

УДК 561:551.762.2(571.16)

## ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКАЯ И СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИТОЛЕЙМ СРЕДНЕ-ПОЗДНЕЮРСКИХ РАСТЕНИЙ ЮГО-ВОСТОКА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2021 г. В. П. Иванов<sup>1</sup>, \*, И. В. Рычкова<sup>1</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

\*e-mail: ivp2005@mail.ru

\*\*e-mail: irina.rychkova@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 22.05.2021 г.

Перспективность нефтегазоносности юго-востока Западной Сибири обуславливает повышенное внимание к фитолеймам растений из наунакской и тюменской свит. Для расчленения осадочной толщи по горизонтам или свитам зачастую бывает недостаточно морфологических особенностей растительных остатков. А привлечение инфракрасной спектроскопии (ИК) позволяет выявить новые диагностические признаки в структурах фитофоссилий. Установлено, что структуры фитолейм чекановские из тюменской свиты, в отличие от таковых из наунакской свиты, обладают большим количеством связей азота в виде аминокислот и повышенным количеством связей кислорода и водорода с углеродом в виде карбоксильных ( $1690\text{ см}^{-1}$ ), карбоновых ( $1600\text{ см}^{-1}$ ), метиленовых ( $2920\text{ см}^{-1}$ ) соединений. По спектральной характеристике диффузного отражения полос  $7500$ ,  $4000$ ,  $3040$ ,  $2920$ ,  $2860$ ,  $2000$ ,  $1690$ ,  $1600$ ,  $1260$ ,  $1090$  и  $1030\text{ см}^{-1}$ , указывающей в какой-то мере на химическую структуру фитофоссилий (древних растений) и гербария (современных растений), для фитолейм хвощовых растений выявлены углеродные и эфирные связи в каркасных соединениях ( $1600$ ,  $1260\text{ см}^{-1}$ ) и связи неорганических соединений ( $1090\text{ см}^{-1}$ ), которые являются составной частью органического вещества. Следовательно, связи структурных элементов, образующих каркасные ткани растения, уменьшаясь в количестве при фоссилизации, сохраняют облик исходной ткани.

**Ключевые слова:** молекулярная палеонтология, средняя–верхняя юра, тюменская свита, наунакская свита, фитолейма, ИК-спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0869592X21060053

### ВВЕДЕНИЕ

Влияние состава органических остатков на состав и свойства твердых и жидких горючих ископаемых изучается многими исследователями всесторонне и длительное время. В частности, открытая связь между живым растением и углефицированным остатком – фитолеймой (Криштофович, 1957) – позволяет через химический состав растительных остатков пролить свет на условия формирования отложений в прошлых геологических эпохах, при использовании разных методов исследования (Современная..., 1988б).

Например, электронно-микроскопическое изучение механизма фоссилизации органических скелетов разных объектов (от водорослей до костей человека) показало, что с позиций биоминерализации в составе органических матриц углефицированного вещества (УФВ) есть обугленные остатки органического исходного материала в виде полисахаридных пластинок, белковых фибрилл и кристаллов. Это указывает на существование ба-

рьера, ниже которого процесс биоминерализации невозможен (Современная..., 1988а).

Это важное открытие применимо к фитофоссилиям в виде остатков слепков, фитолейм или истинных окаменелостей – растительных остатков в ископаемом виде (Геологический..., 1978), образованных в условиях возможной фоссилизации (Криштофович, 1957, с. 28). Л.И. Богородская и др. (2005, с. 5), опираясь на современную теорию органического происхождения нефти, под фоссилизированным органическим веществом (ОВ) понимают совокупность биохимических компонентов организмов и растений и считают, что его строение обусловлено молекулярной структурой, состоящей из легких элементов (С, Н, О, N, S). Они полагают (Богородская и др., 2005, с. 55–56), что ИК-спектроскопия в области  $50\text{--}5000\text{ см}^{-1}$  позволяет получить сведения о содержании структурных групп и их положении в средней молекуле, при использовании структурно-группового анализа (СГА).

При изучении структурных характеристик углей для оценки их технологических свойств также используется СГА на основе ИК-спектроскопии. Более того, В.И. Бутакова и др. (2016), применяя метод диффузного отражения полос ИК-спектра для определения генетических и технологических параметров углей, разработали экспресс-анализ (АПК “Спектротест”), позволяющий получать спектры в диапазоне  $7500\text{--}350\text{ см}^{-1}$  (ближняя, средняя и частично дальняя области ИК-спектра). Наличие программного комплекса обработки спектров диффузионного отражения намного упрощает время анализа в сравнении с методом пропускания ИК-излучения, при этом не снижается качество информации ИК-спектра, а спектры диффузного отражения сопоставимы со спектрами пропускания (ГОСТ 32246-2013).

Это обстоятельство и автоматизированная обработка спектров дали возможность использовать АПК “Спектротест” для изучения молекулярного строения углей, керогенов (Дмитриенко, Исаева, 2019) и других углеродсодержащих веществ разного происхождения (гербария и фитолейм). По полосам ИК-спектра, отражающим связи атомов и атомных группировок в виде функциональных групп и химических соединений применительно к органической химии (Травень, 2015), проводилась идентификация структурных элементов на основе сопоставления со справочными данными.

Перспективность нефтегазоносности отложенный юго-востока Западной Сибири обуславливает повышенное внимание к изучению фитолейм растений из наунакской и тюменской свит. Для стратиграфического расчленения разрезов зачастую бывает недостаточно выявленных морфологических особенностей конкретных таксонов растений. ИК-спектроскопия позволяет выявить дополнительные признаки для идентификации ископаемых таксонов, особенно если они являются вымершими (Vajda et al., 2017).

Учитывая, что хемофоссилии, как реликтовые биомолекулы, используются для реконструкции условий нефтеобразования, было сделано предположение, что химическая структура фитофоссилии – фитолеймы высших растений – также должна отражать реликтовую структуру УФВ и условия ее образования в процессе формирования осадочных отложений. Исследования кутикулы ископаемых и современных растений показывают, что в целом фитофоссилии отражают химический состав исходного растения (Diaz et al., 2021; Zodrow, 2021).

Цель исследования – установить, каким образом молекулярная структура фитолейм может отражать особенности строения растений и характер фоссилизации – признаки, которые можно использовать для стратиграфического расчленения и корреляции отложений.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Для решения поставленной задачи использовался материал, представленный остатками растений-углеобразователей: хвощовых (класс Equisetopsida), папоротников (класс Polypodiopsida), чекановских (порядок Czekanowskiales) и хвойных (класс Pinopsida). Образцы фитолейм растений были отобраны из наунакской и тюменской свит в скважинах юго-востока Западной Сибири на площадях: Боровая, Останинская, Болтная, Казанская, которые расположены на территории Парбельского района Томской области. Всего было изучено порядка 80 образцов. Основными методами исследований были сравнительно-морфологический, эпидермально-кутикулярный и ИК-спектрометрический анализ. Отбор, определения и пробоподготовка образцов фитолейм и современных растений были сделаны авторами.

