

УДК 547.458.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ И УГЛЕФИЦИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ СЕВЕРНОГО ТИМАНА

© Л.С. Кочева¹, А.П. Карманов^{2,3*}, В.П. Лютоев¹, С.А. Покрышкин⁴

¹ Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 (Россия)

² Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: ark0948@yandex.ru

³ Сыктывкарский лесной институт, ул. Ленина, 39, Сыктывкар, 167000 (Россия)

⁴ Северный (Арктический) федеральный университет, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)

Приводятся результаты физико-химических исследований органического вещества девонских бурых углей и пород с углефицированными растительными остатками Северного Тимана (Русская Арктика). Использован комплекс физико-химических методов, включая ИК-спектроскопию, ЭПР-спектроскопию, количественный химический анализ, пиролитическую газовую хромато-масс спектрометрию. Для проведения сравнительных исследований использованы углефицированные растительные остатки девонского (Средний Тиман) и юрского (с. Грива, Республика Коми, Россия) геологических периодов и препараты лигнинов, выделенные из современных древесных и недревесных растений. В исследуемых образцах обнаружены органические структуры ароматической природы, являющиеся продуктами метаморфических превращений лигнинов растений-углеобразователей. Показано, что реликты лигнинов проявляют ярко выраженные парамагнитные свойства, обусловленные преимущественно присутствием феноксильных радикалов. Концентрацией парамагнитных центров достигает величины, близкой к максимальному значению порг, для углистых веществ. На основании количественного анализа фенольных продуктов пироллиза вычислен композиционный состав реликтов лигнина с учетом соотношения основных структурных единиц Н, G и S. Экспериментальные данные позволили выдвинуть гипотезу о том, что в состав девонских растений-углеобразователей, как одних из первых на планете представителей лесных сообществ, входили композиционно однородные протолигнины Н-типа, построенные преимущественно из л-кумаровых структурных единиц.

Ключевые слова: бурые угли, углефицированные растительные остатки, лигнины, физико-химические методы исследования, девон, Северный Тиман.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания (НИР) Института геологии (ГР № АААА-А17-117121270037-4) и Института биологии Коми НЦ УрО РАН (№ ГР АААА-А18-118011190102-7) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова, а также при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-24129) и РФФИ и республики Коми (проект № 20-43-110001)

Введение

Кочева Людмила Сергеевна – руководитель лаборатории, e-mail: karko07@mail.ru

Карманов Анатолий Петрович – ведущий научный сотрудник, e-mail: ark0948@yandex.ru

Лютоев Владимир Павлович – ведущий научный сотрудник, e-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

Покрышкин Сергей Александрович – научный сотрудник, e-mail: s.pokryshkin@narfu.ru

Как известно, образование ископаемых углей – это природный процесс структурно-молекулярного превращения различных органических веществ под влиянием высокого давления и температур. Соответственно, химическая структура углей является результатом многостадийных метамор-

* Автор, с которым следует вести переписку.

фических трансформаций биомассы древних растений. Вместе с тем некоторые проблемы углеобразования остаются нерешенными. В частности, нет однозначного ответа на вопрос о химической природе предшественников углей, поскольку растительная биомасса состояла и состоит из различных по химической структуре и свойствам биополимеров. По мнению ряда исследователей [1–3], основными растительными предшественниками органических веществ ископаемых углей являются и целлюлоза, и лигнин. Согласно другим представлениям, главная роль в процессах углефикации принадлежит ароматическим биополимерам – лигнинам, которые, в отличие от целлюлозы, характеризуются высокой устойчивостью к действию факторов внешней среды [4]. В пользу данной точки зрения свидетельствуют обнаруженные в ископаемых углях и лигнитах [5, 6] моно- и олиголигнолы и различные метилированные фенилпропановые соединения, относящиеся к структурам гваяцильного (G), сирингильного (S) и *n*-кумарового (H) типа (рис. 1).

Другой аспект проблемы углеобразования связан с эволюцией флоры и последовательной сменой примитивных наземных растений все более сложными видами – древними папоротникообразными, голосеменными и, в дальнейшем, покрытосеменными растениями. Таким образом, реликты лигнина, структура которых, в отличие от целлюлозы, predeterminedена таксономическим происхождением, могут выполнять роль ароматического биомаркера органического вещества – предшественника углей [6, 7].

Установлено, что при термической и химической обработке растительного материала из лигнинов в результате метаморфических превращений деструктивного характера образуются самые различные соединения, сохраняющие ароматическую природу. Анализ продуктов деструкции позволяет установить особенности химической структуры исходных веществ. В случае исследования реликтов лигнина [8–11] было показано наличие ванилина, меллитовой и бензолпентакарбоновой кислот, обнаруженных в органическом веществе углефицированных остатков стеблей лепидодендропсиса (*Lepidodendropsis*). При этом было отмечено пониженное, в сравнение с современными хвойными растениями, количество метоксильных групп. При изучении лигнитов Камбейского бассейна методом высокотемпературного пиролиза были идентифицированы: метиловый эфир 3,4-диметоксибензойной кислоты, 2,5-диметоксиацетофенон, 2,3-диметил-1,4-диметоксибензол, образовавшиеся из G-структур; 1,2,4-триметоксибензол, 1,3,5-триметоксибензол, 3,4,5-триметокситолуол, 2,4,6-триметокситолуол, 3,4,5-триметоксибензальдегид (из S-структур); 1-метокси-2-метилбензол, 1-метокси-3-метилбензол, метиловый эфир 4-метоксибензойной кислоты (из H-структур) [12].

