

# Polyunsaturated long-chain alkenones in the lake sediments of North-Minusinsk valley (southern Siberia) as a paleo-indicator of climate change

Short communication

LIMNOLOGY  
FRESHWATER  
BIOLOGY

Bulkhin A.O.<sup>1\*</sup>, Zykov V.V.<sup>1</sup>, Boyandin A.N.<sup>1</sup>, Marchenko D.N.<sup>1,2</sup>, Anishchenko O.V.<sup>1</sup>, Kabilov M.R.<sup>3</sup>, Rogozin D.Y.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Biophysics Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IBP SB RAS), Akademgorodok Str., 50/50, Krasnoyarsk region, Krasnoyarsk, 660036, Russia;

<sup>2</sup>Siberian Federal University (SibFU), 79 Svobodny Pr., Krasnoyarsk region, Krasnoyarsk, 660041, Russia;

<sup>3</sup>Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 8 Ac. Lavrentieva ave., Novosibirsk, 630090, Russia

**ABSTRACT.** The research of biochemical thermo- and salt-sensitive markers - long-chain alkenones in sediments of lakes of the North Minusinsk valley is an important contribution to the understanding of climatic changes in this region. We found that the total concentration of alkenones in the top layers of bottom sediments of saline lakes increases significantly at a salinity of about 20 g l<sup>-1</sup>. Also, it was found that the average chain length of alkenones in the surface sediments rises with increasing salinity and thus can be used as an indicator of salinity, and the ratio of alkenones C<sub>37</sub>/C<sub>38</sub> varies widely, suggesting that this index can be used as a paleo-indicator of salinity. The high correlation between  $U_{40}^K$ ,  $U_{40}^{K'}$  and  $U_{3738}^{K'}$  indices with salinity indicates their potential for paleosalinity reconstruction. The obtained functional dependences were additionally verified in the core of bottom sediments of Lake Utichie-3 and confirmed the possibility of using alkenones as a paleo-indicator of climatically determined salinity changes in endorheic lakes. The taxonomic composition of haptophyte algae and alkenone composition in the studied lakes were comparable to lakes in prairie regions of North America.

**Keywords:** long-chain alkenones, salinity indicator, lake sediments, haptophyte algae, South Siberia, paleoclimatology

**For citation:** Bulkhin A.O., Zykov V.V., Boyandin A.N., Marchenko D.N., Anishchenko O.V., Kalugin I.A., Rogozin D.Y. Polyunsaturated long-chain alkenones in the lake sediments of North-Minusinsk valley (southern Siberia) as a paleo-indicator of climate change // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - P. 286-291. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-286

## 1. Introduction

The climate fluctuation patterns in high latitudes of Asia, such as Siberia, remain poorly understood (Novenko et al., 2022). The North Minusinsk hollow is of special interest for paleoclimatic research. The lake sediments are one of the best natural «records» of climate. In arid and semi-arid regions, the water level of endorheic lakes responds sensitively to the «precipitation-evaporation» balance by changes in water volume and salinity. However, there are currently no reliable universal paleo-indicators of salinity. For the time being, the most promising are thermo- and salt-sensitive biochemical markers – polyunsaturated long-chain alkenones (LCA). LCA is C<sub>35</sub>-C<sub>42</sub> methyl- and ethyl ketones with 2-4 double bonds synthesized by haptophytic algae of the order Isochrysidales. In continental water bodies, temperature reconstruction by LCA is complicated due to the presence of several species that respond differently to temperature, but salinity reconstruction is no less important, and active research in this direction is currently underway (Zhao et al., 2014; Bulkhin et al., 2023). Functional correlations obtained by comparing LCA composition in surface sediment layers with salinity (core-top calibrations) are indirect, and their best verification is the analysis of LCA in the core of Lake Utichie-3 (down-core studies), for which instrumental observations of salinity and water level are available. Thus, the purpose of current study is to analyze the dependence of the composition of long-chain alkenones and their producers on physicochemical environmental factors in lake sediments of the

