

И. Р. КЛЕСМЕНТ, Е. Б. БОНДАРЬ

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭВОЛЮЦИИ САПРОПЕЛИТОВ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПАЛЕОНТОЛОГИИ

Первые на Земле живые организмы возникли в условиях бескислородной атмосферы. Кислород появился в атмосфере позднее — благодаря тому, что эти организмы приобрели способность к фотосинтезу. Мы придерживаемся мнения Л. Беркнера и Л. Маршалла о том, что земная атмосфера начала превращаться в окислительную — когда в ней появились следовые количества кислорода — около 2—3 млрд. лет тому назад, а аэробной — с близким к современному содержанием кислорода — она стала в силуре [1]. Прокариотические организмы сформировали атмосферу, а ее состав, в свою очередь, оказал активное воздействие на состав, продуктивность и эволюцию живой материи. Таким образом, развитие жизни происходило в системе: организмы—вода—атмосфера—минеральное вещество.

Развитие жизни можно проследить по данным молекулярной палеонтологии — по молекулярному и атомарному (изотопному) составу fossilized органического вещества, учитывая при этом химические процессы, происходившие в органическом веществе при fossilization, а также при его взаимодействии со средой.

В течение длительного периода мы исследовали разновозрастные отложения концентрированного fossilized углерода сапропелитового типа (горючие сланцы, богхеды) более чем пятидесяти месторождений, начиная с современных отложений (балхашит, озерные сапропели) и кончая имеющими возраст 1,8 млрд. лет (шунгит Карелии) (таблица). Основными структурными элементами органического вещества сапропелитов являются прямолинейные и — в меньшей мере — разветвленные углеродные цепи, предшественниками которых были соответственно жирные кислоты и изопреноидные структуры. Согласно комплексной схеме анализа, предложенной в [2], битумоиды и минеральную часть каустобиолитов исследовали обычными геохимическими методами, а нерастворимую часть органического вещества (кероген) подвергали деструкции окислительными (азотная кислота, перманганат калия) и восстановительными (пиролиз, гидрогенизация, термическое растворение) методами. Продукты деструкции анализировали хроматографическими и спектральными методами.

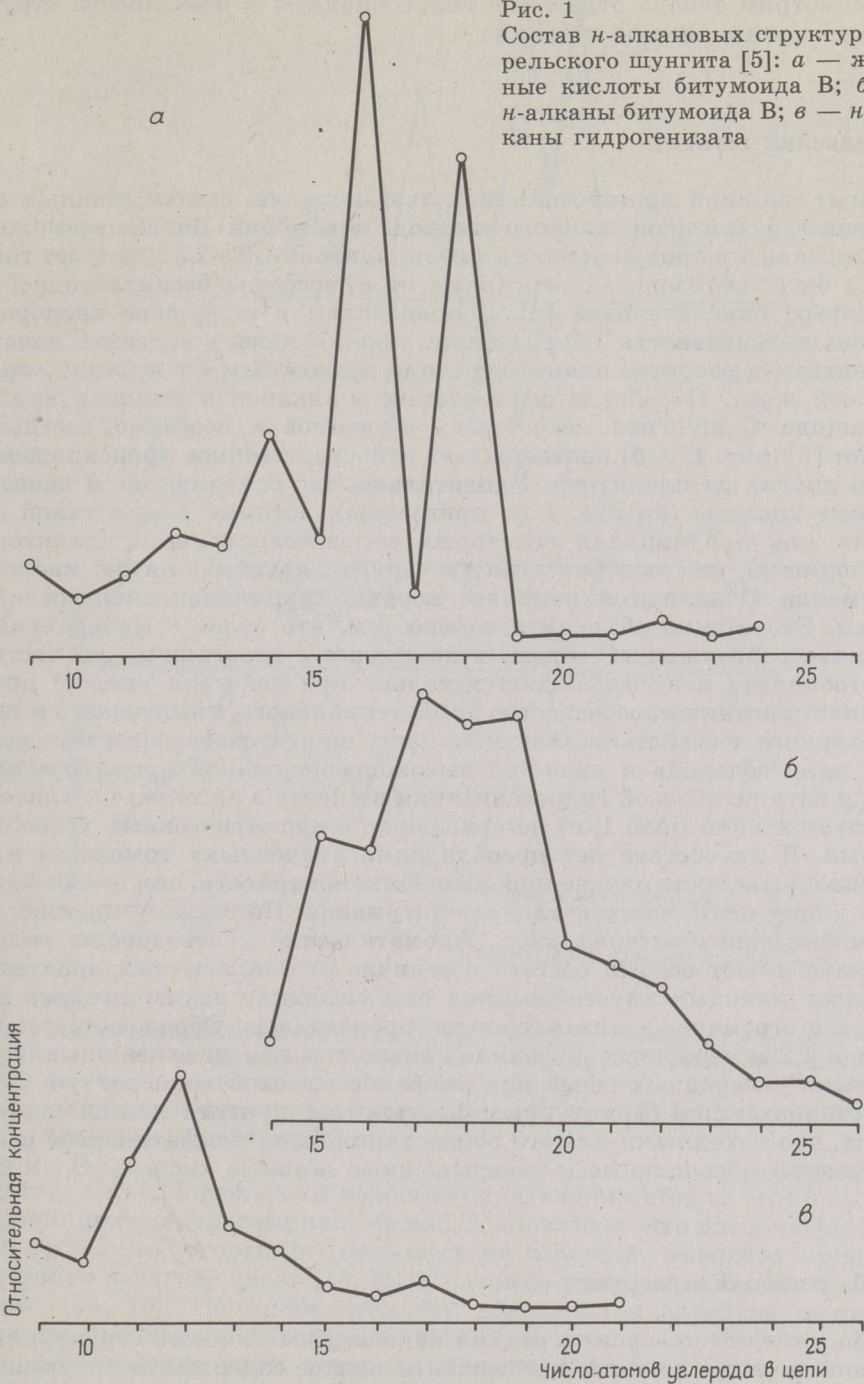
Как известно, анаэробной стадии диагенеза достигает только самая стабильная часть живых организмов — липоиды, состоящие в основном из жирных кислот. Жирные кислоты с четным числом атомов углерода при керогенообразовании декарбоксилируются, и на месте карбоксильной группы образуется углерод-углеродная связь с циклической частью протокерогена [3]. В результате цепи бывших жирных кислот в структуре керогена содержат нечетное число атомов углерода. Основным источником разветвленных цепей каустобиолитов является фитольная цепь хлорофилла, которая из-за спиртового характера и особенностей

Характеристика некоторых сапропелитов, %

Сапропелит	Время образования	Возраст, млн. лет	Содержание битумоидов			Элементный состав керогена					
			A	C	C	H	N	S	O		
Шунгит (Карельская АССР)		1800	0,06	0,17		91,8	1,3	1,0	1,1	4,8	
Кукерсит (ЭССР)		460	0,4	0,2		77,4	9,4	0,5	1,5	11,2	
Припятский сланец (БССР)		360	3,7			69,9	10,4	0,8	3,7	15,2	
Усть-каменогорский сланец (КазССР)		280	2,3			77,6	7,5	2,5	1,0	11,4	
Чаганский сланец (Оренбургская обл.)		140	1,1	0,8		62,5	8,2	1,0	8,7	19,6	
Болтышский сланец (УССР)		40	2,0	1,0		68,0	7,3	1,3	1,5	17,7	
Новодмитровский сланец (УССР)		25	8,3			69,3	10,0	1,5		18,2	
Балхашит (КазССР)		—	5,0	8,7		77,1	11,1	0,7	0,9	10,2	

Рис. 1

Состав *n*-алкановых структур карельского шунгита [5]: *a* — жирные кислоты битумоида В; *б* — *n*-алканы битумоида В; *в* — *n*-алканы гидрогенизата



пространственной конфигурации не может включиться в структуру керогена по описанному выше механизму. Поэтому разветвленные цепи накапливаются в основном в битумоиде. Обычно при низком содержании (менее 5% на кероген) и сингенетичном происхождении битумоида его состав отличается от состава керогена, так как кроме соединений с разветвленной структурой в нем концентрируются и длинноцепочечные углеводороды, которые сравнительно легко отщепляются от структуры керогена.