Для исследования структур фитолейм был получен ИК-спектр в области волновых чисел от  $350$  до  $7500\text{ см}^{-1}$  на спектрометре IRAffinity-1 с преобразователем Фурье фирмы “Шимадзу” (Япония). Обработка значений интенсивности диффузного отражения полос ИК-спектра выполнялась с помощью автоматизированного программного комплекса (АПК) “Спектротест”, преобразующего значения интенсивностей выбранных полос в значения спектральных характеристик.

Для получения аналитической пробы из образцов фитолейм фоссилизированный остаток соскабливали с породы, истирали до крупности  $0.2\text{ мм}$  с контрольным просевом через сито, а высушенный материал современных растений (гербария) растирали в ступке до той же крупности с просеиванием через сито  $0.2\text{ мм}$ .

Изучение структур углефицированных веществ (гербария и фитолейм) проводилось по спектральным характеристикам, которые рассматриваются как связь между инфракрасными полосами диффузного отражения и структурными элементами молекул – химическими элементами (Беллами, 1963). При большом количестве различных структурных групп Л. Беллами предлагает систематизацию по типам связей в неорганических структурах: (I) углерод–углерод и углерод–водород; (II) углерод–кислород и кислород–водород; (III) углерод–азот и азот–водород; (IV) связи между другими элементами. Анализ ИК-спектра проводили как по интервалам, так и по отдельным полосам, идентифицируя их по справочным данным (Гордон, Форд, 1976; Смит, 1982; Прейч и др., 2006; Тарасевич, 2012).

Для определения биогенетических признаков образования и строения УФВ использовался структурно-групповой анализ (СГА), разработанный для углей (Русьянова и др., 1985; Русьянова, 2003) с целью выявления в их структуре функциональных групп и видов связей, которые отражают особенности строения угольного вещества разной ста-

**Таблица 1.** Идентифицированные спектральные характеристики структурно-группового анализа

Длина волны, см <sup>-1</sup>	Химическое соединение	Связь элементов на ИК-спектре	Литературный источник
7500	Винилокислосоединения	(-OCHCH <sub>2</sub> ) <sub>v</sub>	2
4000	Оксетаны	$\left( > C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O \right)_v$	
3040	CН-группы ненасыщенных, преимущественно неароматических веществ во фрагментах или ароматических циклах	(C-H) <sub>v</sub>	1 2
2920	Метиленовые	(-CH <sub>2</sub> -) <sub>v</sub>	1, 2, 3
2860	Метильные	(CH <sub>3</sub> -) <sub>v</sub>	1, 2, 3
2000	Кумулированные	(C=C=C, C=C=N) <sub>v</sub>	2, 3, 4
1690	Карбоксильные	(-COOH) <sub>v</sub>	1, 2, 3
1600	Карбоновые	(C=C, C=O) <sub>v</sub> и C=C – связи в системах полисопряжения	1, 2, 3, 4
1260	Эфирные группы	(C-O-C) δ или (=C-O-C)	2, 3, 4
1090	Неорганические	(Si-O-Si) <sub>v</sub> , (P-H)δ	2, 3, 4
1030		(R-SO <sub>2</sub> ) <sub>v</sub> , (Si-OH)δ	

Примечание. Литературные источники: 1 – Беллами, 1963; 2 – Богородская и др., 2005; 3 – Бутакова и др., 2016; 4 – Гордон, Форд, 1976.

дии метаморфизма. В основу данного подхода положена гипотеза неароматического характера строения органической массы углей (ОМУ), структура которой рассматривается “как полисопряженная система”, включающая высокомолекулярные и низкомолекулярные вещества, которые связаны различным по характеру и прочности межмолекулярным взаимодействием, стабилизирующим лабильную структуру, обладающую парамагнетизмом. В этом случае химические соединения и функциональные группы, состоящие из атомов, т.е. химических элементов, являются структурными элементами в межмолекулярном пространстве, образуя надмолекулярную организацию углей (Саранчук и др., 1988).

СГА гербария и фитолейм направлен на выявление функциональных групп, указывающих на вид связи органогенных элементов (С, Н, О, N), которые отражают особенности строения отдельных фрагментов вещества растительного происхождения. Сравнение интенсивности диффузного отражения отдельных полос, интерпретируемое как количество связей структурных элементов в виде химических соединений и функциональных групп, позволяет определять структурное различие и сходство углеродсодержащих веществ (УСВ) образцов.

В нашем случае применялся СГА (Иванов и др., 2002а; Иванов, 2015) и использовались полосы диффузного отражения 7500, 4000, 3040, 2920, 2860, 2000, 1690, 1600 см<sup>-1</sup>, на которых определялся характер изменения валентных связей, и

полосы 1260, 1090, 1030 см<sup>-1</sup>, на которых устанавливались изменения деформационных связей (табл. 1). На полосах 7500 и 4000 см<sup>-1</sup> фиксировалось изменение кислородсодержащих соединений, в средней области на полосах 3040, 2920, 2860 см<sup>-1</sup> и 2000, 1690, 1600, 1260 см<sup>-1</sup> – изменение углеводородных и углеродных (каркасных) соединений, на полосах 1090 и 1030 – характер изменения неорганических соединений.

Кроме вышеупомянутых полос в рамках СГА, были использованы полосы в диапазонах 3500–3300 и 1650–1550 см<sup>-1</sup> (табл. 2). Это полосы с волновыми числами 1650, 1630, 1550, 1540 см<sup>-1</sup>, отражающие соединения в виде амидов I и II, которые часто увязывают с белковыми веществами, с морской обстановкой, с фоссилизацией и углефикацией (Тиссо, Вельте, 1981). Эти полосы ИК-спектра также используются при изучении современных растений (Основы..., 1967; Длугунович и др., 2003; Ихтиярова и др., 2018; Рахимова, Комилов, 2019).

Таким образом, экспериментальные наблюдения проводились по виду соединений, характеру их связи отдельных полос диффузного отражения. Характер строения кислородсодержащих, углеводородных, углеродных (каркасных) и неорганических соединений определялся по нескольким полосам: 7500 и 4000; 3040, 2920, 2860; 2000, 1690, 1600, 1260; 1090 и 1030 см<sup>-1</sup>. Выявление азотсодержащих соединений в структуре УФВ фиксировалось в диапазоне 3500–3300 см<sup>-1</sup> в виде валентных связей и в диапазоне 1650–1550 см<sup>-1</sup> в виде деформационных связей, которые использу-

Таблица 2. Интерпретация спектров гербария современных растений

Литературный источник	Химические вещества	Вид соединений и волновое число ИК-спектра, см <sup>-1</sup>					
		N-H	1650	1550	1200–1300	1159–1157, 1109–1108, 1033	1155, 1108–1092, 1022
Основы..., 1967	Амид I	N-H ≈3300	1650	1550	1200–1300	1159–1157, 1109–1108, 1033	1155, 1108–1092, 1022
	Амид II			1550			
	Амид III				1200–1300		
Длугунович и др., 2003	Целлюлоза I					1159–1157, 1109–1108, 1033	
	Целлюлоза II						1155, 1108–1092, 1022
Рахимова, Комилов, 2019	Пектиновые вещества	Гидроксилы	Карбонилы	Карбонилы, метоксиды	Сложные эфиры, метильные и гидроксильные группы	2925, 2857	1745
						1632, 1444	
		3444					
Ихтиярова и др., 2018	Хитин	NH	C=O	1579	ОН-группы и СН <sub>3</sub> -группы	СН <sub>3</sub>	1371
						3291	
		Хитизан	NH <sub>2</sub> -группы	1446	Скелетные C-N группы	1360–1000	NH <sub>2</sub> -группы
3272							

ются в исследованиях органических веществ растительного происхождения (табл. 1).