В рамках решения фундаментальных вопросов углеобразования важным источником информации о природе и свойствах различных компонентов растений-углеобразователей могут стать бурые угли Северного Тимана (Русская Арктика), поскольку именно девонские угли представляют собой одни из самых первых этапов угленакопления на нашей планете, что связано с появлением высших примитивных растений риниофитов, затем мхов и затем первых лесных сообществ. Обсуждение таксономической принадлежности растительных предшественников верхнедевонских бурых углей в настоящей работе преждевременно, однако следует заметить, что многие виды известных древних растений-углеобразователей типа каламитов, плауновидных и папоротников являлись древесными формами, имевшими лигнифицированную вторичную ксилему [7]. Принципиально важно, что отличительной особенностью девонских бурых углей Северного Тимана является их невысокая зрелость и отсутствие значительных катагенетических преобразований органического вещества, поскольку они не прошли всех стадий метаморфизма [13]. В связи с этим можно предположить, что изучение углефицированных ископаемых девонского периода позволит получить новые данные о химической структуре наиболее ранних по происхождению лигнинных полимеров.

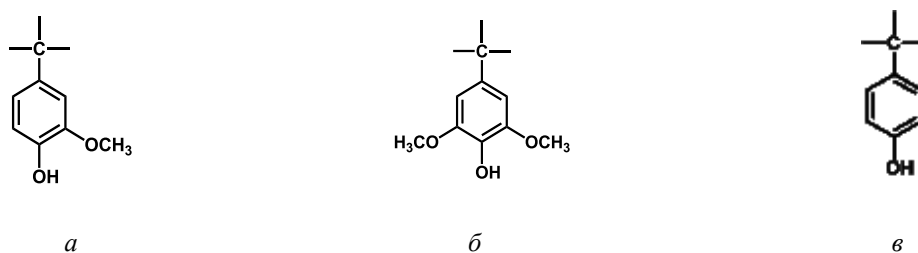


Рис. 1. Основные структурные единицы лигнинов: *a* – гваяцильная (G); *б* – сирингильная (S); *в* – *n*-кумаровая (H)

Цель работы – физико-химическая характеристика образцов органического вещества девонских бурых углей и углефицированных растительных остатков Северного Тимана и получение новых данных о химической структуре входящих в их состав реликтов лигнина.

Экспериментальная часть

Объектами исследования (УД-1–УД-9) служили верхнедевонские бурые угли и породы с углефицированными растительными остатками из разреза покаямской свиты фаменского яруса по р. Волонге, ~360 млн лет (Северный Тиман, Россия). Образец УД-1 представляет собой прослой угля с шаровидными пиритовыми конкрециями в кровле пачки глин; УД-2 – маломощный прослой листоватого угля в основании пласта косослоистых песчаников; УД-3 – углефицированный ствол или корень растения *Callixylon sp.*; УД-4 – прослой угля в линзе алевролитов с остатками *Phyllolepis*, представляющей врез старичного озера; УД-5 – прослой угля из палеоруслового вреза; УД-6 – углистый прослой в пачке алевролитов; УД-7 – прослой угля в пачке алевролитов; УД-8 – прослой угля в пачке алевролитов; УД-9 – прослой угля в пачке песчаников, алевролитов и глин. Образцы углей и углефицированных растительных остатков предоставлены С.М. Снигиревским и П.А. Безносовым.

В качестве образцов сравнения использовали углефицированные растительные остатки древесных стволов *Calixylon*, бассейн р. Цильмы, Средний Тиман, Россия, обнажение №44, девон, 370 млн. лет (образец УР-1) и древние переотложенные углефицированные растительные остатки из современных аллювиальных русловых отложений р. Сысолы, с. Грива, Республика Коми, Россия, юра, 165 млн лет (образец УР-2) [14]. Датирование проведено в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН, группа изотопной геохимии. Также использованы препараты лигнинов, выделенные по диоксановому методу Пеппера [15] из современных растений: овса (ДЛО), лиственницы (ДЛЛ), тополя (ДЛТ), березы (ДЛБ), пихты (ДЛП).

ИК-спектры снимали с помощью прибора IRprestige 21 фирмы Shimadzu (Япония) в таблетках КВг. Обработку спектров проводили, применяя метод базисной линии и внутреннего стандарта (полоса поглощения 1600 и 1510 см^{-1}).

Спектры ЭПР получены на радиоспектрометре SE/X-2547 RadioPAN. В качестве эталона концентрации парамагнитных центров использован сертифицированный образецДФПГ 910-06/07 с количеством спинов $1.96 \cdot 10^{17}$. Концентрации парамагнитных центров нормированы на органическую часть пробы, определенную количественным химическим анализом. Количественный химический анализ проводили методом газовой хроматографии (Анализатор элементный EA 1110 (CHNS-O), Италия, CE Instruments). Пиролиз образцов проводили с помощью газового хромато-масс спектрометра GCMS-QP2010 Plus с пиролизером EGA/PY-3030D (Frontier lab, Japan) плавным нагревом от 100 до 900 °C со скоростью 50 °C/мин.

Обсуждение результатов

В области 400–4000 см^{-1} ИК-спектров верхнедевонских образцов наблюдается значительное количество асимметричных полос, типичных для соединений нерегулярной структуры (рис. 2). При этом прослеживается явное сходство ИК-спектров всех образцов, включая образцы сравнения и современные лигнины. Так, для всех спектров характерно наличие широкой интенсивной полосы поглощения в области 3300–3500 см^{-1} , которая обусловлена валентными колебаниями спиртовых, в том числе и фенольных гидроксильных, вовлеченных в водородную связь. Валентные колебания связи С–Н различных функциональных групп вызывают появление нескольких полос различной интенсивности при ~2900 см^{-1} . В спектрах всех образцов имеются полосы при ~1600 и 1510 см^{-1} , связанные со скелетными колебаниями ароматических колец, которые являются основными структурными элементами лигнина. В спектрах также наблюдается характерная для спектров лигнина полоса при ~1460 см^{-1} . Полоса при 1370 см^{-1} , вызванная деформационными колебаниями С–Н, также присутствует в спектрах всех образцов. Фиксируется набор полос в диапазоне волновых чисел от 800 до 900 см^{-1} , где поглощают связи С–Н ароматических колец.