phytic algae of the order Isochrysidales. In continental water bodies, temperature reconstruction by LCA is complicated due to the presence of several species that respond differently to temperature, but salinity reconstruction is no less important, and active research in this direction is currently underway (Zhao et al., 2014; Bulkhin et al., 2023). Functional correlations obtained by comparing LCA composition in surface sediment layers with salinity (core-top calibrations) are indirect, and their best verification is the analysis of LCA in the core of Lake Utichie-3 (down-core studies), for which instrumental observations of salinity and water level are available. Thus, the purpose of current study is to analyze the dependence of the composition of long-chain alkenones and their producers on physicochemical environmental factors in lake sediments of the

\*Corresponding author.

E-mail address: [bulkhinlive@yandex.ru](mailto:bulkhinlive@yandex.ru) (A.O. Bulkhin)

**Received:** June 03, 2024; **Accepted:** August 28, 2024;

**Available online:** August 26, 2024

© Author(s) 2024. This work is distributed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.



North Minusinsk valley, and to assess the possibility of using alkenones as proxy for paleolimnological reconstructions of salinity.

## 2. Methods

In July 2019, May 2020 and July 2021, surface sediment samples were collected from the central part of 22 lakes located in the North-Minusinsk valley using a corer sampler UWITEC (Austria). In March 2015, a 67 cm long core of bottom sediments was extracted from the central part of Lake Utichie-3 through a hole in the ice. The top layers of bottom sediments with a thickness of 1 cm were placed in airtight polyethylene bags with the air removed and stored at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

The sediments of Lake Utichie-3 were dated based on the distribution of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , and  $^{226}\text{Ra}$  isotope activities. The measurements were carried out by employees of the V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (Novosibirsk). Before sampling, a YSI EXO2 multi-parameter water quality sonde (Yellow Springs, Ohio, USA) was used to measure vertical profiles of temperature, conductivity, dissolved oxygen content, and redox potential. The chemical composition of water was analyzed in the analytical laboratory of the Institute of Biophysics, SB RAS. For DNA analysis of haptophyte algae, water samples were collected near sediment sampling sites from 13 lakes in which alkenones were detected. DNA extraction, amplification, and sequencing were performed at the Genomics Core Facility SB RAS (ICBFM SB RAS, Novosibirsk). Phylogenetic tree construction was performed using the MEGA X molecular evolutionary genetics analysis program.

Long-chain alkenones were extracted 24 h with a mixture of chloroform and methanol (7:3, v/v) with 50  $\mu\text{L}$  of hexatriacontane ( $\text{C}_{36}$ ). The mixture was filtered, evaporated, then saponified with 5 mL of 6% KOH to separate fatty acids from neutral lipids. A GC-MS 7890/5975C gas chromatograph (Agilent Technologies, USA) with a VF-200MS capillary column (60 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$   $\times$  0.10  $\mu\text{m}$ ) was used to separate the components.

Redundancy analysis (RDA) was performed in the R software environment (<http://www.R-project.org>; R Development Core Team) using “vegan” package. To make the data more comparable and to eliminate the influence of measurement scale, all data were  $\log + 1$  transformed and standardized by Hellinger.

## 3. Results and discussion

The lakes differed significantly in salinity and other characteristics. Salinity ranged from 0.02 to 44  $\text{g l}^{-1}$  and depth ranged from 0.9 to 44 m. The four lakes in which alkenones were not detected were freshwater lakes. The alkenone concentrations in surface sediments varied widely from 4 to 7400  $\mu\text{g (g dry sediment)}^{-1}$  and increased at salinities around 20  $\text{g l}^{-1}$ . These results indicate the possibility of using alkenones as a qualitative indicator of transitions through the critical value of 20  $\text{g l}^{-1}$  in paleoreconstructions of saline lakes with sig-