Идентификация видов соединений в структуре гербария (табл. 2) не является доказательной, тем не менее при нахождении форм связей металлов с органическими соединениями в углях (Arguzov et al., 2020) и оценке генетических свойств исходных углей пластов (Иванов и др., 2002б) данные спектральные характеристики СГА показали свою функциональность в виде показателей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Детальная флористическая характеристика изучаемых свит ранее была отражена во многих публикациях (Решение..., 2004; Киричкова и др., 2005; Рычкова, Шамина, 2018; Rychkova et al., 2019 и др.). В тюменской свите присутствует богатый комплекс флористических остатков. Преобладающими по количеству и видовому разнообразию являются папоротники, им немного уступают чекановские, и подчиненное положение занимают хвощи, хвойные, гинкговые и мхи. Общий список ископаемых растений, установленных в тюменской свите, следующий: *Equisetites lateralis* (Phillips) Phillips, *Coniopteris vialovae* Turutanova-Ketova, *C. depensis* E. Lebedev, *C. burejensis* (Zalesky) Seward, *C. vsevolodii* E. Lebedev, *Raphaelia diamensis* Seward, *R. tapkensis* (Heer) Prynada emend. Kostina, *Nilssonina urmanica* Bistritskaja, *Ginkgo* sp., *Czekanowskia irkutensis* Kiritchkova et Samylina, *Cz. rigida* Heer, *Cz. ex gr. rigida*, *Phoenicopsis mogutchevae* Kiritchkova et Travina, *Ph. varia* Kiritchkova et Travina, *Podozamites cf. lanceolatus* (Lindley et Hutton) F. Braun, *Equisetostachys* sp., *Hepaticites cf. wonnacotti* Harris. Характерными видами в тюменской свите являются папоротники *Raphaelia diamensis* и *Coniopteris vialovae*, а также чекановские *Phoenicopsis mogutchevae*, *Czekanowskia rigida* и *Cz. irkutensis* (табл. I).

Возраст тюменской свиты оценивается как поздний аален–бат. Тюменская свита представлена чередующимися прослоями сероцветных песчаников, алевролитов, аргиллитов с прослоями углей и конгломератов. В свите встречается обильный растительный детрит, обломки стеблей, отпечатки вай папоротников и других частей растений.

В наунакской свите в комплексе ископаемых растений доминируют голосеменные, среди которых преобладают чекановские (табл. I). Представители родов *Czekanowskia* и *Phoenicopsis* встречаются в таофлоре почти в равных количествах видов. Характерные виды: *Czekanowskia tomskensis* Kiritchkova et Samylina, *Cz. vera* Kiritchkova et Samylina, *Phoenicopsis sibirica* Kiritchkova et Travina. Цикадовые представлены *Nilssonina kendali* Harris и эндемичным западносибирским видом *N. majskaja* Bistritskaja. Второе место по систематическому разнообразию и частоте встречаемости занимают папоротники. Характерными для

данного комплекса папоротниками являются *Coniopteris latilobus* Bistritskaja, *C. simplex* (Lindley et Hutton) Harris, *Raphaelia stricta* Vachrameev. Встречаются хвойные, среди которых характерным представителем является *Podozamites eichwaldii* Schimper. Хвощовые представлены родами *Phyllothesa*, *Equisetites*.

Наунакская свита залегает на тюменской, и ее стратиграфический диапазон оценивается как верхи верхнего бата–низы верхнего оксфорда. Сложена свита сероцветными тонкопереслаиваемыми песчаниками, алевролитами и аргиллитоподобными глинами, при общем преобладании последних. Для свиты характерны включения обугленных растительных остатков, отмечается обилие пирита, наличие морских прослоев с глауконитом, обломков раковин пелелипод, фораминифер.

Тюменская и наунакская свиты формировались в довольно схожих физико-географических и климатических условиях, что обусловило трудность их стратиграфического разделения. Исходя из фациального облика осадков и распространения умеренно теплолюбивой растительности на рубеже средней и поздней юры в условиях тектонического покоя (Shaldybin et al., 2019), климат в конце средней юры–начале поздней юры в Западной Сибири был умеренно теплым и избыточно влажным, что обусловило аллювиально-озерно-болотный режим седиментации с частыми ингрессиями Западно-Сибирского морского бассейна в позднем бате–келловее.