«Лигнинный» характер ИК-спектров был также отмечен в работе [16] при характеристике высокосернистых углей, в которой был зафиксирован ряд полос поглощения, относящихся к структурным единицам ароматической природы, в частности, 1612 и 1436 см^{-1} (скелетные колебания бензольного кольца), 1372 см^{-1} (скелетные колебания S-кольца), 880 и 820 см^{-1} (деформационные колебания соответственно одной С–Н и двух С–Н групп в орто-замещенных бензольных структурах).

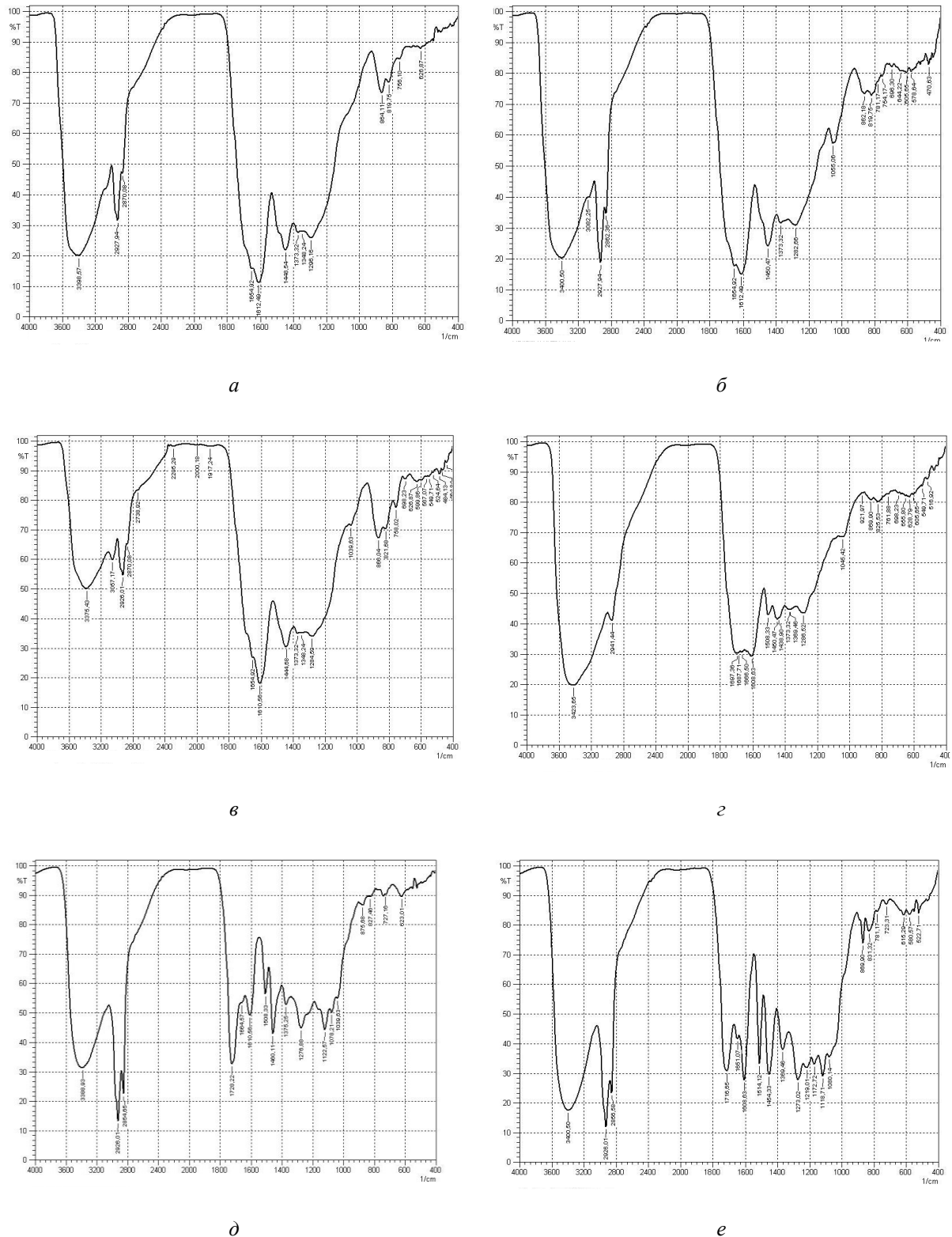


Рис. 2. ИК-спектры исследованных образцов: УД-3 (а), УД-7 (б), УР-1 (в), УР-2 (г); ДЛБ (д) и ДЛП (е)

ИК-спектры исследуемых образцов, безусловно, имеют и отличительные особенности. Так, у верхнедевонских образцов отсутствует интенсивная полоса вблизи 1120 см^{-1} , отвечающая за деформационные колебания (плоскостные) связей С-Н в S-кольца, что наблюдается для большинства лигнинов со значительной долей синрингильных единиц, то есть лиственных лигнинов. Кроме того, в древних образцах практически не проявляются скелетные колебания гваяцильного кольца, которые вызывают появление интенсивной полосы в области $1265\text{--}1275\text{ см}^{-1}$ и свойственны лигнинам хвойной древесины. В целом же, во всех спектрах присутствует набор полос, который характерен для ароматических структур лигнинного типа.

Таким образом, полученные результаты указывают, что органические структуры ароматической природы, обнаруживаемые во всех верхнедевонских образцах, являются продуктами метаморфических превращения лигнинов, входивших в состав растений-углеобразователей.