Рассмотрим теперь отдельные каустобиолиты и особенности структуры их органического вещества.

Карельский шунгит

Шунгит (нижний протерозой) является, пожалуй, самым мощным отложением fossilized углерода докембрия. Вполне возможно, что высокая биопродуктивность фитопланктона 1,9—2,3 млрд. лет тому назад была обусловлена переходом от атмосферы бескислородной к атмосфере окислительной [4]. С появлением в атмосфере кислорода и озона интенсивность УФ-радиации, проникавшей в водоемы, начала снижаться, и развитие планктона стало возможным и в верхних слоях морской воды. Преобладание в составе *n*-алканов и жирных кислот битумоида С шунгита «нечетных» *n*-алканов и, особенно, «четных» кислот [5] (рис. 1, а, б) подтверждает непосредственное происхождение тех и других из планктона. Удивительно, что сохранились и ненасыщенные кислоты (на рис. 1 не приведены), которые имеют такой же состав, как и в липидах некоторых видов современного планктона.

В шунгите, как и в большинстве других каустобиолитов, кислоты битумоида С являются наиболее хорошо сохранившимися соединениями. Это можно объяснить только тем, что связь с минеральным веществом (битумоид С связан в комплексе с неорганической частью каустобиолита и высвобождается только при действии кислот) предохраняет органическое вещество от бактериального, химического и температурного воздействия. Основная часть шунгитового вещества содержит мало водорода и является высокопревращенной ароматической.

При каталитической гидрогенизации шунгита в автоклаве *n*-алканов образуется мало (рис. 1, в) по сравнению с ароматическими углеводородами. В их составе нет преобладания «нечетных» гомологов и, в противоположность отмеченной выше закономерности, они имеют большую длину цепи, чем у *n*-алканов битумоида. По нашему мнению, их происхождение бактериальное. Ароматические углеводороды гидрогенизата имеют особый состав: в отличие от аналогичных продуктов из более молодых каустобиолитов они содержат исключительно дифенил и его моно- и дизамещенные производные. Образование дифенила и 1,2-замещенных дифенилов возможно при циклизации алифатических углеродных цепей при умеренно высокой температуре. Судя по установленным структурным фрагментам шунгита можно сделать вывод, что исходными для его образования были алифатические цепи, в основном насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты C₁₆ и C₁₈.

Прибалтийский кукерсит

Прибалтийский кукерсит (средний ордовик) имеет много структурных особенностей, в том числе чрезвычайно низкое содержание битумоида, обусловленное его аллохтонным происхождением и седиментацией в условиях окислительной атмосферы [6]. *n*-Алканы и жирные кислоты битумоида содержат в цепи 14—24 атома углерода (рис. 2, а, б), и их состав свидетельствует о том, что *n*-алканы («нечетные») образовались в результате декарбокислирования тех же «четных» кислот, которые присутствуют и в битумоиде. Углеродные цепи *n*-алканов битумоида длиннее, чем цепи в керогене, которые содержат преимущественно до 17 атомов углерода. Как уже указывалось, подобное явление часто наблюдается при низком содержании битумоида.

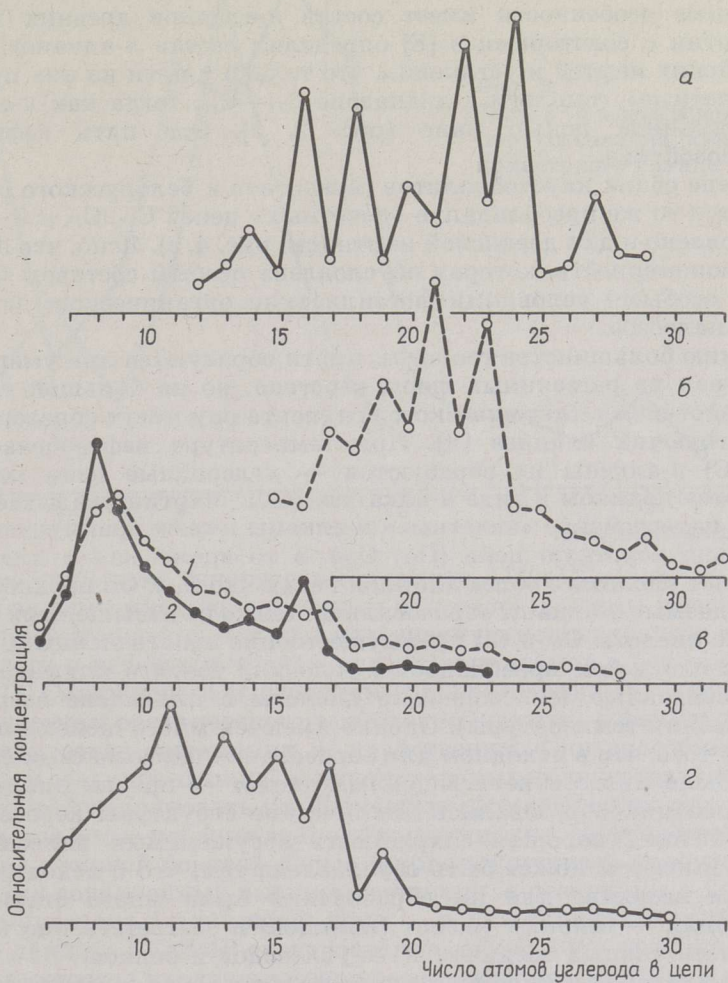


Рис. 2

Состав *n*-алкановых структур прибалтийского кукурсита: *а* — жирные кислоты битумоидов А и С; *б* — *n*-алканы битумоидов А и С; *в* — *n*-алканы (1) и *n*-алкены (2) смолы полукоксования; *г* — состав *n*-алканов нефти месторождения Джон Крик в США (ордовик) [5], приведен для сравнения

Состав *n*-алкановых цепей керогена определяли методом термической деструкции (полукоксование). Из рис. 2, *в* явствует, что длинноцепочечные *n*-алканы, которые отщепляются от керогена, содержат преимущественно нечетное число (13, 15, 17) атомов углерода, а *n*-алкены-1 — четное (14, 16). Повторим, что при образовании керогена жирные кислоты декарбосилируются, и поэтому их цепи в структуре керогена содержат на один атом углерода меньше, чем в исходной кислоте. Особый состав пиролизата объясняется тем, что при образовании *n*-алкана углеродная цепь отрывается целиком, а при образовании *n*-алкена один атом углерода остается в виде метильной группы у ядра керогена [7]. В результате цепи *n*-алкенов содержат уже на два атома углерода меньше, чем в исходных жирных кислотах (C₁₄, C₁₆, C₁₈).

Из множества исследованных нами сапропелитов самая высокая «нечетность» *n*-алканов и «четность» *n*-алкенов установлена для смол полукоксования двух раннепалеозойских сланцев — кукурсита и верхнедевонского белорусского (подробно будет охарактеризован дальше).