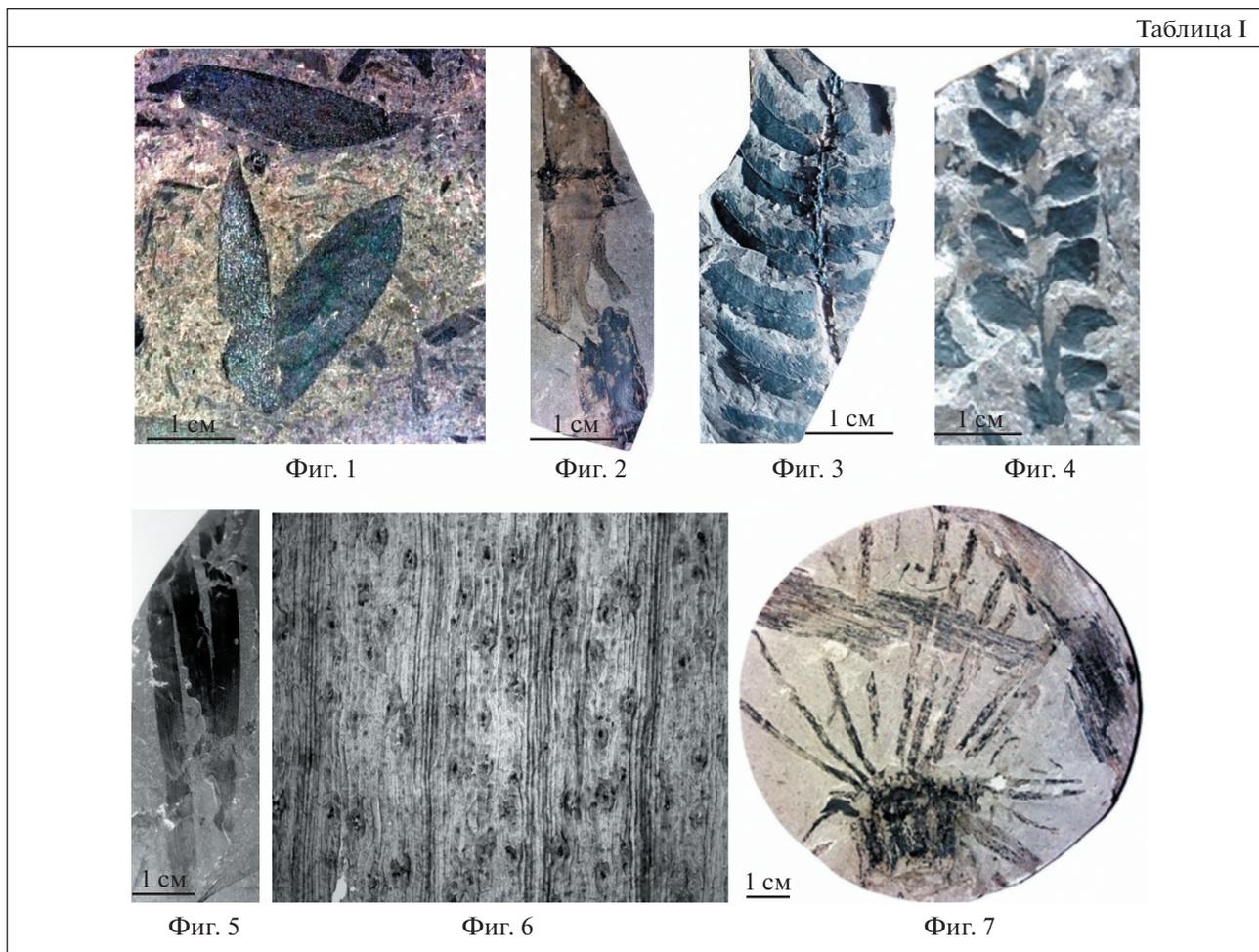
Сравнительный анализ образцов фитолейм папоротников, хвощовых, хвойных и чекановских (табл. 3, табл. I), а также современных хвощей и хвойных (табл. 4, табл. II), отобранных на болотах Томской области, проводился в три этапа.

На этапе сравнения гербария и фитолейм хвощей и хвойных требовалось установить влияние фоссилизации (мумификации и обугливания) на растения из разных групп. На втором этапе необходимо было выявить генетические особенности в структурах обугленных растений. На третьем этапе предстояло выявить отличительные признаки структур фитофоссилий в качестве стратиграфических биомаркеров.

Структурно-групповой анализ стеблей, листьев хвощей и хвойных в гербарии и фитолеймах по спектральным признакам позволил выявить следующие особенности. Выяснилось, что стебли и листья хвойных растений особо не различаются по структуре (рис. 1а), тогда как стебли гербария хвощей *Equisetum* и хвойных *Pinus* различаются заметно (рис. 1б). В структуре УФВ хвощей развиты связи в виде углеродных соединений ( $1600\text{ см}^{-1}$ ), а в структуре УФВ хвойных растений — в виде углеводородных и неорганических соединений ( $1090$ ,  $1030\text{ см}^{-1}$ ) и эфирных групп ( $1260\text{ см}^{-1}$ ).

Сравнение конфигураций графических изображений структур УФВ гербария и фитолейм хво-

Таблица I

**Таблица I.** Фитолеймы исследованных таксонов.

1 – *Podozamites eichwaldii*, площадь Казанская, скв. 15, обр. 72/712; 2 – *Equisetites* sp., площадь Болтная, скв. 130, обр. 72/620; 3 – *Raphaelia stricta*, площадь Останинская, скв. 450, обр. 72/818; 4 – *Raphaelia tarkensis*, площадь Боровая, скв. 2, обр. 72/630; 5, 6 – *Phoenicopsis mogutchevae*, площадь Боровая, скв. 2, обр. 72/636: 5 – фрагмент пучка листьев; 6 – нижняя эпидерма,  $\times 350$ ; 7 – *Equisetites lateralis* и *Phyllothea sibirica* Heer, площадь Боровая, скв. 2, обр. 72/638.

Таблица II

**Таблица II.** Гербарий современных растений, применяемый для ИК-спектроскопии.

1 – *Equisetum*, стебель, болота Томской области, обр. 51938; 2 – *Pinus*, стебель, болота Томской области, обр. 51939; 3 – *Pinus*, листья, болота Томской области, обр. 51940.

щовых и хвойных (рис. 2) показало, что структуры гербария и фитолейм хвойных тождественны, исключением является исчезновение в структуре фитолейм кислородных связей в виде оксетанов ( $4000\text{ см}^{-1}$ ) и винилокси соединений ( $7500\text{ см}^{-1}$ ).

Это выглядит как уплотнение структуры (рис. 2а) за счет обугливания растений.

Растительная ткань хвощовых при фоссилизации растительного остатка значительно преобразуется (рис. 2б). Например, остаются углеродные

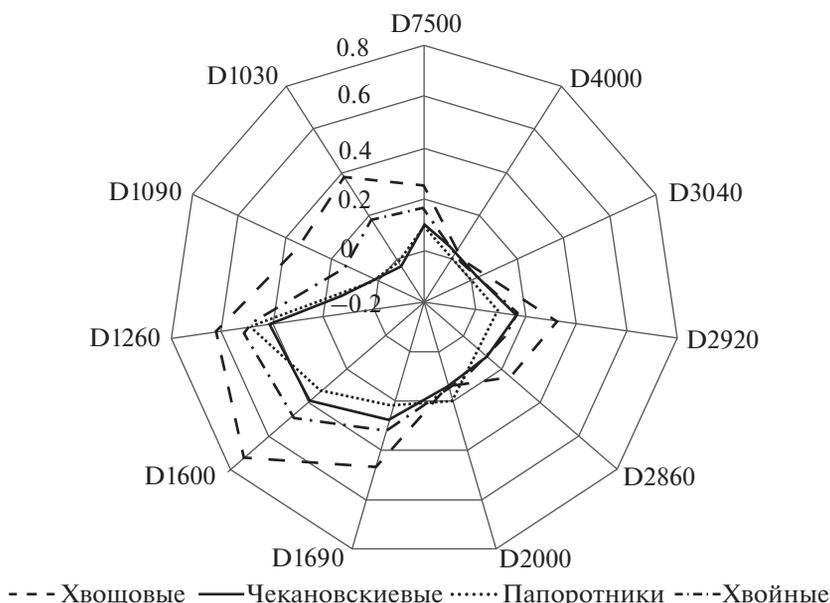


Рис. 1. Графическое изображение структур углефицированных веществ фитофоссилий.