Сравнительный анализ ЭПР-спектров показывает, что девонские угли проявляют ярко выраженные парамагнитные свойства и по основным характеристикам исследуемые образцы и образцы сравнения близки между собой (табл. 1). Так, наиболее интенсивным сигналом во всех спектрах ЭПР является узкая линия с величиной g -фактора 2.003–2.004, который соответствует феноксильному радикалу (рис. 3). По форме линия является лоренцевой с небольшой асимметрией, что характерно для ароматических структур. Ширина линии по точкам экстремумов (ΔB_{pp}) составляет 0.6–0.8 мТ. Данный параметр свидетельствует о том, что все образцы, включая современные лигнины, имеют близкую по размерам систему сопряженных С–С связей, а следовательно, общую структурную единицу, поскольку ширина синглетной линии определяется степенью делокализации спиновой плотности.

Исключение составляют величины концентрации свободных органических углеродных радикалов $n_{орг}$ (табл. 2). Для образцов девонских углей, по сравнению с современными лигнинами и УР-2 (юра), фиксируется очень высокая концентрация парамагнитных центров, достигающая для образца УД-9 значения, максимального для углистых веществ, которое равно 10^{20} спин/г. Безусловно, это связано с особенностями химической структуры органического вещества и степенью его метаморфических преобразований.

В ряде случаев (образец УД-7) кроме линии феноксильного радикала фиксируются два сигнала разной интенсивности и ширины с g -фактором 2.011 и 1.996 соответственно, которые являются внутренним дублетом спектра ЭПР смеси $\bullet\text{CH}_3$ и $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ – радикалов, формирующихся в процессе метаморфических превращений при радиоллизе органики, законсервированной в минеральном веществе.

Таблица 1. Параметры ЭПР-спектров исследуемых образцов

Образец	g -фактор	ΔB_{pp} , мТ	Форма линии	$n_{орг}$, 10^{19} спин/г*
УД-1	2.0036	0.74	$\sim L$, ass	1.5
УД-2	2.0036	0.75	—	4.0
УД-3	2.0036	0.70	—	1.9
УД-4	2.0036	0.77	—	1.0
УД-5	2.0036	0.71	—	3.4
УД-6	2.0036	0.72	—	1.9
УД-7	2.0036	0.78	—	8.7
УД-8	2.0035	0.74	—	10.4
УД-9	2.0035	0.74	—	24.4
УР-1	2.0031	0.64	—	4.4
УР-2	2.0039	0.77	—	0.2
ДЛО	2.0044	0.78	—	0.02
ДЛЛ	2.0041	0.72	—	<0.01
ДЛТ	2.0038	0.62	—	<0.01

Рис. 3. Линия углеродных радикалов в ЭПР-спектрах образцов девонских бурых углей и углефицированных растительных остатков

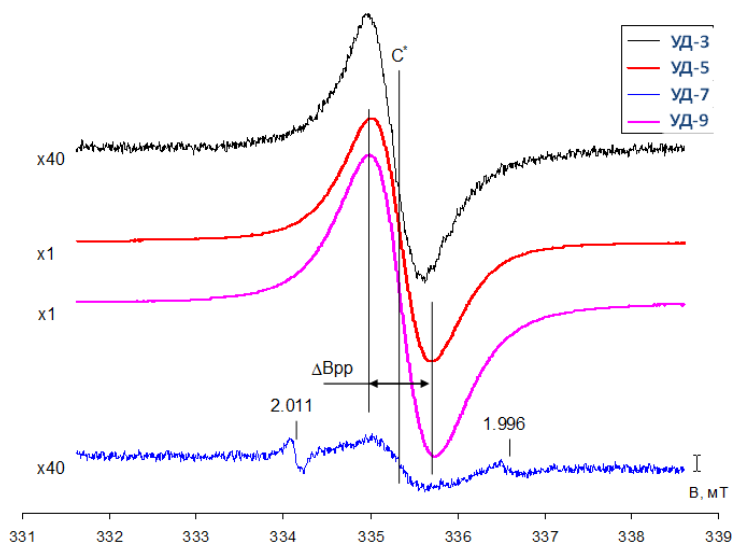


Таблица 2. Соотношение ароматических структурных единиц по данным пиролизической газовой хромато-масс-спектрометрии

Образец	Соотношение структурных единиц Н : G : S, %	Структурный тип
УД-1	97.9 : 2.0 : 0.1	H
УД-2	99.4 : 0.4 : 0.2	H
УД-3	99.5 : 0.3 : 0.2	H
УД-4	97.1 : 1.8 : 1.1	H
УД-5	99.8 : 0.1 : 0.1	H
УД-6	98.4 : 0.7 : 0.9	H
УД-7	99.9 : 0.1 : 0	H
УД-8	99.9 : 0.1 : 0	H
УД-9	99.7 : 0.2 : 0.1	H
УР-1	99.5 : 0.5 : 0	H
УР-2	85.2 : 14.8 : 0	HG
ДЛО	10.8 : 74.8 : 14.4	GSH
ДЛЛ	100 : 0 : 0	G
ДЛБ	5.4 : 37.5 : 57.1	GS

Анализ низкомолекулярных продуктов деструкции девонских образцов (рис. 4) методом пиролизической газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием существующих библиотек масс-спектров показывает, что основными соединениями пиролиза являются ароматические, в том числе фенольные, соединения: бензол, толуол, *m*-ксилол, фенол, *o*-крезол, *n*-крезол. Для сравнения, к мажорным компонентам образца УР-2 (рис. 4в) относятся бензол, метилбензол, 4-гидрокси-бензосульфоновая кислота, 3-метилфенол.