Аналогичные особенности имеет состав *n*-алканов древних нефтей. Р. Л. Мартин с соавторами в [8] определил состав *n*-алканов сорока фанерозойских нефтей и установил, что только у пяти из них преобладают «нечетные» гомологи в диапазоне C_{11} — C_{19} , тогда как *n*-алканов с более длинной цепью мало (рис. 2, 2). Эти пять нефтей — раннепалеозойские.

В керогене обоих каустобиолитов (кукерсита и белорусского сланца) наблюдается то же преобладание «нечетных» цепей C_{13} , C_{15} и C_{17} , которое установлено и для девонской нефти (см. рис. 4, 2). Ясно, что это уже общая закономерность, которая обусловлена особым составом биопродукции и особыми условиями fossilization органического вещества в раннем палеозое.

По мнению большинства геологов, нефти образуются при умеренных температурах из рассеянных форм керогена, но на большой глубине или под действием геотермического градиента они могут образовываться и из горючих сланцев [9]. При температуре нефтеобразования (60 — 190°C) *n*-алкены не образуются — углеродные цепи керогена отщепляются целиком в виде *n*-алканов. Р. Л. Мартин указывает в [8] на то, что палеозойские «нечетные» *n*-алканы имеют преимущественно относительно короткую цепь (C_{11} , C_{13}), в то время как в планктоне преобладают кислоты с более длинной цепью (до C_{18}). Он предполагает, что обсуждаемые *n*-алканы образовались только из насыщенных кислот (биогенные кислоты C_{16} и C_{18} преимущественно ненасыщенные), синтез которых в планктоне преобладает в условиях теплого климата (отношение насыщенные/ненасыщенные кислоты в планктоне возрастает при повышении температуры). Однако имеются многочисленные доказательства того, что в исходном для образования палеозойских сланцев веществе было много и ненасыщенных кислот — при их циклизации и полимеризации образовались циклические структуры керогена. По нашему мнению, хорошая сохранность обсуждаемых палеозойских керогенов и нефтей может быть обусловлена тем, что в исходном биологическом веществе для их образования было много стабильных составляющих — жирных кислот (липидов) и соответственно меньше реакционноспособных соединений — углеводов и белков.

Имеется много данных, которые подтверждают, что содержание углекислого газа в древней атмосфере было в 10 — 100 раз больше, чем в настоящее время [1, 4, 10]. В подобной среде количество липидов в живых организмах увеличивается, и в планктоне их доля может достигать 75% от сухого веса вместо обычных 2 — 10% . В свою очередь, микробиологические процессы преобразования липидов, в результате которых образуются *n*-алканы с монотонным изменением концентрации в гомологическом ряду, протекали вяло. Как исключение, хорошая сохранность кукерсита может быть обусловлена его аллохтонным происхождением [6].

Раннепалеозойские каустобиолиты и роль резорциновых структур в их органическом веществе

Важное значение в биогеохимической эволюции органического вещества на Земле имеют фенольные структуры. При пиролизе всех сапропелитов образуется небольшое количество (1 — 3% на кероген) одноатомных фенолов, которые, независимо от характера исходного вещества, имеют сходный состав. Предшественниками этих фенолов мы считаем углеводы. Лишь при пиролизе кукерсита образуется много (8 — 10% на кероген) двухатомных фенолов с резорциновой структурой, которые имеют длинную боковую цепь (1,3-дигидрокси-5-алкилбензолы) (рис. 3, кривая 1). Небольшое их количество (2 — 3%) образуется

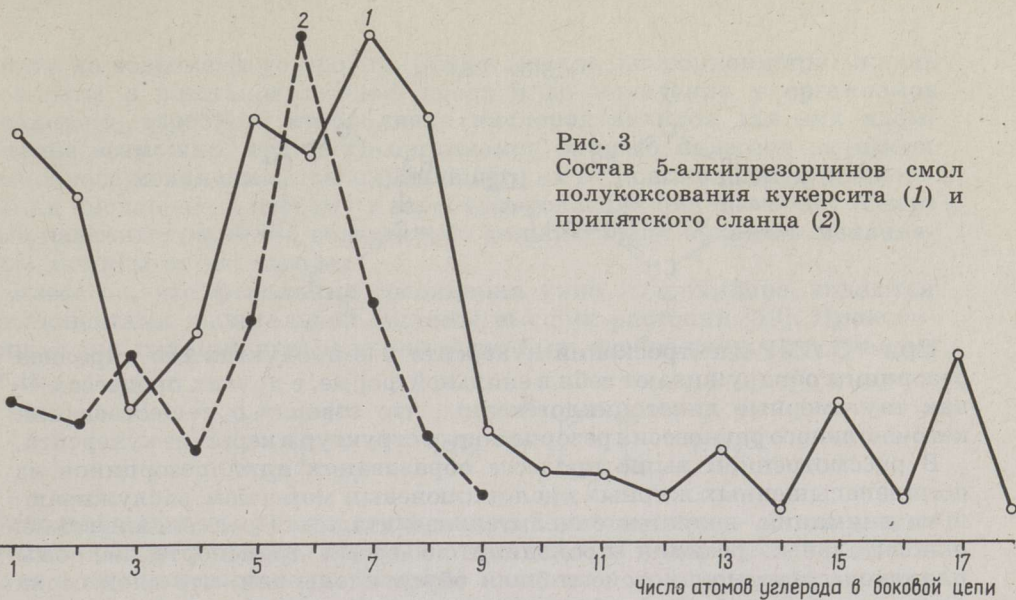


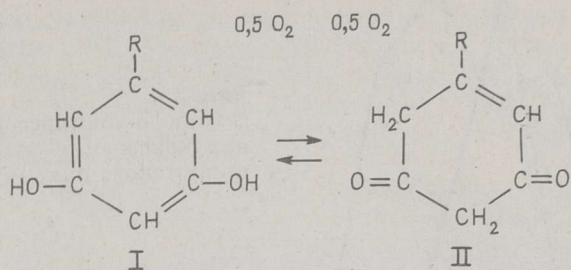
Рис. 3
Состав 5-алкилрезорцинов смол
полукоксования кукурсита (1) и
припятского сланца (2)

и при пиролизе белорусских сланцев [11, 12] (рис. 3, кривая 2).

По нашему мнению, резорцины кукурсита должны иметь биологическое происхождение, так как повышенную концентрацию в них имеют гомологи с нечетным числом углеродных атомов в боковой цепи (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17). Синезеленым водорослям (цианобактериям) — исходным биопродуцентам органического вещества кукурсита — фенольные и другие ароматические соединения не свойственны. Они способны синтезировать эти соединения лишь в незначительных количествах, а бактерии — только аккумулировать их. Биосинтез ароматических структур характерен для более поздних этапов эволюции живого вещества. Так, резорцины с длинной боковой цепью (кардол, урушиол) присутствуют в некоторых современных высших растениях, а резорцины с 1, 3, 5 и 7 атомами углерода в алкильной цепи — в лишайниках и грибах.

По данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии, около 10% органического углерода кукурсита входит в состав ароматических структур. Однако до сих пор окончательно не решен вопрос о том, присутствуют ли резорциновые структуры в керогене кукурсита, или они образуются в ходе его термической деструкции. В работах [3, 6] выдвинута гипотеза, что структурные особенности кукурсита, в том числе наличие в нем структур — предшественников для образования резорцинов, обусловлены тем, что он образовался в условиях окислительной атмосферы (450 млн. лет тому назад в атмосфере было уже около 1% кислорода) и является аллохтонным, то есть кероген кукурсита образовался не на месте его теперешнего залегания.