nificant fluctuations in water level (and, consequently, salinity). The obtained data for the studied lakes confirm the conclusions of Zhao et al. (2014) that the average chain length of alkenones in surface sediments increases with increasing salinity and can be used as an indicator of salinity. The  $\text{C}_{37}/\text{C}_{38}$  alkenone ratio ranged from 1.11 to 3.54, which indicates the possibility of using this index as a paleo-indicator of salinity. The found correlation between  $U_{40}^K$  and  $U_{40}^{K'}$  indices with salinity indicates their potential for paleosalinity reconstruction. Also a positive correlation with salinity of the  $U_{3738}^{K'}$  index was found. The data were analysed using the RDA (redundancy analysis) method. The lakes were divided into three groups: saline stratified, freshwater and other saline lakes. Alkenones were detected only in the saline lakes present in the first and third groups. The total content of alkenones was strongly correlated with salinity.

The age of the sediment core from Lake Utichie-3 was about 150 years. The alkenone content qualitatively reflected the changes in lake salinity, in particular, it increased with the recorded increase in salinity in the sediments corresponding to the period of the 1920s. The indexes  $U_{40}^K$ ,  $U_{40}^{K'}$ ,  $U_{3738}^{K'}$ , as well as the average chain length and  $\text{C}_{37}/\text{C}_{38}$  ratio showed a positive correlation with salinity identical to that observed in a study of surface sediments (core-top study), which generally confirms the conclusions that DCA content in sediments reflects changes in lake level and salinity and can be used as a paleo-indicator for reconstructing these characteristics.

Four phylotypes belonging to the order Isochrysidales were found in samples from 13 lakes. Phylogenetic analysis showed that these phylotypes belong to Group 2 alkenone-producers, which is typical of saline continental lakes. Genetically similar related sequences were found in Canadian Prairies lakes, which can be explained by similar habitat conditions. Only in the slightly saline Lake Matarak a phylotype belonging to Group 1, which is specific for freshwater lakes.

## 4. Conclusions

The content of DCA in saline lakes of the North Minusinsk valley depends on salinity. In freshwater lakes, alkenones are not detected, whereas in saline lakes their content reaches a maximum at a salinity of about 20  $\text{g l}^{-1}$ . Thus, DCA in bottom sediments can be used as a paleo-indicator of lacustrine salinity. Analysis of the bottom sediment core of Lake Utichie-3 confirmed that the alkenone content reflects changes in water level and salinity. Thus, DCA can be used as a paleo-indicator of climate-driven changes in salinity in endorheic lakes and, consequently, of climate humidity. The taxonomic composition of alkenone-producers in salt lakes of the North Minusinsk valley is comparable to other regions of the world with similar climatic conditions, for example, in prairie regions of North America.

## Acknowledgements

This research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-17-00185 <https://rscf.ru/en/project/22-17-00185/>.

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

## References

Bulkhin A.O., Zykov V.V., Marchenko D.N. et al. 2023. Long-chain alkenones in the lake sediments of North-Minusinsk Valley (southern Siberia): implications for paleoclimate reconstructions. *Organic Geochemistry* 176(2023): 104541. DOI: [10.1016/j.orggeochem.2022.104541](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104541)

Novenko E.Y., Rudenko N.G., Mazei N.G. et al. 2022. Late Holocene vegetation and fire history in Western Putorana Plateau (subarctic Siberia, Russia). *The Holocene* 32(5): 433–441. DOI: [10.1177/09596836221074034](https://doi.org/10.1177/09596836221074034)

Zhao J., An C., Longo W.M. et al. 2014. Occurrence of extended chain lengths C<sub>41</sub> and C<sub>42</sub> alkenones in hypersaline lakes. *Organic Geochemistry* 75(2014): 48–53. DOI: [10.1016/j.orggeochem.2014.06.006](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.06.006)

# Полиненасыщенные длинноцепочечные алкеноны в отложениях озер Северо-Минусинской долины (Южная Сибирь), как палео-индикатор климатических изменений