Количественный анализ фенольных продуктов пиролиза по площади пиков газовой хроматограммы позволил вычислить композиционный состав образцов с учетом соотношения основных структурных единиц H, G и S. Как видно из таблицы 2, в образцах УД-1–УД-9 преобладают *n*-кумаровые единицы. Количество G-единиц очень невелико и не превышает 2%, а сиригильные структуры либо отсутствуют (УД-7, УД-8), либо их довольно мало (не более 1.1%). В углефицированных растительных остатках S-единицы отсутствуют, что вполне укладывается в существующие представления о филогенезе растений.

В современных лигнинах ДЛО, ДЛЛ и ДЛБ количественные соотношения структурных единиц находятся в соответствии с филогенетической систематикой и таксономическим происхождением растений (табл. 2). Для древних девонских растений соотношение ботанического происхождения и структурной организации лигнинов в настоящее время практически невозможно, тем более что эволюционное развитие растений шло не только по пути изменения способов размножения, совершенствования семян, покровных, механических и других тканей, но и по пути усложнения химической структуры лигнинов [7]. Голосеменные растения характеризуются доминированием одного типа структурных единиц (G-типа), затем в цветковых растениях стали преобладать, наряду с гваяцильными, сиригильные структуры. И наконец, в злаковых растениях, которые считаются наиболее подвинутыми в эволюционном плане, в построении макромолекулы лигнина участвуют G-, S- и H-структурные звенья [17–19]. Следует отметить, что параллельно в рамках эволюционного развития растительного царства происходило и изменение топологической структуры природных лигнинов. Лигнины голосеменных растений характеризуются хаотически разветвленной структурой [20], лигнины цветковых покрытосеменных растений (осина, береза, рябина, яблоня, робиния, акация и др.) относятся к классу звездообразных полимеров [21], а лигнины стеблей злаковых растений (рожь, пшеница, ячмень, овес) к классу линейных полимеров [22, 23].

Эти примеры показывают, что в процессе эволюции растительного царства лигнины, в отличие от целлюлоз, претерпевают существенные структурные изменения, и в этом плане не представляется невозможной гипотеза о том, что древнейшие растения могли синтезировать лигнины, построенные только из структурных единиц одного типа. Композиционно однородные лигнины известны и среди современных лигнинов – речь идет, например, о лигнине лиственницы ДЛЛ (табл. 2). В классических работах Фрейденберга с сотр. [6], Резникова с сотр. [24, 25], Манской [26] сообщается о том, что главным, если не единственным структурным элементом лигнинов так называемых низкоорганизованных растений, в частности, лигнинов плаунов и мхов, являются *p*-кумаровые единицы. В этом контексте результаты оценки структурного типа реликтов лигнина девонских бурых углей (табл. 2) не вызывает удивления.

Альтернативной точкой зрения может быть концепция о превалировании реакции деметоксилирования протолигнинов в ходе протекания процессов углефикации и уменьшения устойчивости структурных

единиц лигнина в ряду *n*-кумаровая–гваяцильная–сирингильная [27–29]. Однако, как показывает анализ базы данных о реакционной способности различных функциональных групп лигнина, метоксильная группа не относится к числу малоустойчивых. В частности, при различного рода термических обработках в первую очередь происходит отщепление функциональных групп других типов (спиртовых ОН-групп, фенольных, карбоксильных и др.) [30].

Полученные данные позволяют непротиворечиво предположить, что лигнины девонских растений Северного Тимана изначально являлись композиционно однородными лигнинами Н-типа. Дополнительным аргументом в пользу этой гипотезы является тот факт, что реликты лигнина углефицированных растительных остатков девонского периода Среднего Тимана (образец УР-1) по структуре относится также к Н-типу.