Согласно этой гипотезе, исходными биологическими веществами для образования резорцинов были полиненасыщенные жирные кислоты C_{20} , C_{22} и C_{24} (*n*-алкановые цепи керогена кукурсита образовались из кислот C_{14} , C_{16} и C_{18}). Двойные связи в них изолированы и удалены от карбоксильной группы. При фоссилизации этих кислот последовательно протекали реакции: 1) изомеризация двойных связей в сопряжение с карбоксильной группой; 2) гидратация двойных связей; 3) дегидрирование гидроксильных групп в карбонильные (окислительная стадия); 4) циклизация поли- β -карбонильной цепи путем альдольной конденсации. В результате образовались циклические дикетоны 1-алкил-1-гидрокси-3,5-диоксоциклогексаны, которые после отщепления молекулы воды при диагенезе или пиролизе таутомеризовались в ароматические соединения — 5-алкилрезорцины, которые могут существовать как в енольной (I), так и в кето-форме (II):



При ^{13}C ЯМР-спектроскопии кукурсита и в продуктах его пиролиза резорцины обнаруживают себя в енольной форме, в других процессах — как таутомерные дикетоксилогексаны, что говорит о существовании кето-енольного равновесия резорциновых структур в керогене кукурсита.

В рассмотренном выше процессе образования алкилрезорцинов из полиненасыщенных жирных кислот ключевым моментом, заслуживающим внимания, является окислительная стадия. Предположительно, окислительные реакции проходили во время транспорта некромы планктона в водном потоке и были обусловлены тем, что слой озона тогда лежал еще близко к поверхности земли, что делало возможным проникновение в воду УФ-радиации, под действием которой протекают радикальные реакции окисления. Известно, что и в настоящее время в растениях высокогорных районов в зоне активного УФ-освещения образуются поли- β -карбонильные структуры [13], а в океане на границе «воздух—вода» из планктона образуется СО [14].

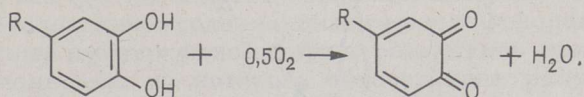
Таким образом, наличие резорциновых структур в кукурсите можно объяснить его специфическими аллохтонным образованием и окислительными условиями при седиментации. Но резорциновые структуры присутствуют и в наземных растениях, стоящих на низкой ступени эволюции. Известно, что первые наземные растения — мхи и лишайники появились в силуре (405—440 млн. лет тому назад) одновременно с превращением атмосферы из окислительной в аэробную [15]. Среди современных растений они наиболее примитивны, зато приспособлены к крайне неблагоприятным условиям жизни — резким колебаниям температуры и влажности. Лишайники, кроме того, можно рассматривать как переходное звено от планктона к высшим растениям — это симбиоз водорослей и грибов, классический пример мутуализма [16]. Для нас интересно то, что, во-первых, накопление кукурсита и возникновение лишайников — это последовательные события ордовика — силура, а во-вторых, и кукурсит и лишайники содержат резорцины или подобные им структуры. Такое совпадение является редким фактом в биогеохимии и дает нам основание выдвинуть гипотезу о том, что синтез резорцинов лишайниками связан с повышением концентрации кислорода в атмосфере.

Исторически биосфера Земли многократно претерпевала резкие изменения, которые сопровождалась исчезновением многих видов растений и животных (экологические катастрофы). Самая известная из них — вымирание динозавров на границе мезозой—кайнозой. Наиболее популярное объяснение причин этого события — столкновение Земли с большим метеоритом, в результате чего повысилась концентрация иридия в биосфере [17]. Менее известно то, что следующее по масштабам фанерозойское исчезновение (эстинкция?) видов (20% всех семейств) приурочено к границе ордовик—силур и произошло 440 млн. лет тому назад. В этот раз ему не предшествовало отравление биосферы иридием.

По мнению эстонских геологов [18], эта эстинкция видов была обусловлена глобальным оледенением, в результате которого уровень Мирового океана понизился на 50—100 м. В это же время, по Л. Беркнеру и Л. Маршаллу [1], концентрация кислорода в атмосфере возросла

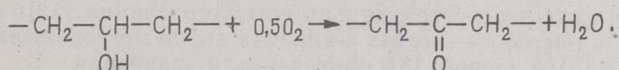
почти до современного уровня. Общее мнение эволюционистов: жизнь возникла в восстановительной среде и до появления у организмов механизма аэробного метаболизма кислород являлся для них ядом. Вполне возможно, что часть организмов раннего палеозоя не имела защитного механизма, предохранявшего их от повысившейся концентрации кислорода, и поэтому в аэробных условиях они вымерли. А первые наземные растения обязательно должны были обладать механизмом защиты от кислорода.

Известно, что фенольные соединения типа гидрохинона являются компонентами дыхательной системы высших растений [19]. Происходящие при дыхании превращения могут быть изображены в следующем виде:



Фенолы с гидроксильными группами в 1,2-положениях — это типичные составляющие лигнина, который отсутствует в водорослях, но изобилует в высших растениях. Жирные кислоты и другие алифатические соединения в планктоне образуются простым биосинтетическим путем — последовательным присоединением двууглеродных (ацетатных) единиц [16]. Лигнин образуется более сложным путем, который обусловлен следующей ступенью эволюции биосинтеза. В нашей работе следует учитывать синтез фенольных соединений C₆—C₃-ряда [20].

С понижением уровня Мирового океана в результате силурийского оледенения [18], о котором говорилось выше, произошла значительная перестройка мелководных экосистем — как следствие отступления моря из шельфовых зон. К этому времени и следует отнести возникновение первых наземных растений, таких, как лишайники, которые появились в результате эволюции водорослей, приспособившихся к жизни на суше. Эти мутанты подвергались воздействию непривычных для них повышенных концентраций кислорода. По принципу Ле-Шателье, при оказании на систему внешнего воздействия (давление кислорода) в системе происходят процессы, которые это внешнее воздействие ослабляют (поглощение кислорода). По нашему предположению, поглощение кислорода происходило тем же путем, который был предложен в нашей гипотезе образования поли-β-карбонильной цепи из ненасыщенных жирных кислот, изложенной в [3]:



Образующаяся поликарбонильная цепь дальше легко превращается в алкилрезорцин, стабильный и в суровых условиях палеобиосферы. Укажем, что резорцины (1,3-диоксибензолы) в отличие от гидрохинонов (1,2-диоксибензолы) более стабильны, так как из-за структурных особенностей дальше окисляются с трудом. Таким образом, по нашему мнению, синтез алкилрезорцинов первыми наземными растениями представлял собой их защитную реакцию против окислительной среды.