и эфирные связи в каркасных соединениях (1600, 1260  $\text{см}^{-1}$ ) и связи неорганических соединений (1090  $\text{см}^{-1}$ ), которые являются составной частью органического вещества. Если сравнивать структуры фитолейм и гербария, то видно, что обугливание приводит к уменьшению связей в виде карбоксильных (1690  $\text{см}^{-1}$ ) и кумулированных соединений (2000  $\text{см}^{-1}$ ) и к увеличению связей кислорода с кремнием (1030  $\text{см}^{-1}$ ) и в винилокислородных соединениях (7500  $\text{см}^{-1}$ ). В целом это выглядит как разрушение связей одних соединений и образование за счет них связей в виде других соединений.

Из этого следует, что отличительным признаком хвощовых и хвойных будет проявление в структуре признаков фоссилизации: мумификации (высыхание) и обугливания. Структурные различия углеродсодержащих веществ хвойных растений при высыхании и обугливании будут проявляться в виде уплотнения за счет снижения количества связей в виде соединений, отражаю-

щихся на полосах 3040, 2920, 2860, 2000, 1690, 1260, 1090, 1030  $\text{см}^{-1}$ . Другая особенность – это изменение видов кислородных связей: в гербарии больше оксетановых соединений (4000  $\text{см}^{-1}$ ), а в фитолейме – винилокислородных соединений (7500  $\text{см}^{-1}$ ).

Структура УФВ хвощовых формируется за счет рекомбинации связей; исчезают связи углерод–углерод–азот и углерод–кислород, за счет которых образуются фрагменты каркасных соединений, и появляются новые углеводородные связи с увеличением количества неорганических связей серы, фосфора и кремния.

Сравнение фитолейм растений по количеству связей в виде кислородных, углеводородных, углеродных, неорганических соединений и по характеру этих связей (валентных и деформационных) позволило выделить следующие отличительные структурные признаки хвощовых, хвойных, чекановских и папоротников (табл. 5).

Таблица 3. Образцы фитолейм растений для ИК-спектрометрии

Свита	Хвощовые	Папоротники	Чекановские	Хвойные
Наунакская	<i>Equisetites</i> sp.	<i>Raphaelia stricta</i>	<i>Czekanowskia</i> sp.	<i>Podozamites eichwaldii</i>
Тюменская	<i>Equisetites lateralis</i>	<i>Raphaelia tapkensis</i>	<i>Phoenicopsis mogutchevae</i>	

Таблица 4. Образцы гербария растений для ИК-спектрометрии

№ п/п	№ пробы	Характеристика пробы	Место отбора
1	51938	<i>Equisetum</i> sp. (стебель)	Болота Томской области
2	51939	<i>Pinus</i> sp. (стебель)	
3	51940	<i>Pinus</i> sp. (листья)	

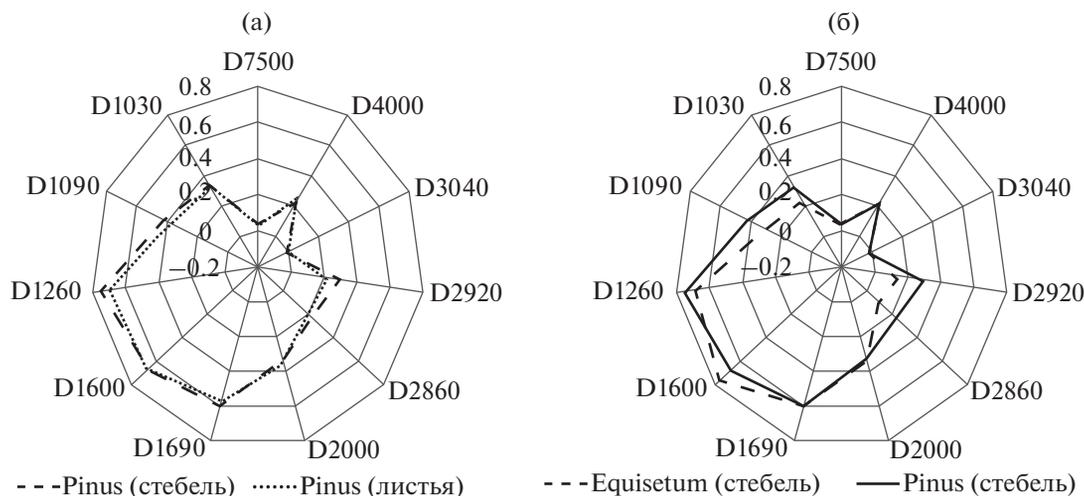


Рис. 2. Структурно-групповой анализ гербария.  
(а) – стебли и листья Pinus; (б) – стебли Equisetum и Pinus.

Количество связей определялось по балансу интенсивности функциональных групп, отражающихся на полосах 7500, 4000, 3040, 2920, 2860, 2000, 1690, 1600, 1260, 1090, 1030  $\text{см}^{-1}$  в виде спектрометрической характеристики СГА. Установлено различие по количеству связей в виде соединений, в которых они выполняют определенную функцию в организации структуры УФВ.

Наибольшее количество кислородных связей в виде винилокислосоединений и оксетанов установлено в структуре фитолейм папоротников (8.9%), тогда как в структурах остальных растений они на уровне 7.9–8.2%.

В папоротниках в сравнении с другими таксонами также отмечается наибольшее количество (79.2%) каркасных связей (кумулированные, карбоксильные, карбоновые, эфирные соединения) при малом количестве (11.6%) углеводородных ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) и неорганических (0.3%) связей, что сильно выделяет их среди остальных растений.

Отличительными структурными признаками хвощовых среди других растений являются малое количество связей углеродных (54.5%) и кислородных (7.9%) соединений и большое количество (19.9%) в неорганических соединениях. В струк-

туре фитолейм чекановскиевых отмечается повышенное количество (19.4%) связей в виде углеводородных соединений при минимальном их количестве (0.4%) в неорганических соединениях.

По количеству валентных и деформационных связей в упомянутых соединениях (табл. 5) структуры хвойных растений особо не выделяются среди остальных, что хорошо видно по графическим изображениям структур УФВ фитофоссилий. В них также количество валентных (64%) и деформационных (36%) связей занимает промежуточное положение относительно остальных растений. Например, в структурах фитолейм чекановскиевых фиксируется максимальное количество валентных связей (76%), а в структурах фитолейм хвощовых – минимальное их количество (63%).

В целом по количеству валентных (max–min) и деформационных (min–max) связей структур исследованные фитофоссилии можно дифференцировать в следующем порядке: чекановские–папоротники–хвойные–хвощовые (рис. 3).