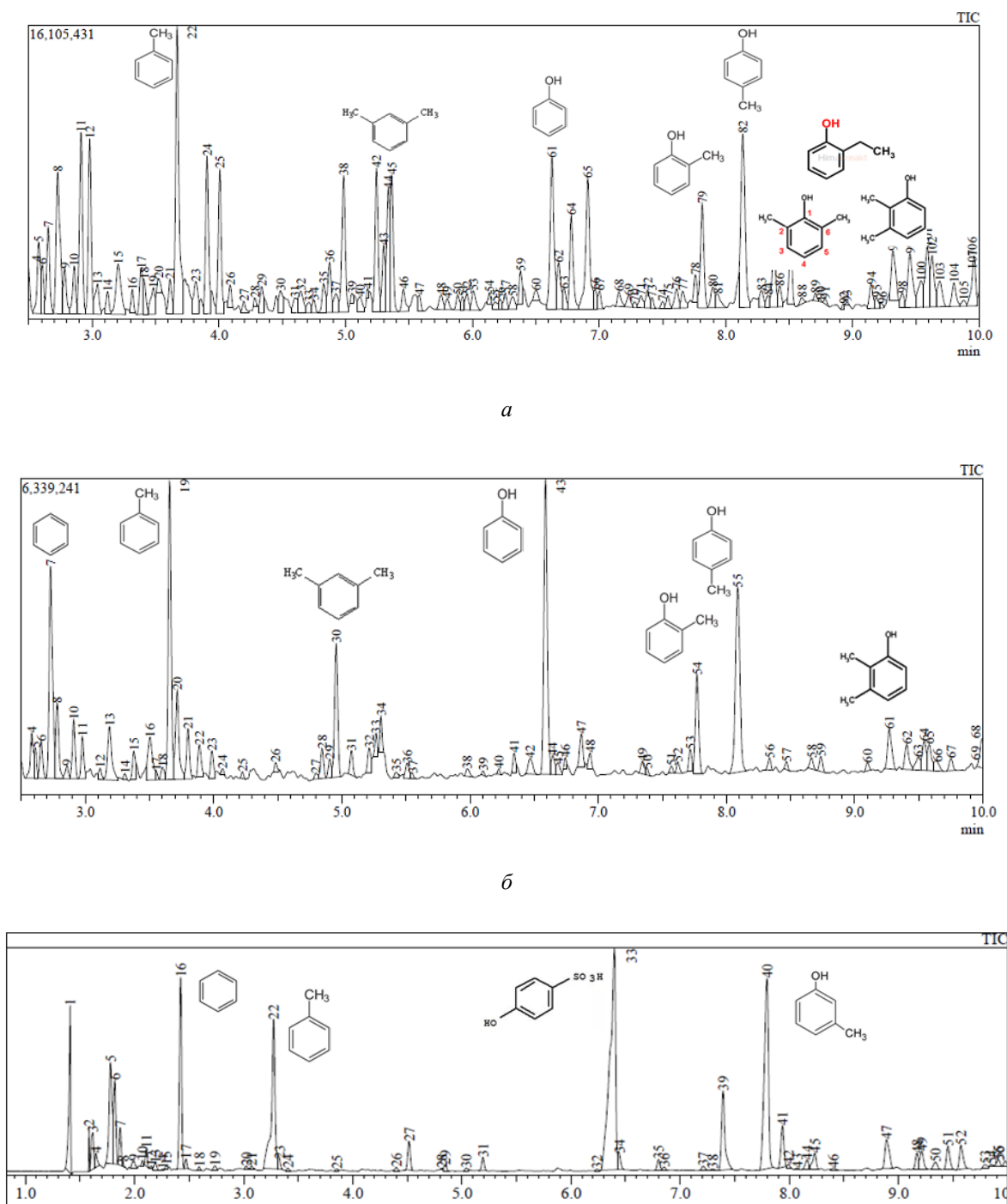


Рис. 4. Газовые хроматограммы образцов УД-3 (а), УД-5 (б), УР-2 (в) в области мажорных низкомолекулярных компонентов пиролиза

Заключение

Таким образом, проведены физико-химические исследования органического вещества девонских бурых углей и пород с углефицированными растительными остатками Северного Тимана (Русская Арктика). Установлено, что органические структуры ароматической природы, обнаруживаемые во всех образцах углей и углефицированных растительных остатков, являются продуктами метаморфических превращения лигнинов углеобразующих растений. Установлено, что реликты лигнинов проявляют ярко выраженные парамагнитные свойства, обусловленные, преимущественно, присутствием феноксильных радикалов. Показано, что в ряде случаев концентрация парамагнитных центров достигает величин, близких к максимально возможному значению для углистых веществ. Результаты исследования методами ЭПР-, ИК-спектроскопии и пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии позволили впервые выдвинуть гипотезу о том, что в состав верхнедевонских растений-углеобразователей входили композиционно однородные протолигнины Н-типа.

Список литературы

1. Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых. М., 1955. 424 с.
2. Given P.H. The origin of coals // *New Trends in Coal Science*. Dordrecht: Springer, 1988. Pp. 1–52.
3. Hedges J.I., Cowie G.L., Ertel J.R., Barbour R.J., Hatcher P.G. Degradation of carbohydrates and lignins in buried woods // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. Vol. 49. N3. Pp. 701–711. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90165-6.
4. Королев Ю.М., Гагарин С.Г. Рентгенографическое исследование преобразований целлюлозы и лигнина при углефикации // *Химия твердого топлива*. 2003. №3. С. 13–20.
5. Manskaya S.M., Drozdova T.V. *Geochemistry of Organic Substances // International Series of Monographs in Earth Sciences*. Elsevier, 1968. Vol. 28. 372 p.
6. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. М., 1964. 864 с.
7. Versteegh G.J.M., Riboulleau A. An organic geochemical perspective on terrestrialization // *Geological Society. London, Special Publications*, 2010. Vol. 339. N1. Pp. 11–36. DOI: 10.1144/SP339.3.
8. Манская С.М., Кодина Л.А. Геохимия лигнина. М., 1975. 232 с.
9. Манская С.М., Кодина Л.А., Генералова В.Н. Ароматические структуры лигнина в лигнитах // *Химия твердого топлива*. 1967. №3. С. 3.
10. Hayatsu R., Winans R.E., McBeth R.L., Scott R.G., Moore L.P., Studier M.H. Lignin-like polymers in coals // *Nature*. 1979. Vol. 278. N5699. Pp. 41–43.
11. Boyce C.K., Cody G.D., Fogel M.L., Hazen R.M., Alexander C.M.O., Knoll A.H. Chemical evidence for cell wall lignification and the evolution of tracheids in early Devonian plants // *International Journal of Plant Sciences*. 2003. Vol. 164. Pp. 691–702. DOI: 10.1086/377113.
12. Dutta S., Bhattacharya S., Mallick M., Shukla A.C., Mann U. Preserved lignin structures in Early Eocene Surat lignites, Cambay Basin, Western India // *J. Geol. Soc. India*. 2012. Vol. 79. N4. Pp. 345–352.
13. Безносков П.А., Снигиревский С.М., Наугольных С.В., Лукшевич Э.В. Верхнедевонский комплекс отложений дельтовой равнины на Северном Тимане // *Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН*. 2018. №1(277). С. 25–44. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-1-25-44.
14. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Lutoev V.P., Shumilov I.Kh., Glukhov Yu.V., Pokryshkin S.A. Structural and Chemical Features of Organic Matter in Carbonized Wood of the Devonian and Jurassic Periods // *Doklady Earth Sciences*. 2019. Vol. 486. Pp. 634–637. DOI: 10.1134/S1028334X19060059.
15. Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. The isolation and properties of lignin obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water // *Canad. J. Chem.* 1959. Vol. 37. N8. Pp. 1241–1245.
16. Geng W., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry // *Fuel*. 2009. Vol. 88. N1. Pp. 139–144. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.07.027.
17. Ralph J., Lapierre C., Boerjan W. Lignin structure and its engineering // *Current opinion in biotechnology*. 2019. Vol. 56. Pp. 240–249. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.02.019.
18. Del Río J.C., Rencoret J., Prinsen P., Martínez A.T., Ralph J., Gutiérrez A. Structural characterization of wheat straw lignin as revealed by analytical pyrolysis, 2D-NMR, and reductive cleavage methods // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2012. Vol. 60. N23. Pp. 5922–5935. DOI: 10.1021/jf301002n.
19. Belyi V.A., Karmanov A.P., Kocheva L.S. 2D NMR spectroscopic study of lignin from *Triticum sp.* and *Larix sibirica* // *Chemistry of Natural Compounds*. 2015. Vol. 51. N5. Pp. 929–933. DOI: 10.1007/s10600-015-1450-1.
20. Карманов А.П., Беляев В.Ю., Кочева Л.С., Кузьмин Д.В., Миронов М.В., Махова Т.А., Боголицын К.Г. Скейлинговые свойства макромолекул лигнинов в разбавленных растворах ДМФА по данным седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии // *Химия растительного сырья*. 2010. №3. С. 47–54.
21. Belyu V.A., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Nekrasova P.S., Kaneva M.V., Lobov A.N., Spirikhin L.V. Comparative study of chemical and topological structure of macromolecules of lignins of birch (*Betula verrucosa*) and apple (*Malus domestica*) wood // *International journal of biological macromolecules*. 2019. Vol. 128. Pp. 40–48. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.095.