Белорусские сланцы

В белорусских сланцах (Припятское и другие месторождения, девон), как и в кукурсите, хорошо сохранились цепи жирных кислот, и при пиролизе сланцев образуется и небольшое количество алкилрезорцинов [11, 12]. В отличие от кукурсита, в керогенообразовании этих сланцев участвовали кислоты, содержащие не более 16 атомов углерода

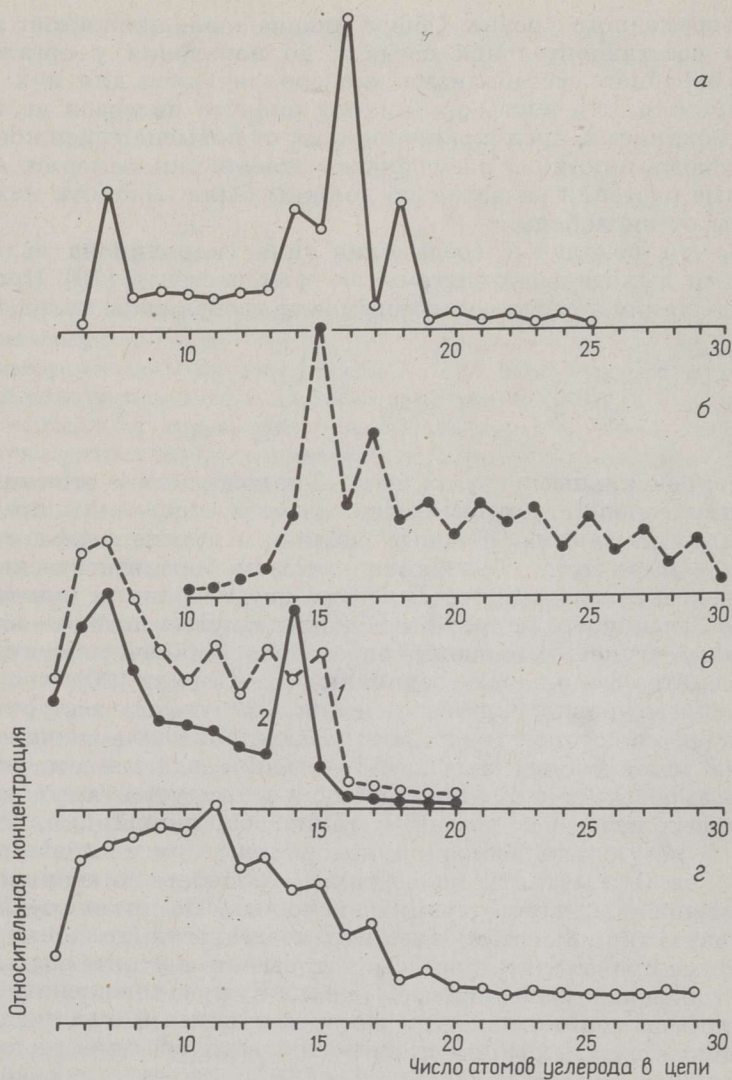


Рис. 4

Состав *n*-алкановых структур припятского сланца [12]: а—в те же, что на рис. 2; г — состав *n*-алканов нефти месторождения Каукаулин в США (девон) [8], приведен для сравнения

(рис. 4, а—б). Характерно и то, что при пиролизе припятского сланца образуется много *n*-алкена-1 C_{14} , в то время как в случае кукурсита — C_{16} . Причины такого обильного образования указанных *n*-алкенов пока не известны.

По длине алкильной цепи резорцины припятского сланца (рис. 3, кривая 2) близки к резорцинам лишайников, но не имеют характерной для последних «нечетности». В противоположность кукурситу структурные особенности припятских сланцев не могут быть связаны с особыми фаціальными условиями седиментации. Они образовались в девоне, когда содержание кислорода в атмосфере было близким к современному, а остальные условия — такими же, как при генезисе преобладающего большинства горючих сланцев [21]. Однако, несмотря на различный генезис, для кукурсита и припятского сланца можно отметить общие черты: с одной стороны, это хорошая сохранность цепей жирных кислот первичных биопродуцентов, что, в свою

очередь, объединяет эти сланцы с раннепалеозойскими нефтями (рис. 4), с другой — наличие в обоих сланцах резорциновых структур. Как правило, для каустобиолитов, исходное вещество для образования которых подверглось сильной бактериальной переработке, характерно высокое содержание разветвленных и нафтеновых структур и монотонное распределение *n*-алканов. Таких структур в кукурсите, припятском сланце и раннепалеозойских нефтях мало, что указывает на вялость протекания бактериальных процессов. По нашему мнению, угнетающее действие на бактерии оказывали резорцины, присутствующие в некротоме планктона.

Бактерицидное действие фенолов, в том числе и резорцинов, хорошо известно [19], так же, как и консервирующее действие торфа, мха и лишайников, обусловленное содержащимися в них фенолами. По нашему предположению, именно фенолы типа резорцинов присутствовали в отмершем планктоне, из которого образовались раннепалеозойские горючие сланцы и рассеянный кероген. Из последних, в результате последующего катагенеза, образовались нефти, содержащие много «нечетных» *n*-алканов. При нефтеобразовании *n*-алканы отщепляются от керогена по такому же механизму, как и при полукоксовании [7].

Таким образом, хорошую сохранность *n*-алкановых цепей в некоторых раннепалеозойских керогенах и в образовавшихся из них нефтях обусловило наличие резорциновых структур. Керогены же большинства исследованных нами раннепалеозойских горючих сланцев, не содержащие резорциновых структур, сильно превращены за счет бактериальной деятельности.

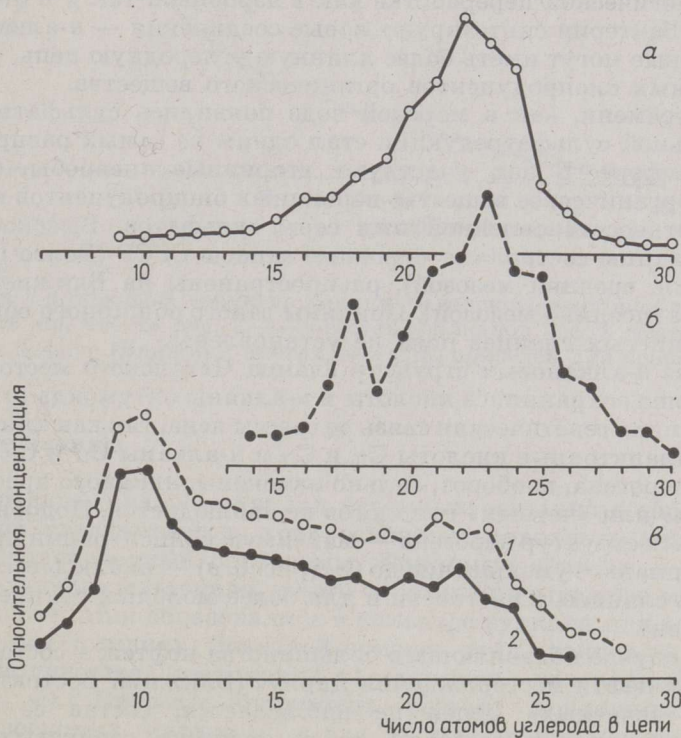


Рис. 5
Состав *n*-алкановых структур сланца Усть-Каменогорского месторождения (карбон—пермь): а—в те же, что на рис. 2

Кендерлькские сланцы

Следующий интересный пример биогеохимической эволюции сапропелитов — кендерлькские сланцы (Усть-Каменогорское месторождение, карбон—пермь), которые образовались в позднем палеозое. Углеродные цепи соединений, входящие в состав их битумоидов, уже гораздо длиннее (рис. 5), а преобладание «четных» кислот в битумоиде незначительное, что представляет собой редкое явление. Углеродные цепи керогена содержат до 23 атомов углерода. Хотя и наблюдается некоторое преобладание «нечетных» цепей, оно не так отчетливо, как для некоторых керогенов раннего палеозоя.

Исходные жирные кислоты для образования керогена кендерлькских сланцев содержали, кроме обычных C_{16} и C_{18} , также кислоты C_{20} , C_{22} и C_{24} . Последние присутствуют в современных высших водных организмах и высших растениях, но их доля в общей биопродукции небольшая, как и количество fossilized органического вещества на их основе. Природные кислоты C_{20} — C_{24} исключительно полиненасыщенные. Можно предположить, что в этих кислотах при диагенезе происходило насыщение двойных связей. Укажем, однако, что насыщение непредельных соединений путем присоединения или внутримолекулярного перераспределения в диагенезе проходит вяло, двойные связи участвуют главным образом в полимеризации и внутримолекулярной циклизации.