На этапе сравнения структур фитолейм хвощовых, чекановскиевых и папоротников удалось установить характер фоссилизации тканей разных растений и особенности изменения структур

Таблица 5. Виды соединений и количественный анализ связей в структурах фитолейм

Полосы с волновыми числами, $\text{см}^{-1}$	Химические соединения и виды связей	Вид фитолейм и количество связей, %			
		Хвощовые	Чекановскиевые	Папоротники	Хвойные
7500, 4000	Кислородные	7.9	8.2	8.9	8.0
3040, 2920, 2860	Углеводородные	17.7	19.4	11.6	14.8
2000, 1690, 1600, 1260	Углеродные (каркасные)	54.5	72.0	79.2	63.2
1090, 1030	Неорганические	19.9	0.4	0.3	14.0
7500, 4000, 3040, 2920, 2860, 2000, 1690, 1600	Валентные	63.0	76.0	69.0	64.0
1260, 1090, 1030	Деформационные	37.0	24.0	31.0	36.0

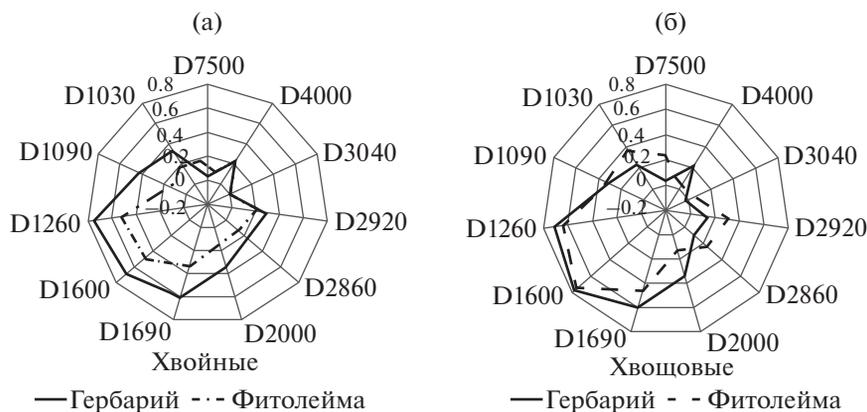


Рис. 3. Сравнение структур гербариев и фитолейм хвощовых и хвойных.

фитолейм этих растений при метаморфизации (рис. 4). В графическом изображении структура УФВ хвощовых под влиянием метаморфизма уменьшается, чекановские увеличиваются, а папоротников видоизменяется.

Ранее отмечалось, что структура фитолейм хвощовых уплотняется в процессе фоссилизации, то же явление наблюдается и при метаморфизации (рис. 5а). В структурах УФВ чекановских (рис. 5б), как и в структуре фитолейм папоротников, происходит рекомбинация связей (рис. 5в). Относительно структур УФВ образцов хвощовых, чекановских и папоротников из наунакской свиты, в структурах УФВ образцов этих же растений из отложений тюменской свиты наблюдается увеличение количества углеродных ( $1600\text{ см}^{-1}$ ) и углерод-углерод-азотных ( $2000\text{ см}^{-1}$ ) связей в виде каркасных соединений и связей кислорода в виде эфирных ( $1260\text{ см}^{-1}$ ) и винилокислородных ( $7500\text{ см}^{-1}$ ).

Характер изменения интенсивности полос  $2860$ ,  $1090$ ,  $1030\text{ см}^{-1}$ , отражающий связи в виде метильных и неорганических соединений, указывает на структурное различие фитолейм чекановских наунакской и тюменской свит, которое обусловлено разным составом химических соединений исходных материалов растений.

Это подтверждается спектральной характеристикой интенсивности диффузного отражения на полосах  $3400$ ,  $1740$ ,  $1670$ ,  $1630$ ,  $1510\text{ см}^{-1}$ , с которыми увязывают аминокислотные (пептидные) соединения, и на полосах  $1650$  и  $1550\text{ см}^{-1}$ , на которых идентифицируют азотсодержащие соединения в виде амидов I и II, являющихся маркерными для определения белков (табл. 1).

В таблице 6 представлено балансовое соотношение связей в указанных соединениях. По нему видно, что количество связей в виде аминокислот, амидов I и II в структурах фитолейм папоротников, чекановских, хвощовых наунакской

свиты отличается от их количества связей в структурах подобных растений тюменской свиты.

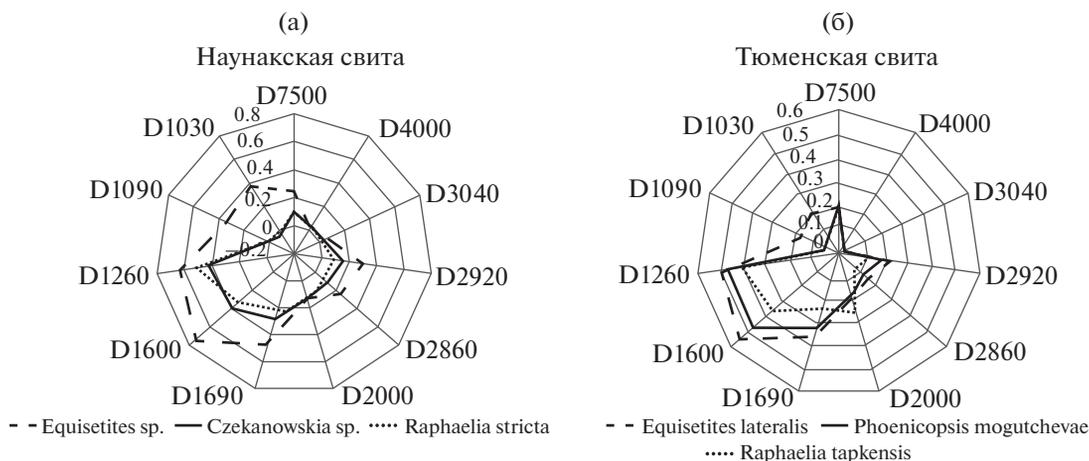
Из этого следует, что при метаморфизации осадочных отложений в трансформации структур УФВ растений (табл. 6) активно участвуют азотсодержащие соединения, а характер их изменения отражает наличие белков в исходных растениях. По изменению количества связей в виде иминов, дикарбоновых  $\alpha$ -аминокислот,  $\text{NH}_2$ -группы можно предположить, что исследованные растения имели разный состав белков в наунакское и тюменское время.

Таким образом, изложенные результаты СГА связей органических элементов C, N, O, H, S, P, Si в виде химических соединений позволили выявить диагностические признаки растений, подвергшихся разной степени фоссилизации и метаморфизации.