Краткое сообщение

LIMNOLOGY  
FRESHWATER  
BIOLOGYБульхин А.О.<sup>1\*</sup>, Зыков В.В.<sup>1</sup>, Бояндин А.Н.<sup>1</sup>, Марченко Д.Н.<sup>1,2</sup>, Анищенко О.В.<sup>1</sup>, Кабилов М.Р.<sup>3</sup>, Рогозин Д.Ю.<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт биофизики, Сибирское отделение Российской Академии Наук (ИБФ СО РАН), ул. Академгородок, 50/50, Красноярский край, Красноярск, 660036, Россия;<sup>2</sup> Сибирский Федеральный Университет (СФУ), пр. Свободный 79, Красноярский край, Красноярск, 660041, Россия;<sup>3</sup> Институт химической биологии и фундаментальной медицины, Сибирское отделение Российской Академии Наук, пр. Академика Лаврентьева 8, Новосибирск, 630090, Россия

**АННОТАЦИЯ.** Исследование биохимических термо- и солечувствительных маркеров длинноцепочечных алкенонов в донных отложениях озер Северо-Минусинской котловины является важным вкладом в понимание климатических изменений данного региона. Было выявлено, что общее содержание алкенонов в поверхностных слоях донных отложений соленых озер значительно увеличивается при солёности около 20 г л<sup>-1</sup>. Также обнаружено, что средняя длина цепи алкенонов в поверхностных слоях увеличивается с увеличением солёности и может служить ее индикатором, а соотношение алкенонов C<sub>37</sub>/C<sub>38</sub> колеблется в широких пределах, что указывает на возможность использования данного индекса в качестве палео-индикатора солёности. Высокая корреляция между индексами  $U_{40}^K$ ,  $U_{40}^{K'}$  и  $U_{3738}^{K'}$  с солёностью, указывает на их потенциал для реконструкции палеосолёности. Полученные функциональные зависимости были дополнительно проверены в керне донных отложений озера Утичьё-3 и подтвердили возможность использования алкенонов в качестве палео-индикатора климатически обусловленных изменений солёности в бессточных озерах. Таксономический состав гаптофитовых водорослей и состав алкенонов в исследуемых озерах были сопоставимы с озерами степных районов Северной Америки.

**Ключевые слова:** длинноцепочечные алкеноны, индикатор солёности, донные отложения, гаптофитовые водоросли, Южная Сибирь, палеоклиматология

Для цитирования: Бульхин А.О., Зыков В.В., Бояндин А.Н., Марченко Д.Н., Анищенко О.В., Калугин И.А., Рогозин Д.Ю. Полиненасыщенные длинноцепочечные алкеноны в отложениях озер Северо-Минусинской долины (Южная Сибирь), как палео-индикатор климатических изменений // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - С. 286-291. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-286

## 1. Введение

Модели климатических флуктуаций в высоких широтах Азии, таких как Сибирь, изучены недостаточно (Novenko et al., 2022). Северо-Минусинская котловина представляет большой интерес для палеоклиматических исследований. Донные отложения озер – один из лучших природных «архивов» климата. В аридных и полуаридных регионах уровень воды бессточных озер чувствительно реагирует на баланс «осадки-испарение» изменением объема воды и солёности, однако надежных универсальных палео-индикаторов солёности пока нет. В последнее

время наиболее перспективными являются термо- и солечувствительные биохимические маркеры – полиненасыщенные длинноцепочечные алкеноны (ДЦА). ДЦА – это C<sub>35</sub>-C<sub>42</sub> метил- и этилкетоны с 2-4 двойными связями, синтезируемые гаптофитовыми водорослями порядка Isochrysidales. В континентальных водоемах реконструкция температуры по ДЦА затруднена из-за присутствия нескольких видов, по-разному реагирующих на температуру, однако реконструкция солёности является не менее важной задачей, и в настоящее время ведутся активные исследования в этом направлении (Zhao et al.,

\*Автор для переписки.

