

Угли из верхнедевонских отложений Северного Тимана как источник информации о древнейших растениях-углеобразователях

Л. С. Кочева^{1,2}, А. П. Карманов³, С. М. Снигиревский⁴, П. А. Безносов¹

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *lskocheva@geo.komisc.ru*

²СыктГУ, Сыктывкар; *lskocheva@geo.komisc.ru*

³ИБ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *apk0948@yandex.ru*

⁴СПбГУ, Санкт-Петербург, *s.snig@mail.ru*

Согласно существующим воззрениям на происхождение большинства видов углей, их материнским веществом являются низшие и высшие растения. Однако компонентный состав растений различных таксономических классов существенно различается, различается и химическая структура основных высокомолекулярных компонентов, в первую очередь, лигнина. Лигнины — ароматические

биополимеры различного строения, входящие в состав ксилемы наземных растений в количестве 15–40 %. Макромолекулы лигнинов современных растений состоят из гваяцильных (G), сирингильных (S) и п-кумаровых (H) структурных фенолпропановых единиц. Благодаря достаточно высокой устойчивости к физической, химической и биологической деградации лигнин и продукты его пре-

Соотношение структурных единиц лигнина в образцах современных лигнинов и углей Северного Тимана, %

№ п/п	Образец	Структурные единицы лигнина		
		H	G	S
1	Прослой листоватого угля в основании пласта косослоистых песчаников	99.2	0.3	0.4
2	Углефицированный корень древесного растения <i>Radicitis sp.</i>	99.9	0.1	0
3	Прослой углей в тонкозернистых песчаниках	100	0	0
4	Тонкослоистые углистые аргиллиты с растительными остатками	100	0	0
5	Сапромиксит с фрагментами стеблей плауновидных <i>Jurinodendron kiltorkense</i>	100	0	0
6	Лигнин ели (древесина)	10.9	88.0	0.2
7	Лигнин березы (древесина)	5.4	37.5	57.1
8	Лигнин овса (стебель)	10.8	74.8	14.4

вращения могут выполнять роль маркера органического вещества растительного происхождения. Одна из недавно предложенных гипотез свидетельствует о важной роли лигнинов в процессах углеобразования. Поэтому для углубления представлений о природе углей и закономерностях их формирования необходимо проведение сравнительных структурно-химических исследований углефицированных растительных остатков и слабоуглефицированных разностей бурых углей.

Изучены образцы углей и углефицированных растительных остатков из верхнедевонских отложений Северного Тимана (разрезы кумушкинской, груборучейской, устьбезмошицкой и покаямской свит, полевые сезоны 2016 и 2017 гг.). Образцы исследованы с применением методов ИК Фурье-спектроскопии диффузного отражения, ЭПР-спектроскопии, пиролизической газовой хромато-масс-спектрометрии.

Известно, что уникальной особенностью всех лигнинов как природных полимеров является наличие парамагнитных свойств, обусловленных присутствием в макромолекуле стабильных свободных феноксильных радикалов. Исследуемые образцы обладают ярко выраженными парамагнитными свойствами, причем сигналы ЭПР представляют собой изотропные синглеты с g-фактором, соответствующим феноксильным радикалам (2.003-2.004) современных лигнинов. Анализ ИК-спектров выявил наличие полос поглощения с максимумами при 821, 866, 1285, 1350-1370, 1445, 1610, 1654, 2926, 3057, 3375 см⁻¹. Можно с уверенностью сказать, что ИК-спектры изучаемых образцов содержат типичный для лигнинов набор характерных

полос поглощения. В первую очередь это относится к диапазону волновых чисел 800-900 см⁻¹, где поглощают связи С-Н ароматических колец, а также к области скелетных колебаний ароматического кольца 1600-1460 см⁻¹.

Анализ низкомолекулярных продуктов деструкции методом пиролизической газовой хромато-масс-спектрометрии показывает, что основными фенольными соединениями пиролиза исследуемых образцов являются фенол, о-крезол, п-крезол. Однако сумма площадей пиков фенольных соединений (фактически содержание лигнина) в девонских образцах на порядок меньше, чем в современных хвойных и лиственных растениях.

В отличие от композиционно неоднородных современных лигнинов, лигнин позднедевонских растений-углеобразователей следует отнести к композиционно однородным, построенным преимущественно или даже нацело из п-кумаровых структурных единиц, неизвестным современной науке (см. таблицу). Учитывая то, что подавляющее большинство представителей позднедевонской флоры не пережило турнейско-визейского рубежа, полученные результаты не только дают новую информацию о строении органического вещества древнейших на планете растений-углеобразователей, но и ставят новые вопросы о функциях лигнина в растениях.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания (НИР) Института геологии Коми НЦ УрО РАН (ГР № АААА-А17-117121270037-4) и инициативного проекта СПбГУ № 3.52.908.2017 «Изучение девонских флор (ископаемые растения) Северного Тимана: тафономия, палеоэкология, эволюционное значение».