22. Карманов А.П., Миронов М.В., Полина И.Н., Беляева В.Ю., Кочева Л.С., Карманова Ю.А. Исследование лигнинов овса *Avena sativa*. Термодинамическая гибкость макромолекул // Химия растительного сырья. 2012. №3. С. 55–58.
23. Карманов А.П., Кочева Л.С., Миронов М.В., Белый В.А., Беляев В.Ю. Гидродинамические свойства макромолекул лигнинов из соломы пшеницы и овса // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 33–38.
24. Резников В.М., Новицкая В.Ф. Изучение строения лигнина сфагнового мха методом восстановительной деструкции раствором металлического натрия в жидком аммиаке // Химия природных соединений. 1975. №1. С. 77–83.
25. Резников В.М., Михасева М.Ф. Лигнины низкоорганизованных растений. II. Выделение и исследование лигнина папоротника // Химия древесины. 1975. №4. С. 80–83.
26. Манская С.М. Химический состав лигнина в различных растительных группах // Лигнин низкоорганизованных растений. II. 1946. Т. 83. С. 611.
27. Hedges J.I., Cowie G.L., Ertel J.R., Barbour R.J., Hatcher P.G. Degradation of carbohydrates and lignins in buried woods // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. Vol. 49. Pp. 701–711. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90165-6.
28. Logan K.J., Thomas B.A. Distribution of lignin derivatives in plants // *The New Phytologist*. 1985. Vol. 99. Pp. 571–585. DOI: 10.1111/j.1469-8137.1985.tb03685.x
29. Orem W.H., Neuzil S.G., Lerch H.E., Cecil C.B. Experimental early-stage coalification of a peat sample and a peatified wood sample from Indonesia // *Organic Geochemistry*. 1996. Vol. 24. Pp. 111–125. DOI: 10.1016/0146-6380(96)00012-5.
30. Крутов С.М., Зарубин М.Я., Сазанов Ю.Н. Лигнины. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета, 2011. 380 с.

Поступила в редакцию 1 января 2020 г.

После переработки 17 января 2020 г.

Принята к публикации 23 января 2020 г.

Для цитирования: Кочева Л.С., Карманов А.П., Лютюев В.П., Покрышкин С.А. Исследование химических соединений органического происхождения бурых углей и углефицированных растительных остатков Северного Тимана // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 55–64. DOI: 10.14258/jcrpm.2020027229.

Kocheva L.S.¹, Karmanov A.P.^{2,3}, Lutoev V.P.¹, Pokryshkin S.A.⁴ STUDIES OF THE ORGANIC ORIGIN CHEMICAL COMPOUNDS OF BROWN COALS AND CARBONIZED PLANT RESIDUES FROM NORTHERN TIMAN*

¹ *Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the RAS, Pervomayskaya st., 54, Syktyvkar, 167982 (Russia)*

² *Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the RAS, Kommunisticheskaya st., 28, Syktyvkar, 167982 (Russia), e-mail: apk0948@yandex.ru*

³ *Syktyvkar Forest Institute, Lenina st., 39, Syktyvkar, 167000 (Russia)*

⁴ *Northern (Arctic) Federal University, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia)*

The results of the physical and chemical studies of the organic matter of Devonian brown coals and rocks with carbonized plant residues from Northern Timan (Russian Arctic) are presented. We used a complex of physical and chemical methods, including IR spectroscopy, EPR spectroscopy, quantitative chemical analysis, pyrolytic gas chromatomass spectrometry. For comparative studies we used Devonian (Middle Timan) and Jurassic (Griva, Komi Republic, Russia) carbonized plant residues and lignins, isolated from modern wood and non-wood plants. Organic structures of aromatic nature, which are products of the metamorphic transformation of lignins of coal-forming plants, were found in the investigated samples. It was shown that lignin's relics show pronounced paramagnetic properties, mainly due to the presence of phenoxyl radicals. The concentration of paramagnetic centers reaches a value that is close to the maximum value n_{opr} for carbonaceous substances. Based on quantitative analysis of phenolic products of pyrolysis the composition of lignin relics was calculated, taking into account the ratio of the main structural H, G and S units. Experimental data allowed to put forward the hypothesis that in the composition of Devonian coal-forming plants, as one of the first representatives of forest communities on the planet, included compositionally homogeneous protolignins of H-type, built mainly from *p*-coumaric structural units.