Высокосернистые сланцы Чаганского месторождения

При fossilization первичный биологический материал подвергается микробиологической переработке как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Бактерии синтезируют новые соединения — *n*-алканы и кислоты, которые могут иметь более длинную углеродную цепь, чем у кислот исходных биопродуцентов органического вещества.

С того времени, как в морской воде появились сульфаты, процесс бактериальной сульфатредукции стал одним из самых распространенных в геосфере. В нем участвуют вторичные анаэробы, способные окислять органическое вещество первичных биопродуцентов и осернять его за счет восстановленной ими серы сульфатов. Высокосернистые горючие сланцы составляют основные запасы СССР (Волго-Печорский мегабассейн, средний мезозой), распространены на Ближнем Востоке и в Африке (поздний мезозой). Причины такого обширного образования высокосернистых сланцев пока не установлены.

В составе *n*-алкановых структур сланца Чаганского месторождения (юра) хорошо сохранились кислоты и *n*-алканы битумоида (рис. 6, а, б), но их взаимная генетическая связь не совсем ясна, так как присутствуют обычные планктонные кислоты C_{16} и C_{18} и *n*-алканы C_{17} и C_{19} . Углеродные цепи керогена, наоборот, сильно изменены, никакого преобладания «нечетных» или «четных» гомологов не наблюдается. Подобный состав *n*-алкановых структур керогена — максимум концентрации при C_8 — C_{10} , а затем ее плавное уменьшение до C_{20} (рис. 6, в) — наблюдается для всех сернистых сланцев, в частности и для более молодых сланцев Средней Азии (эоцен).

Как и в случае подавляющего большинства нефтей, в составе *n*-алканов юрской нефти месторождения Дариус (Ближний Восток) [8] преобладания «нечетных» цепей не наблюдается, состав ее *n*-алканов (рис. 6, г) сходен с составом цепей керогена сернистых сланцев. Мы считаем, что этот важный признак нефтей (отсутствие «нечетности») также обусловлен бактериальной переработкой в диагенетических и гипергенных процессах.

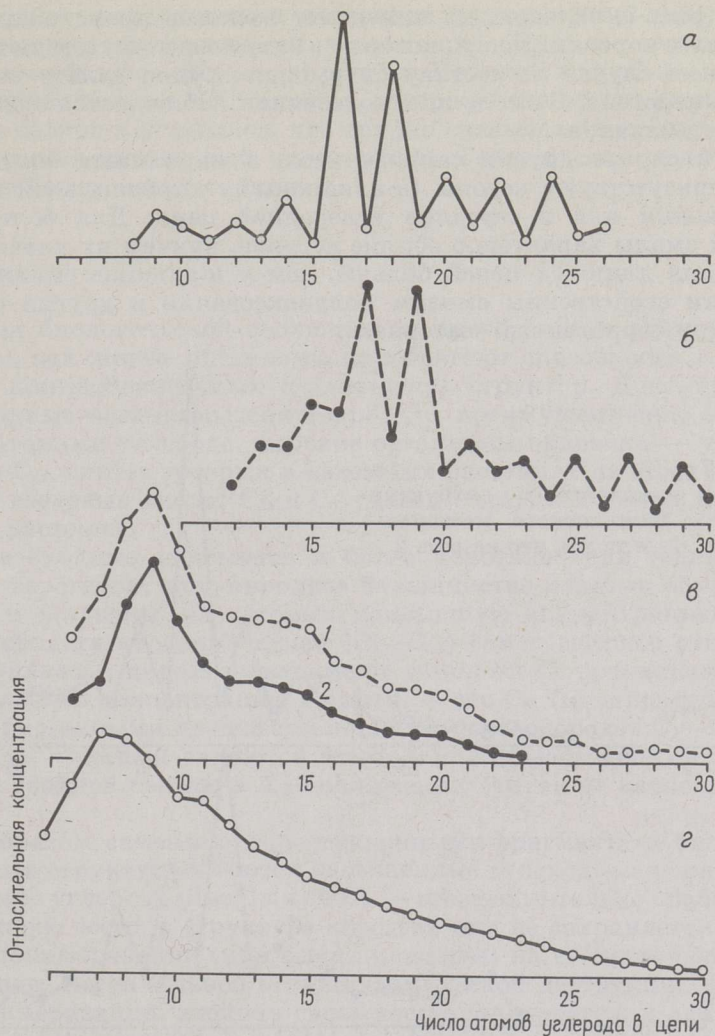


Рис. 6

Состав *n*-алкановых структур сланца Чаганского месторождения: *a*—*в* те же, что на рис. 2; *г* — состав *n*-алканов нефти месторождения Дариус (Ближний Восток, мел) [8], приведен для сравнения

Болтышские сланцы

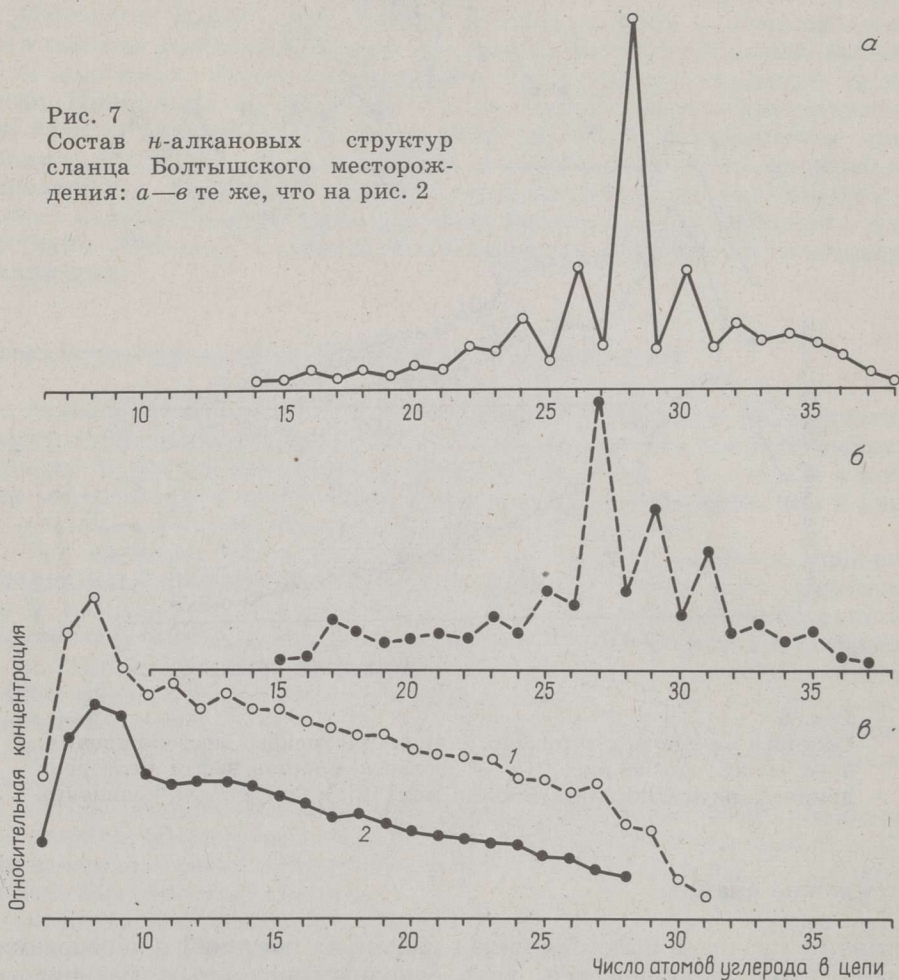
Начиная с позднего палеозоя вклад наземных растений в образование сапропелитов увеличивается, хотя основным исходным материалом остаются низшие водные организмы. Типичные сланцы, в которых много терригенного материала, — это сланцы Болтышского месторождения (палеоген). Они образовались в кальдере вулкана или метеорита в пресноводных условиях. Основной признак этих сланцев — наличие большого количества соединений с длинной углеродной цепью (рис. 7, *a*, *б*). Кислоты битумоида состоят исключительно из типичных восковых кислот C_{28} , C_{30} и др., и трудно объяснить, почему отсутствуют жирные кислоты с более короткой цепью. Углеводороды и кислоты битумоида имеют отчетливую генетическую связь и хорошо сохранили все признаки первичной биологической продукции.