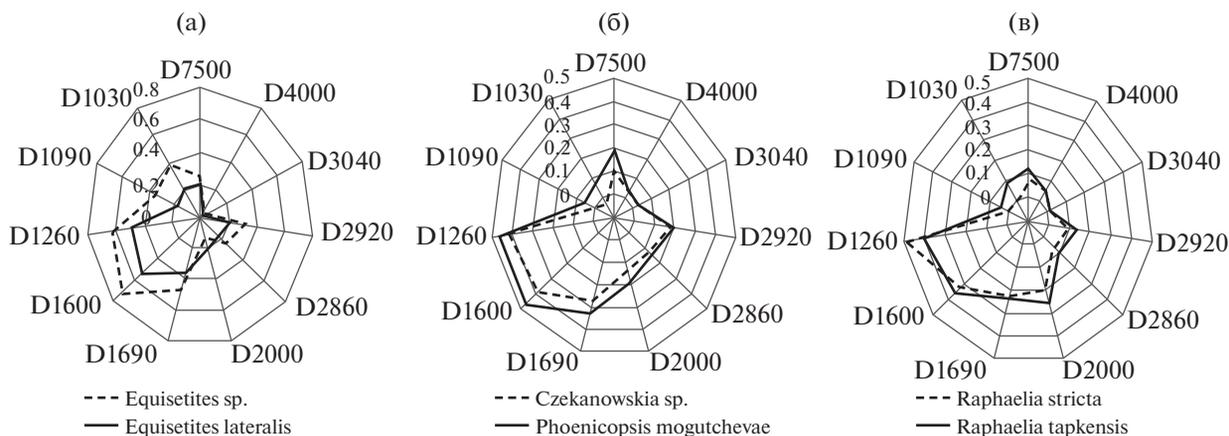
Отличительным признаком структур исследуемых таксонов является наличие тех или иных функциональных групп, указывающих на развитие в структурах характерных связей. Например, в структурах УФВ хвощовых связи кислорода с Si и P неорганических соединений ( $1090$ ,  $1030\text{ см}^{-1}$ ), с C и H в винилокислородных, оксетанах, карбоксилах, эфирах ( $7500$ ,  $4000$ ,  $1690$ ,  $1260\text{ см}^{-1}$ ) преобладают, как и связи водорода с углеродом в виде метиленовых и метильных групп ( $2920$ ,  $2860\text{ см}^{-1}$ ).

Структуры папоротников выделяются большим количеством двойных связей углерод-углерод-азот в виде кумулированных соединений ( $2000\text{ см}^{-1}$ ), а в структурах хвойных отмечается меньшее количество этих связей, при этом развиты кислородные связи, но в значительно меньшем количестве, чем в структурах хвощовых.

Структура фитолейм чекановских близка к таковой папоротников по конфигурации, но отличается по повышенному количеству связей кислорода и водорода с углеродом в виде карбоксильных ( $1690\text{ см}^{-1}$ ), карбоновых ( $1600\text{ см}^{-1}$ ), метиленовых ( $2920\text{ см}^{-1}$ ) соединений. Структура фитолейм чекановских тюменской свиты отличается от тако-



**Рис. 4.** Сравнение структур фитолейм растений в стратиграфическом разрезе. (а) — наунакская свита: *Equisetites* sp., *Czekanowskia* sp., *Raphaelia stricta*; (б) — тюменская свита: *Equisetites lateralis*, *Phoenicopsis mogutchevae*, *Raphaelia tapkensis*.



**Рис. 5.** Сравнение структур фитолейм растений при разной степени метаморфизма. (а) — *Equisetites* sp., *Equisetites lateralis*; (б) — *Czekanowskia* sp., *Phoenicopsis mogutchevae*; (в) — *Raphaelia stricta*, *Raphaelia tapkensis*.

вой наунакской свиты по увеличению количества связей азота в виде аминокислот (табл. 6), тогда как в структурах фитолейм папоротников и хвощовых тюменской и наунакской свит, наоборот, наблюдается пониженное количество этих связей.

Близкое количество СН-ненасыщенных связей ( $3040\text{ см}^{-1}$ ) в структурах фитолейм чекановские, папоротников, хвощовых тюменской и наунакской свиты отражает незначительное влияние метаморфизма на структурные преобразования указанных фитофоссилий. Поэтому указанные выше структурные различия углефицированных веществ растений обусловлены больше седиментационными факторами, в которых филогенетические и флористические признаки растительной массы играют важную роль.

## ВЫВОДЫ

Структурно-групповой анализ на основе ИК-спектроскопии применим для установления разли-

чий мумифицированных и обугленных растений, особенно при отсутствии явных морфологических признаков. Выявлено, что чекановские тюменской свиты отличаются от чекановские наунакской свиты большим количеством связей азота в структуре в виде аминокислот и повышенным количеством связей кислорода и водорода с углеродом в виде карбоксильных ( $1690\text{ см}^{-1}$ ), карбоновых ( $1600\text{ см}^{-1}$ ), метиленовых ( $2920\text{ см}^{-1}$ ) соединений.

Установлено, что спектральная характеристика, отражающая в какой-то мере химическую структуру фитофоссилий — фитолейм высших растений, позволяет выявлять реликтовые фрагменты в виде связей органогенных элементов при сравнении ИК-спектров гербариев и фитолейм растений, которые могут использоваться как биомаркеры для стратиграфической корреляции отложений. Например, в хвощовых растениях это углеродные и эфирные связи в каркасных соединениях ( $1600$ ,

Таблица 6. Спектральные частоты и виды азотсодержащих связей

№ п/п	Номер пробы и название образца	Волновые числа, см <sup>-1</sup>							Диагностические признаки		
		3400	1740	1670	1650	1630	1550	1510	АК	Амид I	Амид II
1	818 Папоротники, наунакская свита	56.1	52.1	51.2	45.8	52.6	47.2	56.1	53.6	45.8	47.2
2	630 Папоротники, тюменская свита	43.9	47.9	48.8	54.2	47.4	52.8	43.9	46.4	54.2	52.8
3	820 Чекановские, наунакская свита	45.0	47.1	46.5	47.5	47.1	50.8	47.2	46.6	47.5	50.8
4	636 Чекановские, тюменская свита	55.0	52.9	53.5	52.5	52.9	49.2	52.8	53.4	52.5	49.2
5	620 Хвощовые, наунакская свита	56.3	55.4	56.2	54.2	66.3	74.1	81.8	63.2	54.2	74.1
6	638 Хвощовые, тюменская свита	43.7	44.6	43.8	45.8	33.7	25.9	18.2	36.8	45.8	25.9

Примечание. 3400 – имины (C=NH); 1740 – дикарбоновые α-аминокислоты; 1670, 1630, 1510 – NH<sub>2</sub>-группы аминокислоты; 1650 – амид I; 1550 – амид II. АК – аминокислоты, Амид I – первичные амиды, Амид II – вторичные амиды

1260 см<sup>-1</sup>) и связи неорганических соединений (1090 см<sup>-1</sup>), которые являются составной частью органического вещества. Следовательно, связи структурных элементов, образующих каркасные ткани растения, уменьшаясь в количестве, сохраняют облик исходной ткани.

В целом же полученные результаты исследования показали эффективность применения ИК-спектроскопии, и в частности СГА, для определения структурных различий древних растений, особенно при проведении стратиграфической корреляции осадочных отложений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 590 с.
- Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. Кероген: методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 2005. 254 с.
- Бутакова В.И., Попов В.К., Посохов Ю.М. Создание и развитие автоматизированного ИК-спектрального метода определения показателей качества углей // Кокс и химия. 2016. № 6. С. 9–13.
- Геологический словарь. М.: Недра, 1978. Т. 2. 456 с.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с.
- Длугунович В.А., Ждановский В.А., Снопко В.Н. Коэффициент отражения углерод-углеродных композитных материалов, нагреваемых на воздухе излучением CO<sub>2</sub>-лазера при длине волны генерации 10.6 мкм // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 2. С. 44–50.
- Дмитриенко А.А., Исаева Е.Р. Структурные признаки углефикации органических веществ // Кокс и химия. 2019. № 12. С. 9–13.