Адрес e-mail: [bulkhinlive@yandex.ru](mailto:bulkhinlive@yandex.ru) (А.О. Бульхин)

Поступила: 03 июня 2024; Принята: 28 августа 2024;

Опубликована online: 26 августа 2024

© Автор(ы) 2024. Эта работа распространяется под международной лицензией Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0.



2014; Bulkhin et al., 2023). Функциональные зависимости, полученные путем сравнения состава ДЦА в поверхностных слоях осадков с соленостью (core-top калибровки) – является косвенными, и их лучшей проверкой является анализ ДЦА в керне озера Утичье-3 (down-core), для которого имеются инструментальные наблюдения за соленостью и уровнем воды. Таким образом, целью настоящего исследования является анализ зависимости состава длинноцепочечных алкенонов и их продуцентов от физико-химических факторов среды в донных отложениях озер Северо-Минусинской котловины, а также оценка возможности использования алкенонов в качестве индикаторов для палеолимнологических реконструкций солености.

## 2. Материалы и методы

В июле 2019 года, мае 2020 года и июле 2021 года из центральной части 22 озер, расположенных в Северо-Минусинской котловине, с помощью гравитационного пробоотборника UWITEC (Австрия) были взяты пробы поверхностных отложений. В марте 2015 года из центральной части озера Утичье-3 через прорубь во льду был извлечён керн донных отложений длиной 67 см. Донные отложения озера Утичье-3 были датированы на основе распределения активностей изотопов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{226}\text{Ra}$ . Измерения проводились сотрудниками Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск). Перед отбором проб использовали погружной многоканальный зонд YSI EXO2 (Yellow Springs, Ohio, USA) для измерения вертикальных профилей температуры, проводимости, содержания растворённого кислорода и редокс-потенциала. Для анализа ДНК гаптофитовых водорослей отбирались пробы воды вблизи мест отбора донных отложений из 13 озер, в которых были обнаружены алкеноны. Выделение, амплификацию и секвенирование ДНК осуществляли в ЦКП «Геномика» СО РАН (ИХБФМ СО РАН, г. Новосибирск). Для построения филогенетического дерева использовалась программа анализа молекулярной эволюционной генетики MEGA X.

Длинноцепочечные алкеноны экстрагировали 24 часа смесью хлороформа и метанола (7:3, v/v) с 50 мкл гексатриаконтана ( $\text{C}_{36}$ ). Смесью фильтровали, выпаривали, затем омыляли 5 мл 6% КОН для отделения жирных кислот от нейтральных липидов. Для разделения компонентов использовали газовый хроматограф ГХ-МС 7890/5975C (Agilent Technologies, США) с капиллярной колонкой VF-200MS (60 м × 250 мкм × 0.10 мкм).

В программной среде R (<http://www.R-project.org>; R Development Core Team) выполняли многомерный анализ методом RDA (redundancy analysis, анализ избыточности) с использованием пакета *vegan*. Чтобы сделать данные более сопоставимыми и устранить влияние масштабов измерений, все данные предварительно были (log+1) трансформированы и стандартизованы по Хеллинджеру (Hellinger).

## 3. Результаты и обсуждение

Озера значительно различались по солености и другим характеристикам. Соленость варьировала от 0.02 до 44 г л<sup>-1</sup>, а глубина — от 0.9 до 44 м. Четыре озера, в которых не детектировались алкеноны были пресными. Содержание алкенонов в поверхностных слоях донных отложений менялось в широком диапазоне от 4 до 7400 мкг (г сухого осадка)<sup>-1</sup> и увеличивалось при соленостях около 20 г л<sup>-1</sup>. Эти результаты указывают на возможность использования алкенонов в качестве качественного индикатора переходов через критическое значение 20 г л<sup>-1</sup> при палеорекострукциях соленых озер со значительными колебаниями уровня воды (и, следовательно, солености). Полученные результаты по исследованным озерам подтверждают выводы Zhao et al. (2014) о том, что средняя длина цепи алкенонов в поверхностных отложениях увеличивается с увеличением солености и может служить ее индикатором. Соотношение алкенонов  $\text{C}_{37}/\text{C}_{38}$  варьировалось от 1.11 до 3.54, что указывает на возможность использования данного индекса в качестве палео-индикатора солености. Обнаруженная корреляция между индексами  $U_{40}^K$  и  $U_{40}^{K'}$  с соленостью указывает на их потенциал для реконструкции палеосолености. Также была выявлена положительная корреляция с соленостью индекса  $U_{3738}^{K'}$ . Полученные данные были проанализированы с использованием метода RDA (анализ избыточности). Озера разделились на три группы: соленые стратифицированные, пресные и другие соленые озера. Алкеноны были обнаружены только в соленых озерах, присутствующих в первой и третьей группах. Общее содержание алкенонов сильно коррелировало с соленостью.

