaskan arctic lake sediment // *Polycyclic Aromatic Compounds.* 1996. V. 9. № 1–4. P. 185–192.
  49. Vasil'chuk Yu.K., Vasil'chuk J.Yu., Budantseva N.A., Vasil'chuk A.C., Trishin A.Yu. High-Resolution Oxygen Isotope and Deuterium Diagrams for Ice Wedges of the Batagai Yedoma, Northern Central Yakutia // *Doklady Earth Sciences.* 2019. V. 487. Part 2. P. 986–989.  
<https://doi.org/10.1134/S1028334X19080312>
  50. Vonk J.E., Sánchez-García L., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Eglinton T.L., Andersson A., Gustafsson Ö. Molecular and radiocarbon constraints on sources and degradation of terrestrial organic carbon along the Kolyma paleoriver transect, East Siberian Sea // *Biogeosciences.* 2010. V. 7. № 10. P. 3153–3166.
  51. Wakeham S.G., Canuel E.A. Biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the San Joaquin River in California (USA), and current paradigms on their formation // *Environ. Sci. Poll. Res.* 2016. V. 23. № 11. P. 10426–10442.
  52. Wilcke W., Krauss M., Amelung W. Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): evidence for different sources in tropical and temperate environments? // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. № 16. P. 3530–3535.
  53. Yunker M.B., Macdonald R.W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada // *Org. Geochem.* 2003. V. 34. № 10. P. 1429–1454.

## Isotopic Composition of Carbon and Polyarenes in Pedogenic Material of Ice Wedges of Batagai Yedoma (Yakutia)

Yu. K. Vasil'chuk<sup>1,\*</sup>, A. D. Belik<sup>1</sup>, N. A. Budantseva<sup>1</sup>, A. N. Gennadiev<sup>1</sup>, and J. Yu. Vasil'chuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: vasilch\_geo@mail.ru

We investigated the isotopic composition of carbon and the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the pedogenic material of inclusions in ice wedges of the upper tier of the Batagai yedoma (Yakutia). Concentrations of 11 PAHs are equal to an average of 170 ppb (minimum 7 ppb, maximum 430 ppb), and  $\delta^{13}\text{C}$  content of soil lipids is equal to an average of  $-29\text{‰}$  (minimum  $-31.1\text{‰}$ , maximum  $-26.2\text{‰}$ ). The dominant polyarenes in the associations are phenanthrene and naphthalene homologues. Also, we found trace amounts of heavy PAHs, including benzo(a)pyrene, which is considered an indicator of pyrogenic processes. PAH contents and  $\delta^{13}\text{C}$  values in an ice wedges show a decreasing trend with depth. The values of  $\delta^{13}\text{C}$  and the PAH content indicate the pedogenic origin of the sediment, therefore, the sources of PAHs are plant residues, and wildfires. The trend of changes in polyarenes concentrations along the ice wedge is supposed to be associated with the changes of landscapes in the Late Pleistocene time.

**Keywords:** yedoma deposits, ice complexes, PAHs, carbon isotopes, Yakutia, Late Pleistocene landscapes, Entic Podzols