Иванов В.П. Эволюция растений-углеобразователей и флористическая восстановленность верхнепалеозойских углей // Изв. вузов. Геология и разведка. 2015. № 5. С. 25–31.

Иванов В.П., Станкевич А.С., Школлер М.Б., Сивчиков В.Е. Восстановленность и петрографический состав углей Кузнецкого бассейна // Химия твердого топлива. 2002а. № 4. С. 3–19.

Иванов В.П., Школлер М.Б., Станкевич А.С. Изменение структурных характеристик и свойств кузнецких углей разной степени метаморфизма и восстановленности в процессе их окисления // Кокс и химия. 2002б. № 5. С. 4–11.

Ихтиярова Г.А., Маматова Ш.Б., Курбанова Ф.Н. Получение хитина и хитозана из медоносного местного пчелиного подмора *Apis mellifera* // Universum: Технические науки. Электрон. научн. журн. 2018. № 5(50). <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5931>

Киричкова А.И., Костина Е.И., Быстрицкая Л.И. Фито-стратиграфия и флора юрских отложений Западной Сибири. СПб.: Недра, 2005. 378 с.

Криштофович А.Н. Палеоботаника. Л.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, Ленинградское отделение, 1957. 649 с.

Основы молекулярной биологии. Физические методы исследования белков и нуклеиновых кислот. М.: Наука, 1967. 322 с.

Прейс Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.

Рахимова Г.К., Комилов Х.М. Изучение полисахаридов в сборе "Трибулепил" // Universum: Химия и биология. Электрон. научн. журн. 2019. № 2(56). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6813>

Решение 6-го Межведомственного стратиграфического совещания по рассмотрению и принятию уточненных стратиграфических схем мезозойских отложений

- Западной Сибири, Новосибирск, 2003. Новосибирск: СНИИГГиМС, 2004. 114 с.
- Русьянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука, 2003. 315 с.
- Русьянова Н.Д., Попов В.К., Бутакова В.И., Бубновская Л.М. Структура и свойства углей в ряду метаморфизма. Киев: Наукова думка, 1985. С. 66.
- Рычкова И.В., Шамина М.И. Палеоботанические особенности тюменской и наунакской свит (средняя—верхняя юра юго-востока Западной Сибири) // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 5. С. 15–26.
- Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.
- Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
- Современная палеонтология. Методы, направления, проблемы, практическое приложение. Справочное пособие. Т. 1. Ред. Меннер В.В., Макридин В.П. М.: Недра, 1988а.
- Современная палеонтология. Методы, направления, проблемы, практическое приложение. Справочное пособие. Т. 2. Ред. Шишкин М.М., Мейен С.В., Алексеев А.С. и др. М.: Недра, 1988б.
- Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: Изд-во МГУ, 2012. 55 с.
- Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 497 с.
- Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 2. М.: БИНОМ, 2015. 550 с.
- Arbuzov S.I., Spears D.A., Ilenok S.S., Chekryzhov I.Yu., Ivanov V.P. Modes of occurrence of germanium and tungsten in the Spetsugli germanium ore field, Pavlovka brown coal deposit, Russian Far East // *Ore Geol. Rev.* 2020. <https://authors.elsevier.com/c/1cSIEcTGy8bU>
- Diaz Maiten A., Lafuente, Fueyo Georgina M. Del, D'Angelo Jose A., Carrizo Martín A. Preserved chemistry of Cretaceous gymnosperm leaves in volcanic-ash deposits. Patagonia, Argentina: Baquero Group, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0195667120303323?via%3Dihub>
- Rychkova I.V., Shaminova M.I., Anosov V.V., Ivanov V.P. Development of the integrated approach to stratigraphic subdivision and correlation of Middle–Upper Jurassic deposits in southeastern West Siberia // *Stratigr. Geol. Correl.* 2019. V. 27. № 3. P. 297–310.
- Shaldybin M.V., Wilson M.J., Wilson L., Lopushnyak Y.M., Kondrashova E.S., Rychkova I.V., Rudmin M.A., Molokov P.B., Muslimova A.V. A kaolinitic weathering crust in Tomsk, West Siberia: interpretation in the context of weathering crusts in Russia and elsewhere // *Catena*. 2019. 181: 104056.
- Vajda Vivi, Pucetaite Milda, McLoughlin Stephen, Engdah Anders, Heimda Jimmy, Uvda Per. Molecular signatures of fossil leaves provide unexpected new evidence for extinct plant relationships // *Nature Ecology & Evolution*. 2017. V. 1. P. 1093–1099. <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1162337/FULLTEXT01.pdf>
- Zodrow Erwin L. The “fine chemical” structure of medullo-salean cuticles and infrared spectroscopy // *Rev. Palaeobot. Palynol.* 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034666721000075?via%3Dihub>

Рецензент С.В. Наугольных

## Paleontological and Spectrometric Characteristics of the Phytoleim of Middle–Late Jurassic Plants of the South-East of Western Siberia

V. P. Ivanov<sup>a, #</sup> and I. V. Rychkova<sup>a, ##</sup>

<sup>a</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

<sup>#</sup>e-mail: [ivp2005@mail.ru](mailto:ivp2005@mail.ru)

<sup>##</sup>e-mail: [irina.rychkova@mail.ru](mailto:irina.rychkova@mail.ru)

The oil and gas potential of the south-east of Western Siberia causes increased attention to phytoleims of plants from the Naunak and Tyumen formations. For dissection of sedimentary strata along horizons or formations, the morphological features of plant remains are often insufficient. And the use of infrared spectroscopy (IR) allows us to reveal new diagnostic signs in the structures of phytofossils. It has been established that the structures of the phytoleims of chekanovs from the Tyumen Formation, in contrast to those from the Naunak Formation, have a greater number of nitrogen bonds in the form of amino acids and an increased number of oxygen and hydrogen bonds with carbon in the form of carboxyl ( $1690\text{ cm}^{-1}$ ), carbonic ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), methylene ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) compounds. According to the spectral characteristics of the diffuse reflection of bands  $7500, 4000, 3040, 2920, 2860, 2000, 1690, 1600, 1260, 1090$  and  $1030\text{ cm}^{-1}$ , indicating to some extent the chemical structure of phytofossils (ancient plants) and herbarium (modern plants), for phytoleims of horsetail plants, carbon and ether bonds were revealed in framework compounds ( $1600, 1260\text{ cm}^{-1}$ ) and bonds of inorganic compounds ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ), which are an integral part of organic matter. Consequently, the bonds of the structural elements forming the frame tissues of the plant, while decreasing in quantity during fossilization, retain the appearance of the original tissue.

**Keywords:** molecular paleontology, Middle–Upper Jurassic, Tyumen Formation, Naunak Formation, phytoleim, IR spectrometry