Возраст керна из озера Утичье-3 составил около 150 лет. Содержание алкенонов качественно отражало изменения солености озера, в частности, оно увеличивалось с задокументированным увеличением солености в слоях, соответствующих периоду 1920-х годов. Индексы  $U_{40}^K$ ,  $U_{40}^{K'}$ ,  $U_{3738}^{K'}$ , а также средняя длина цепи и отношение  $\text{C}_{37}/\text{C}_{38}$  показали положительную корреляцию с соленостью, аналогичную наблюдаемой в исследовании поверхностных слоев донных отложений (core-top исследовании), что в целом подтверждает выводы о том, что содержание ДЦА в донных отложениях отражает изменения уровня и солености воды в озере и может использоваться в качестве палео-индикатора для реконструкции этих характеристик.

В образцах из 13 озер было обнаружено четыре филопита, принадлежащих к порядку Isochrysidales. Филогенетический анализ показал, что эти филопиты относятся к Группе 2 алкенон-продуцентов, которая характерна для соленых континентальных озер. Близкие генетически родственные последовательности были обнаружены в озерах Канадских прерий, что можно объяснить схожими условиями обитания. Только в слабосоленом озере Матарак был обнаружен филопит Группы 1, характерный для пресных озер.

#### 4. Заключение

Содержание ДЦА в соленых озерах Северо-Минусинской котловины зависит от солености. В пресных водоемах алкеноны не обнаружены, тогда как в соленых их содержание достигает максимума при солености около 20 г л<sup>-1</sup>. Таким образом, ДЦА в донных отложениях могут использоваться как палео-индикатор солености озера. Анализ керн донных отложений озера Утиче-3 подтвердил, что содержание алкенонов отражает изменения уровня и солености воды. Таким образом, ДЦА могут использоваться как палео-индикатор климатически обусловленных изменений солености в бессточных озерах, а следовательно, и влажности климата. Таксономический состав алкенон-продуктов в соленых озерах Северо-Минусинской котловины аналогичен составу продуктов других регионов мира с подобными климатическими условиями, например, в степных районах Северной Америки.

#### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-17-00185 <https://rscf.ru/en/project/22-17-00185/>.

#### Конфликт интересов

Авторы не имеют конфликта интересов.

#### Список литературы

- Bulkhin A.O., Zykov V.V., Marchenko D.N. et al. 2023. Long-chain alkenones in the lake sediments of North-Minusinsk Valley (southern Siberia): implications for paleoclimate reconstructions. *Organic Geochemistry* 176(2023): 104541. DOI: [10.1016/j.orggeochem.2022.104541](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104541)
- Novenko E.Y., Rudenko N.G., Mazei N.G. et al. 2022. Late Holocene vegetation and fire history in Western Putorana Plateau (subarctic Siberia, Russia). *The Holocene* 32(5): 433–441. DOI: [10.1177/09596836221074034](https://doi.org/10.1177/09596836221074034)
- Zhao J., An C., Longo W.M. et al. 2014. Occurrence of extended chain lengths C<sub>41</sub> and C<sub>42</sub> alkenones in hypersaline lakes. *Organic Geochemistry* 75(2014): 48–53. DOI: [10.1016/j.orggeochem.2014.06.006](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.06.006)