Keywords: brown coal, carbonized plant residues, lignins, physical-chemical research methods, Devonian, Northern Timan.

* Corresponding author.

References

1. Veselovskiy B.C. *Khimicheskaya priroda goryuchikh iskopayemykh*. [Chemical nature of fossil fuels]. Moscow, 1955, 424 p. (in Russ.).
2. Given P.H. *The origin of coals*. Dordrecht: Springer, 1988, pp. 1–52.
3. Hedges J.I., Cowie G.L., Ertel J.R., Barbour R.J., Hatcher P.G. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, vol. 49, no. 3, pp. 701–711. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90165-6.
4. Korolev Yu.M., Gagarin S.G. *Khimiya tverdogo topliva*, 2003, no. 3, pp. 13–20. (in Russ.).
5. Manskaya S.M., Drozdova T.V. *International Series of Monographs in Earth Sciences*. Elsevier, 1968, vol. 28, 372 p.
6. Brauns F.E., Brauns D.A. *Khimiya lignina*. [Lignin Chemistry]. Moscow, 1964, 864 p. (in Russ.).
7. Versteegh G.J.M., Riboulleau A. *Geological Society*. London, Special Publications, 2010, vol. 339, no. 1, pp. 11–36. DOI: 10.1144/SP339.3.
8. Manskaya S.M., Kodina L.A. *Geokhimiya lignina*. [Lignin Geochemistry]. Moscow, 1975, 232 p. (in Russ.).
9. Manskaya S.M., Kodina L.A., Generalova V.N. *Khimiya tverdogo topliva*, 1967, no. 3, p. 3. (in Russ.).
10. Hayatsu R., Winans R.E., McBeth R.L., Scott R.G., Moore L.P., Studier M.H. *Nature*, 1979, vol. 278, no. 5699, pp. 41–43.
11. Boyce C.K., Cody G.D., Fogel M.L., Hazen R.M., Alexander C.M.O., Knoll A.H. *International Journal of Plant Sciences*, 2003, vol. 164, pp. 691–702. DOI: 10.1086/377113.
12. Dutta S., Bhattacharya S., Mallick M., Shukla A.C., Mann U. *J. Geol. Soc. India*, 2012, vol. 79, no. 4, pp. 345–352.
13. Beznosov P.A., Snigirevskiy S.M., Naugol'nykh S.V., Lukshovich E.V. *Vestnik Instituta geologii Komi nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya RAN*, 2018, no. 1(277), pp. 25–44. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-1-25-44. (in Russ.).
14. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Lutoev V.P., Shumilov I.Kh., Glukhov Yu.V., Pokryshkin S.A. *Doklady Earth Sciences*, 2019, vol. 486, pp. 634–637. DOI: 10.1134/S1028334X19060059.
15. Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. *Canad. J. Chem.*, 1959, vol. 37, no. 8, pp. 1241–1245.
16. Geng W., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A. *Fuel*, 2009, vol. 88, no. 1, pp. 139–144. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.07.027.
17. Ralph J., Lapierre C., Boerjan W. *Current opinion in biotechnology*, 2019, vol. 56, pp. 240–249. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.02.019.
18. Del Rio J.C., Rencoret J., Prinsen P., Martínez A.T., Ralph J., Gutiérrez A. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2012, vol. 60, no. 23, pp. 5922–5935. DOI: 10.1021/jf301002n.
19. Belyi V.A., Karmanov A.P., Kocheva L.S. *Chemistry of Natural Compounds*, 2015, vol. 51, no. 5, pp. 929–933. DOI: 10.1007/s10600-015-1450-1.
20. Karmanov A.P., Belyayev V.Yu., Kocheva L.S., Kuz'min D.V., Mironov M.V., Makhova T.A., Bogolitsyn K.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2010, no. 3, pp. 47–54. (in Russ.).
21. Belyi V.A., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Nekrasova P.S., Kaneva M.V., Lobov A.N., Spirikhin L.V. *International journal of biological macromolecules*, 2019, vol. 128, pp. 40–48. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.095.
22. Karmanov A.P., Mironov M.V., Polina I.N., Belyayeva V.Yu., Kocheva L.S., Karmanova Yu.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2012, no. 3, pp. 55–58. (in Russ.).
23. Karmanov A.P., Kocheva L.S., Mironov M.V., Belyi V.A., Belyayev V.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2008, no. 3, pp. 33–38. (in Russ.).
24. Reznikov V.M., Novitskaya V.F. *Khimiya prirodnykh soedineniy*, 1975, no. 1, pp. 77–83. (in Russ.).
25. Reznikov V.M., Mikhaseva M.F. *Khimiya drevesiny*, 1975, no. 4, pp. 80–83. (in Russ.).
26. Manskaya S.M. *Lignin nizkoorganizovannykh rasteniy*. II, 1946, vol. 83, p. 611. (in Russ.).
27. Hedges J.I., Cowie G.L., Ertel J.R., Barbour R.J., Hatcher P.G. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, vol. 49, pp. 701–711. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90165-6.
28. Logan K.J., Thomas B.A. *The New Phytologist*, 1985, vol. 99, pp. 571–585. DOI: 10.1111/j.1469-8137.1985.tb03685.x
29. Orem W.H., Neuzil S.G., Lerch H.E., Cecil C.B. *Organic Geochemistry*, 1996, vol. 24, pp. 111–125. DOI: 10.1016/0146-6380(96)00012-5.
30. Krutov S.M., Zarubin M.Ya., Sazanov Yu.N. *Ligniny*. [Lignins]. St. Petersburg, 2011, 380 p. (in Russ.).

Received January 1, 2020

Revised January 17, 2020

Accepted January 23, 2020

For citing: Kocheva L.S., Karmanov A.P., Lutoev V.P., Pokryshkin S.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 55–64. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020027229.