Углеродные цепи керогена, которые отщепляются при пиролизе,

длинные (рис. 7, *в*), часть из них имеет восковое происхождение, но много и более коротких цепей, которые в битумоиде отсутствуют. Поэтому в данном случае по составу битумоида трудно делать выводы о структуре керогена. В смоле полукоксования наблюдается слабая «нечетность» *n*-алканов.

Как и в случае других сапропелитов, в пиролизате болтышских сланцев присутствуют кетоны (*n*-алканоны) с карбонильной группой в 2-положении или в середине углеродной цепи. Для болтышской сланцевой смолы характерно обилие кетонов, причем их «нечетность» выше и доля длинных цепей больше, чем у *n*-алканов смолы. Такие особенности свойственны смолам полукоксования и других сланцев, содержащих терригенный материал.

Рис. 7
Состав *n*-алкановых структур
сланца Болтышского месторож-
дения: *a—в* те же, что на рис. 2



Сланцев, по генезису и структуре подобных болтышским, среди эоценовых образований установлено несколько. Например, новодмитровские сланцы [22] также образовались в пресноводных условиях и содержат много длинных углеродных цепей и карбонильных групп.

Химизм процессов fossilization легче всего исследовать на примере современных отложений органического вещества. Так, относительно хорошо изучен генезис торфа. Вопрос о генезисе сапропелитов гораздо сложнее. В настоящее время керогеноподобное вещество образуется в Австралии (куронгит) и в озере Балхаш (балхашит). Наши исследования балхашита показали [23], что из-за бактериального преобразо-

вания исходного водорослевого материала сделать какие-либо выводы о механизме его fossilизации невозможно. Принято считать, что сапропелиты образовались из сапропели. Но даже погребенные сапропели, имеющие возраст 300 тыс. лет, содержат так много реакционно-способных белков и углеводов, что трудно связывать их с керогенами, отличающимися химической инертностью. Генезис сапропелитов требует дальнейшего исследования.

Обсуждение

Изучая ход биологической эволюции от протерозоя к кайнозою, мы наблюдаем, как живые организмы приобретают способность к синтезу все более длинноцепочечных *n*-алкановых структур. Докембрийские низшие водные организмы синтезировали преимущественно кислоты с 16 и 18 атомами углерода, морские организмы ордовика — уже кислоты C_{22} и C_{24} , синтез которых в наземных растениях начался позднее. Биосинтез восковых кислот C_{28} и C_{30} связан с возникновением покрытосеменных растений.

Здесь необходимо учитывать и более короткие цепи (единицы) в структуре керогенов: при пиролизе большинства сланцев образуются *n*-алканы и *n*-алкены, из которых наивысшую концентрацию имеют C_7 — C_9 . В области коротких цепей (C_5 — C_{12}) самое высокое отношение *n*-алкен/*n*-алкан в пиролизатах имеют гомологи C_9 , а *n*-алкан, имеющий наивысшую концентрацию в нефти, — это C_8 . По нашему мнению, далекими биогенными предшественниками углеводородов C_7 — C_9 пиролизатов и C_8 — нефти являются моно- и полиненасыщенные жирные кислоты с двойной связью в 9,10-положении считая от карбоксильной группы.

Таким образом, самыми распространенными фрагментами биогенных *n*-алкановых структур являются насыщенные углеродные цепи длиной в 7—9 атомов углерода. Двойная связь — это сравнительно слабое место в цепи. Скорее всего, в структуре керогена она не сохраняется, а в результате полимеризации (или алкилирования) на ее месте образуется разветвление. На начальной стадии термической деструкции происходит деполимеризация, двойная связь восстанавливается, и далее углеродная цепь расщепляется в непосредственной близости к двойной связи. Очевидно, восстановление этой двойной связи на прежнем месте и обуславливает высокое отношение концентраций *n*-алкена и *n*-алкана C_9 в продуктах пиролиза керогенов.

В биопродукции современных живых организмов наиболее распространены *n*-алкановые кислоты C_{16} и C_{18} , C_{22} и C_{24} , C_{28} и C_{30} , а в них — структурные единицы C_7 — C_9 . Значит, в биологической эволюции в течение более чем миллиарда лет удлинение углеродных цепей происходило не постепенно — за счет все большего присоединения ацетатных единиц, а скачкообразно — молекулы кислот удлинялись на единицы C_6 и C_8 . При этом синтезируемые соединения приобретали совсем новые свойства и биологические функции (C_{16} и C_{18} — это запасы энергии, а C_{28} и C_{30} — защитное покрытие, препятствующее внешнему воздействию).

В молекулах глицеридов длинноцепочечные полиненасыщенные кислотные радикалы за счет образования поворотных изомеров свиты в спирали, чему способствует *цис*-положение двойных связей в молекулах биогенных кислот. Каждый виток спирали состоит из 6—8 атомов углерода. При такой спиралеобразной структуре эволюция цепей кислот осуществлялась путем удлинения спирали сразу на один виток.

Следует учитывать, что в общей первичной биопродукции доля кислот C_{20} — C_{24} небольшая, в то время как в керогенах таких углерод-

ных цепей довольно много, и в этом интервале, как правило, нет преобладания «нечетных» или «четных» гомологов. Эти цепи в керогенах имеют вторичное, бактериальное происхождение [24].

Общая тенденция в эволюции керогенов в течение фанерозоя — это увеличение содержания гетероэлементов (O, N, и S — см. таблицу) начиная с позднего мезозоя, значительная роль в котором принадлежит сульфатредуцирующим бактериям. Восстанавливаемая ими сера сульфатов участвует в осернении керогена, а кислород — в его окислении. Так как биомасса сульфатредуцирующих бактерий содержит много белков (пептидов), сернистые сланцы отличаются повышенным содержанием не только кислорода (12—20%), но и азота (1,5—3%).

В кайнозое имело место увеличение количества сланцев, образующихся в пресноводных условиях (месторождения Грин-Ривер, Болтышское, некоторые австралийские сланцы). В керогенах таких сланцев увеличивается содержание длинных углеродных цепей и азота (до 1,5—2,5% N). Причины последнего явления неизвестны. В ходе биологической эволюции состав общей биопродукции усложняется, и это отражается в структуре керогенов. Увеличивается количество битумоидов, что обусловлено появлением в составе биопродукции сложных структур длинноцепочечных соединений, которые из-за пространственных затруднений не могут включиться в структуру керогена.

Уже давно замечено, что с начала фанерозоя наблюдается «утяжеление» изотопного состава органического углерода каустобиолитов — $\delta^{13}\text{C}$ повысилось от -30 до -26‰ [10]. Причиной этого явления Л. А. Кюдина и Л. М. Галимов считают возникновение в позднем палеозое планктона с минеральным скелетом (кокколитофориды и др.), который предохранял от разложения белки и углеводы, обычно легко минерализующиеся при седиментации как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Именно белки и углеводы отличаются повышенным содержанием ^{13}C .

Но возможно также, что более легкий изотопный состав углерода в древних керогенах обусловлен высоким содержанием CO_2 в тогдашней земной атмосфере. Как было отмечено выше, увеличение концентрации CO_2 влечет за собой обильное образование в водорослях жирных кислот, а последние отличаются пониженным содержанием ^{13}C . Кроме того, организмы для биосинтеза избирательно потребляют ^{12}C , поэтому при избытке CO_2 , используемого для фотосинтеза, на основе закона действия масс следует ожидать понижения содержания ^{13}C в организмах.

Заключение

Исследованы отложения фоссилизированного углерода сапропелитового типа — от нижнепротерозойских до современных. В течение биологической эволюции наблюдается скачкообразное удлинение углеродной цепи биосинтетических *n*-алкановых кислот — на 6—8 атомов углерода.

Важнейшим биотическим событием в фанерозое было превращение земной атмосферы из окислительной в аэробную (кислородную). Как средство защиты от повысившейся концентрации кислорода планктон и первые наземные растения (лишайники) приобрели способность к синтезу поли- β -карбонильных соединений, которые в дальнейшем — биосинтетически и при фоссилизации — превращались в фенольные (резорциновые) структуры.

Показано, что кероген некоторых раннепалеозойских горючих сланцев и нефти того же возраста хорошо сохранились и сходны по составу: преобладают *n*-алкановые цепи до C_{17} , *n*-алканы имеют высокий коэф-

фициент нечетности, разветвленных и нафтеновых структур мало. Выдвинута гипотеза, что эти особенности состава керогенов и нефтей обусловлены бактерицидным действием биосинтетических резорциновых соединений, благодаря которому протокероген был защищен от микробиологической деструкции.

В течение фанерозоя происходило усложнение состава керогенов, увеличение содержания в них гетероатомов (N, S, O) и битумоидов, а также изменение изотопного состава органического углерода — от более «легкого» к более «тяжелому», что могло быть обусловлено как появлением планктона с минеральным скелетом, так и снижением содержания CO₂ в атмосфере Земли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беркнер Л., Маршалл Л. Кислород и эволюция // Земля и Вселенная. 1966. № 1. С. 32—39.
2. Клесмент И. Комплексная схема исследования органического вещества горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 1. С. 58—68.
3. Клесмент И. Р. Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов // Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1974. С. 122—129.
4. Walker J. C. G., Klein C., Schidlowski M. Environmental evolution of the Archean-Early Proterozoic Earth // Earths earliest biosphere: Its origin and evolution. Princeton, N. J. 1983. P. 260—290.
5. Бондарь Е. Б., Клесмент И. Р., Кузук М. Г. Исследование структуры и генезиса шунгита (в печати).
6. Клесмент И. Р. О генезисе прибалтийских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 1. С. 12—22.
7. Клесмент И. Р. Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского горючего сланца-кукерсита // Химия тв. топлива. 1973. № 3. С. 112—119.
8. Martin R. L., Winters J. C., Williams J. A. Distributions of *n*-paraffins in crude oils and their implications to origin of petroleum // Nature. 1963. V. 199. P. 110—113.
9. Уров К. Э., Клесмент И. Р. Превращение кукерсита при медленном термоллизе в породных отвалах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1974. № 6.
10. Кодина Л. А., Галимов Э. М. Формирование изотопного состава углерода органического вещества «гумусового» и «сапропелевого» типов в морских отложениях // Геохимия. 1984. № 1. С. 1742—1756.
11. Уров К. Э., Листрем А. И. О составе и свойствах керогена припятских горючих сланцев Белоруссии по данным термической деструкции // Химия тв. топлива. 1979. № 5. С. 86—92.
12. Уров К. Э., Клесмент И. Р., Побуль Л. Я. и др. Новые данные об органическом веществе верхнедевонских горючих сланцев Белоруссии // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 1. С. 41—56.
13. Eglinton G., Hamilton R. J. Leaf epicuticular waxes // Science. 1967. V. 156. N 3780. P. 1322—1335.
14. Вангерски П. Дж. Цикл органического углерода в океане // Экология моря. 1986. Вып. 24. С. 3—24.
15. Бардунов Л. В. Древнейшие на суше. — Новосибирск, 1984.
16. Вилли К., Детье В. Биология. — М., 1975.
17. Wilde P., Berry W. B. N. Iridium abundances across the Ordovician—Silurian stratotype // Science. 1986. V. 333. P. 339—341.
18. Кальо Д. Л., Нестор Х. Э., Пылма Л. Я., Эйнасто Р. Э. Позднеордовикское оледенение и его влияние на экологические преобразования в балтийском платформенном бассейне // Важнейшие биотические события в истории Земли: Тез. докл. 32-й сессии палеонтол. о-ва. Таллин, 1986.
19. Запромегов М. Н. Основы биохимии фенольных соединений. — М., 1974.
20. Манская М. С., Кодина Л. А. Геохимия лигнина. — М., 1975.
21. Ажгиревич Л. Ф. Закономерности размещения и образования горючих ископаемых. — Минск, 1986.

22. Уров К. Э., Листрем А. И. Сравнительная характеристика органического вещества горючего сланца и бурого угля Новодмитровского месторождения УССР // Химия тв. топлива. 1980. № 1. С. 94—100.
23. Клесмент И. Р., Побуль Л. Я., Наппа Л. А. Состав балхашита и вопросы генезиса сапропелитов // Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1985. С. 62—71.
24. Уров К. Э. О составе и генетических типах алифатических структур в органическом веществе горючих сланцев // Седикахиты на разных этапах литогенеза. М., 1982. С. 153—158.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
23. 06. 1987

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
Г. Таллин

I. R. KLESMENT, E. B. BONDAR

BIOGEOCHEMICAL ASPECTS OF EVOLUTION OF SAPROPELITES ACCORDING TO DATA OF MOLECULAR PALEONTOLOGY

Lower Proterozoic up to recent sapropelitic fossilized carbon deposits have been investigated. Data about the molecular structure of kerogenes of different age indicate that during biological evolution the carbon chain length of fatty acids synthesized by living organisms — biological precursors of fossil carbon, increased. This was not gradual but spasmodic, i. e. by 6—8 carbon atoms at a time ($C_{16}-C_{18} \rightarrow C_{22}-C_{24} \rightarrow C_{28}-C_{30}$), while new compounds acquired new properties and biological functions. The main factor in biological evolution is interaction in the system organisms—water—atmosphere—mineral matter.

The most significant biotic event in the Phanerozoic was transformation of the Earth atmosphere into the aerobic one (oxygenous) in the Early Paleozoic that led to the disappearance of many types of organisms and appearance of a number of new (terrestrial) ones. As protection from the enhanced oxygen concentration plankton and the first land plants synthesized poly- β -carbonyl compounds which later on upon biosynthesis and fossilization were converted into phenolic (resorcinol) structures.

It has been shown that Early Paleozoic (Ordovician—Devonian) oil shales and oils have been well preserved and are similar in structure, i. e. they have *n*-alkane chains up to C_{17} , while *n*-alkanes show a strong odd predominance and branched and naphthene structures are not abundant.

A hypothesis has been suggested that these peculiarities of kerogenes and oils composition are due to bactericidal action of biosynthetic resorcinol compounds owing to which protokerogen was protected from microbiological degradation.

In the Phanerozoic the composition of kerogenes became more complicated, their content of heteroatoms (N, S, O) and extracts increased. Also, the light carbon isotope composition was changed to a heavier one due to the appearance of pro-caryotic water organisms with a mineral skeleton or to the decreasing of CO_2 content in the Earth atmosphere.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn