

УДК 551.734.(470.4+574.1)

РЕЗУЛЬТАТЫ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИТОЛЕЙМ ДРЕВНЕЙШИХ УГЛЕОБРАЗУЮЩИХ РАСТЕНИЙ

© 2023 г. О. П. Тельнова^а, *, А. В. Гоманьков^б, **, Л. С. Кочева^а, ***, А. П. Карманов^с, ****

^аИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

^бБотанический институт им. В.Л. Комарова РАН, Санкт-Петербург, 197022 Россия

^сИнститут биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: telnova@geo.komisc.ru

**e-mail: gomankov@mail.ru

***e-mail: karko07@mail.ru

****e-mail: apk048@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 27.06.2023 г.

Принята к публикации 27.06.2023 г.

С целью выяснения возможностей хемосистематики для палеозойских растительных фоссилий проведено комплексное изучение *Orestovia*-подобных растений, углеобразующих для одних из самых древних в истории Земли — девонских углей. Описаны: морфология, вещественный состав фитолейм. Методом ЭПР-спектроскопии показано наличие у исследованных фитолейм парамагнитных свойств — специфической особенности лигнинов и продуктов их трансформации. Методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии установлена ароматическая природа органического вещества, структурно близкого лигнину, построенного исключительно из *n*-кумаровых единиц.

Ключевые слова: *Orestovia*-подобные растения, лигнин, хемосистематика

DOI: 10.31857/S0031031X23060107, **EDN:** GASIQJ

ВВЕДЕНИЕ

В геологической истории Земли угленакопление обусловлено появлением и расцветом наземной флоры. Выход растений на сушу в силуре и расселение их в различных геоморфологических обстановках привели к захоронению в рассеянной или концентрированной формах растительного органического вещества (ОВ) в осадочных толщах, что повлекло за собой значительное сокращение количества углекислого газа в земной атмосфере и обогащение ее свободным кислородом. Самые древние (среднедевонские) угли известны в Западной Сибири, европейской части России, Казахстане, Китае и Канаде. В это время существовали уже не только риниофиты, но и более высокоорганизованные растения: папоротники, плауновые, в т.ч. и древовидные. Однако следует иметь в виду, что на первых этапах колонизация суши могла осуществляться не только высшими сосудистыми растениями, но также (параллельно) и некоторыми водорослями (Мейен, 1989). Известно, что формирование древнейших девонских липтобиолитовых углей происхо-

дило в прибрежно-морских условиях. Источником молекул-биомаркеров были липиды из различных биот морского и континентального происхождения (Каширцев и др., 2010).

На территории России средне—позднедевонские угли с промышленной значимостью известны в Кузбассе. Это Барзасское месторождение сапропелитовых углей, которое находится в среднем течении р. Барзас, правом притоке р. Яя. Основными углеобразователями для Барзасского месторождения были своеобразные *Orestovia*-подобные растения. Вопрос об их систематическом положении, актуальный не только для палеоботаники, но и для углехимии, остается до настоящего времени дискуссионным.

Цель наших исследований — установление хемосистематической принадлежности этих фитофоссилий. Для достижения поставленных задач использован комплекс физико-химических методов: ЭПР-спектроскопия, пиролитическая газовая хромато-масс-спектрометрия, а также световая и электронная микроскопия.

О ХЕМОСИСТЕМАТИКЕ ПАЛЕОЗОЙСКИХ ФИТОФОССИЛИЙ

Хемосистематика основана на биохимических характеристиках организмов — некоторые химические вещества могут быть найдены в природе только в организмах определенных видов, родов, семейств или порядков. Для классификации живых организмов (главным образом, растений) уже достаточно давно используется хемотаксономия (таксономическая принадлежность организмов устанавливается в зависимости от сходств и различий в их биохимическом составе). Поэтому нами проводятся исследования для подтверждения гипотезы о том, что биохимическая характеристика, в дополнение к морфологии и анатомии, может служить основой для классификации и палеозойских фитофоссилий (с учетом степени фоссилизации).

Колонизация растениями суши потребовала новых стратегий для безопасного их распространения, инициировала образование нового типа растительных тканей, выполняющих роль арматуры, поддерживающей пряморастущий стебель. О присутствии таких тканей может свидетельствовать природное полимерное вещество — лигнин, который обеспечивает устойчивость растений к воздействию экзогенных факторов и является одним из главных компонентов древесины (Telnova et al., 2022).

Длительное время было общепринятым представление об отсутствии лигнина в растениях, не имеющих механических и проводящих тканей. Исходя из этой парадигмы, разрабатывалась теория генезиса ископаемых и формулировались представления о роли лигнина в растениях. Считалось, что лигнин появился у наземных растений в результате эволюции, после того, как они отделились от зеленых водорослей и “вышли” на сушу примерно 450 млн л. н. В результате появления лигнина растения оказались способны расти вверх, увеличилась сопротивляемость внешним биотическим или абиотическим воздействиям.

Однако установлено, что механизмы синтеза лигнина существовали у водорослей задолго до того, как растения переместились на сушу. Их значение остается пока загадкой.

Соединения, похожие на лигнин, удалось обнаружить в зеленых и красных водорослях. Красные водоросли не являются прямыми предками наземных растений, поэтому они могли развить производство лигнина независимо от наземных растений. Зеленые и красные водоросли появились более миллиарда лет назад. Так что, возможно, именно лигнин и позволил растениям выйти из воды и обосноваться на суше. В таком случае парадигму о появлении лигнина у наземных растений, по-видимому, придется пересмотреть.

Лигнин также обнаружен у бурых водорослей, которые традиционно считались сравнительно молодой группой организмов, т.к. их древнейшие достоверные остатки были известны только из кайнозоя. С точки зрения эволюции бурые водоросли являются уникальной группой живых организмов, поскольку им удалось развить настоящий многоклеточный план строения тела независимо от большинства других многоклеточных организмов. Состав продуктов пиролитического разложения указывает на то, что бурые водоросли (*Fucus vesiculosus* L.) содержат лигнин: у них было идентифицировано 12 фенолов и кислот, и тем самым установлено, что лигнин водорослей состоит из *n*-кумаровых, гваяцильных и сирингильных структурных единиц.

Лигнификация растительных тканей представляет собой процесс ферментативной полимеризации трех основных фенилпропановых соединений (монолигнолов) с различной степенью метоксилированности — кониферилового, синапового и *n*-кумарового спиртов (Hedges, Mann, 1979; de Leeuw, Largeau, 1993; Raven, 2000). В отличие от синтеза монолигнолов процесс полимеризации с образованием макромолекул лигнина протекает без генетического контроля (возможно, этим и объясняется сложный композиционный состав лигнина бурых водорослей), хотя предлагалась и иная точка зрения (Davin, Lewis, 2005).

Один из ключевых ферментов фенилпропаноидного пути, необходимый для превращения фенилпропаноидной кислоты в спирты, 4-кумарат: КоА-лигаза (4CL) встречается уже у мохообразных *Physcomitrella patens* (Hedw.) Bruch et Schimp. (Ferrer et al., 2008). Наличие аналогичного фермента циннамат: КоА-лигазы (ScCCL) у бактерии *Streptomyces coelicolor* (Müller) Waksman et Henrici предполагает, что биосинтез лигнина имеет гораздо более долгую историю, чем время формирования наземной растительности (Kaneko et al., 2003).

Есть свидетельства (Niklas, Pratt, 1980) наличия лигноподобных компонентов у самых ранних наземных растений — раннесилурийских (443 млн л. н.). Фенольные альдегиды (*p*-hydroxybenzaldehyde, vanillin, 2-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde, methylsyringaldehyde), полученные из клеток проводящих тканей этих растений в результате пиролиза, интерпретировались как свидетельство наличия лигнина или лигноподобных продуктов разложения. У трех раннедевонских сосудистых растений (*Zosterophyllum* Penhallow, *Psilophyton* Dawson, *Renalia* Gensel) продукты пиролиза сравнивались с аналогами ископаемой ксилемы сосудистых растений *Cordaixylon* Grand'Eury и *Callixylon* Zalesky, а также кутикулы *Pachypteris* Ad. Brongniart (Ewbank et al., 1996).

Лигниноподобные структуры были установлены (Kocheva et al., 2019) в углефицированных фрагментах позднедевонского *Callixylon* (*Progymnospermopsida*). Количественный анализ фенольных продуктов пиролиза по площади пиков газовой хроматограммы позволил провести реконструкцию композиционного состава протолигнинов девонских растений с учетом соотношения основных структурных единиц $H : G : S = 99.5 : 0.5 : 0$. Согласно полученным данным, для исследованного фрагмента ствола *Callixylon* характерен композиционно однородный лигнин Н-типа.

Идея независимого (параллельного) синтеза лигнина у водорослей и наземных растений кажется маловероятной, т.к. биохимический механизм синтеза этого полимера настолько сложен, что трудно представить его появление независимо в разных филогенетических группах растений.

Таким образом, результаты исследований последних десятилетий закладывают основу новой парадигмы: биосинтез лигнина имеет гораздо более долгую историю, чем считалось ранее — он возник задолго до выхода растений на сушу и на более низких уровнях эволюции.

Локализация, степень и время появления лигнификации в различных типах растительных тканей может быть разной. Степень лигнификации различных типов тканей была выявлена в результате анализа изотопов углерода (Wilson, Fischer, 2011). Установлено, что у раннедевонских растений лигнификация клеточной стенки, возможно, впервые появилась во внешней части покровных тканей. Только у более продвинутых в эволюционном отношении растений лигнин, по-видимому, откладывался в проводящих клетках, чтобы сформировать настоящие трахеиды, наблюдаемые сегодня у сосудистых растений (Boyce et al., 2003).

Пиролизаты раннепалеозойских растений могут считаться продуктами измененного в результате fossilization протолигнина. В процессе диагенеза составные единицы лигнина деградируют по-разному (Hedges et al., 1985; Logan, Thomas, 1985, 1987; Orem et al., 1996). Деметоксилирование в процессе fossilization может приводить к уменьшению количества сиригильных и гваяцильных единиц в пользу *n*-кумаровых единиц. Например, считается, что в продуктах окисления остатков *Sigillaria ovata* Sauv. из каменноугольных отложений увеличение *n*-кумаровых единиц произошло за счет декарбоксилирования других лигниновых единиц в процессе диагенеза (Logan, Thomas, 1987). Отсюда делается вывод, что наиболее вероятным источником своеобразных алкилфенолов и ароматических углеводородов был лигнин трахеофитов, измененный в результате

фossilization, хотя нельзя исключать также вклад термически модифицированных танинов.

В последнее время достаточно большой опыт накоплен по хемотаксономии позднепалеозойских растительных fossilий, в частности, каменноугольного возраста (Zodrow, Mastalerz, 2002; Pšenička et al., 2013; Kocheva et al., 2022). Дальнейшие исследования прольют свет на уникальные биофизические стратегии у ранних сосудистых растений и пути эволюции лигнина.

Хемосистематика раннепалеозойских растений имеет ряд ограничений, вызванных, прежде всего, диагенетическими и постдиагенетическими процессами, влияющими на биохимическую структуру. В настоящее время отсутствуют точные методы изучения и классификация воздействий fossilization на молекулярные структуры. Несмотря на это, набор выявленных в настоящее время биомаркеров сосудистых растений уже позволяет достаточно хорошо различать изменения в позднепалеозойских растительных сообществах. Например, сравнение высокоалкильных пиролизатов из осей *Zosterophyllum* и *Psilophyton* с листовыми fossilиями голосеменных показало, что кутан был важным компонентом и у девонских растений (Ewbank et al., 1996). Поэтому преобладание *n*-алкановых поверхностных восков — особенность, отмеченную у ранних наземных растений, — можно с осторожностью использовать как дополнительный маркер параллельно с определением пиролизатов лигнина.

БАРЗАССКИЕ УГЛИ

Продуктивной толщей Барзасского угольного месторождения является барзасская свита лагунно-континентального генезиса, относящаяся к верхнеживетскому подъярису среднего отдела девона. В районе распространены в основном девонские отложения, залегающие на интенсивно дислоцированных докембрийских и нижнепалеозойских образованиях и перекрывающиеся отложениями морского нижнего карбона. Барзасская свита залегает на эффузивно-туфогенной среднедевонской толще. В ее составе преобладают красноватые и зеленовато-серые аргиллиты, песчаники с подчиненным участием конгломератов, известняков, единичными пластами и прослоями углей и маломощными силами базальтоидов. Общая мощность отложений барзасской свиты в наиболее достоверных разрезах колеблется от 200 до 300 м. Стратиграфически выше залегают преимущественно морские верхнедевонские и угленосные нижнекарбоновые отложения.

Первые указания на наличие в Кузбассе сапропелитовых углей были получены в 1914 г., когда палеоботаник М.Д. Залесский изучил образцы углей, найденные на отмели р. Томь у устья р. Спус-

ковая, и дал этому углю название “сапромиксит”, что, по мнению ученого, отражало происхождение данного вида угля (Залесский, 1915). В 1929 г. экспедицией под руководством геолога В.А. Орестова эти угли были найдены в коренных отложениях барзасской свиты в районе пос. Барзас (Залесский, 1931).

В барзасской свите прослеживается пласт “Основной” толщиной 0.8–4.8 м, с которым связана практически значимая угленосность района, и ряд пропластков сапромикситовых углей. Пласт “Основной” прослежен разведочными работами к северу и западу от пос. Барзас на 8 км по простиранию и до 1.5–2.0 км вкост простирания (Кузнецова, 2018). Пласт состоит из различных по петрографическому составу пачек угля и породных прослоев, представленных серыми, иногда углистыми аргиллитами, переходящими в глинистые песчаники.

В составе углей преобладают компоненты группы витринита (15–74%) и липтинита (17–49%). По показателю отражения витринита ($R_o = 0.53–0.55\%$) и содержанию углерода (в среднем $C_{daf} = 82\%$) угли находятся на I стадии метаморфизма (переходные от бурых к каменным). Барзасские угли характеризуются высоким выходом первичных смол – до 15.2%. Элементный состав смолы: C – 85.86, H – 6.11, S – 0.33–0.47%. Классы барзасских углей, выделяемые по составу основного углеобразующего вещества, за исключением фюзенолитов, могут быть самыми разнообразными – от гелитолитов, липоидолитов до гумитосапропелитов.

На макроскопическом уровне барзасские угли почти целиком сложены крупными (до нескольких десятков квадратных сантиметров) фитолеймами, относящимися к родам *Orestovia* Ergolskaya и *Himanthaliopsis* Zalesky (предположительно, бурые водоросли). Каждый слой фитолеймы чаще всего неоднороден и состоит из трех последовательных полос различной окраски. В плитчатом угле наблюдается ясное ограничение покровного слоя кутиноподобного вещества при сохранившихся признаках внешней поверхности талломов. Ткани центральной части таллома превратились в гомогенную массу, сильно сократившуюся в объеме. В редких случаях можно заметить центральный тяж проводящих тканей, положение которого указывает на осевую симметрию таллома. При этом толстый покровный слой оказывается не затронутым разложением и почти полностью сохраняется, претерпев лишь разбухание. При разрушении сердцевин таллома органическая масса обогащается кутиноподобным веществом. По ряду химических показателей – содержанию углерода 82%, водорода 9.2%, изотопному составу углерода ($\delta^{13}C = -21.38\text{‰}$) – угли следовало бы отнести к классу гумитосапропелитов

(Фомин, 1990). Наличие разложенных остатков бурых водорослей и залегание пласта в морской глинисто-карбонатной толще свидетельствуют об их автохтонном накоплении и преобразовании в условиях мелководного морского бассейна. Однако наряду с водорослевым материалом, ОВ содержит разное количество остатков проводящих тканей проптеридофитов, кутикулы и спор. Залесский (Zalesky, 1933), а также Н.С. Снигиревская и Л.А. Богданова (1992) отмечали в барзасских углях, помимо остатков *Orestovia* и *Himanthaliopsis*, также и присутствие плауновидных *Barsassia ornata* Zalesky из семейства *Asteroxylaceae*. Все это является следствием привноса чуждого данной обстановке материала с находящегося по соседству проточного торфяного болота.

А.А. Ларищев (1947) считал, что в формировании концентрированного ОВ Барзасского р-на принимают участие различные типы органических остатков. Отметив крайнюю неоднородность исходного ОВ, он предложил за этим агломератом закрепить название барзассит.

Роды *Orestovia* и *Himanthaliopsis*, фитолеймы которых составляют основную массу барзасских углей, относятся к своеобразной группе растений неопределенного систематического положения, получивших название *Orestovia*-подобных. Помимо указанных родов, к этой группе относится также род *Schuguria* Tschirkova-Zaleskaya, распространенный в средне–верхнедевонских отложениях Восточно-Европейской платформы, а также, возможно, в Китае. Все *Orestovia*-подобные растения характеризуются очень простой макроморфологией и толстой “кутикулой” (оболочкой, устойчивой к мацерации, хотя, возможно, отличающейся по своему химическому составу от обычной кутикулы высших растений). Признаки, по которым различаются роды и виды *Orestovia*-подобных растений, относятся к структуре “кутикулы” и, как правило, изучаются в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

История морфолого-таксономического исследования *Orestovia*-подобных растений подробно рассмотрена в работе А.В. Гоманькова (2019). Палеоботаники относят эти растения к водорослям (Залесский, 1915, 1931; Ищенко, Ищенко, 1981), высшим растениям, близким к проптеридофитам (Ергольская, 1934, 1936; Чиркова-Залеская, 1957; Снигиревская, 1993; Gensel, Johnson, 1994; Snigirevskaya, Nadler 1994; Броушкин, Горденко, 2012, 2016); некоторые считают их представителями особой промежуточной группы, осваивавшей девонскую сушу (Krassilov, 1981; Krassilov, Poleva, 2012). Наиболее веским аргументом в пользу отнесения *Orestovia*-подобных растений к водорослям Гоманьков (2019) считает обнаружение у рода *Himanthaliopsis* органов размножения, сход-

ных с многогнездными спорангиями или гаметами бурых водорослей.

Для выяснения вопроса о том, к каким высшим таксонам относятся указанные роды, нами проведены хемосистематические исследования этих фитофоссилий.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В ходе настоящего исследования изучались фитолеймы из двух местонахождений: Барзас (р. Дедушкина в пределах пос. Барзас Кемеровской обл.; барзасская свита, верхнеживетский подъярус, средний девон; колл. М.Д. Залесского и А.Р. Ананьева) и Михайловский карьер (в 5 км к юго-востоку от г. Железнодорож Курской обл.; старооскольский надгоризонт, живетский ярус, средний девон; сборы А.Е. Брусенцева, 2013 г.). Фитолеймы из местонахождения Барзас (образцы БИН РАН №№ 4734/64, 4734/65, 4734/67; образец для химического анализа Ф-1) относятся к видам *Himanthaliopsis sniatkovii* Zalesky и *Orestovia devonica* Ergolskaya и почти целиком слагают уголь Барзасского месторождения. Для сравнения исследовались фитолеймы из Михайловского карьера (образец БИН РАН № 1856/3, образец для химического анализа Ф-2). Они относятся к виду *Schuguria ornata* Tschirkova-Zaleskaya и хотя не образуют пластов угля, имеющих промышленное значение, но также встречаются в виде массовых скоплений в стенке карьера. В обоих местонахождениях массовые скопления фитолейм позволили нам получить их в количествах, достаточных для химического анализа.

Для изучения микроморфологии фитолейм и определения их видовой принадлежности они отделялись от общей массы с помощью скальпеля и иглы и затем подвергались стандартной процедуре мацерации: в течение трех–шести часов выдерживались в смеси Шульце (концентрированная азотная кислота + бертолетова соль) и промывались аммиаком для растворения углистого вещества и выделения чистых “кутикул”. Выделенные таким образом “кутикулы” заделывались в препараты для изучения в световом микроскопе или помещались на столики и изучались в СЭМ JEOL JSM-35C.

С целью проверки гипотезы о наличии или отсутствия лигнина в составе фитолейм применялись методы ЭПР-спектроскопии и пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии. Использование ЭПР-спектроскопии объясняется тем, что отличительной особенностью лигнина как природного полимера является наличие парамагнитных свойств, обусловленных присутствием в макромолекуле стабильных свободных феноксильных радикалов, имеющих характерные

значения g-фактора. Спектры ЭПР получены на радиоспектрометре SE/X-2547 Radio PAN при комнатной температуре. В качестве эталона концентрации парамагнитных центров использован сертифицированный образец ДФПГ 910-06/07 с количеством спинов 1.96×10^{17} . Концентрации углеродных радикалов определялись методом двойного интегрирования линий в спектрах ЭПР образца и эталона. 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. Образующиеся вещества отдували гелием и конденсировали при температуре –30°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Изученные фитолеймы из местонахождения Барзас относятся к видам *Himanthaliopsis sniatkovii* и *Orestovia devonica*. Все они имеют лентовидный облик и ширину 0.5–3 см (могут несколько сужаться к одному из концов), часто бывают дуговидно изогнутыми (табл. XV, фиг. 1; см. вклейку). Очень редко наблюдается равная или неравная дихотомия талломов; ни верхушки, ни основания талломов в нашем материале не наблюдались. На макроскопическом уровне фитолеймы видов *H. sniatkovii* и *O. devonica* почти неотличимы друг от друга. Главное отличие заключается в том, что на поверхности фитолейм *O. devonica* располагаются многочисленные папиллы диаметром около 100 мкм, благодаря чему эта поверхность кажется шагреновой (табл. XV, фиг. 5). На поверхности фитолейм *H. sniatkovii* (табл. XV, фиг. 2) также могут наблюдаться округлые бугорки, соответствующие секреторным клеткам (СК), но они имеют примерно вдвое большие размеры, менее правильную форму и располагаются значительно реже, чем папиллы *O. devonica*. При изучении фитолейм с помощью бинокля указанные различия можно заметить (и то не всегда) лишь при больших увеличениях, а вполне отчетливыми они становятся только в случае применения светового или сканирующего электронного микроскопа.

Снаружи фитолеймы обоих видов покрыты оболочкой, устойчивой к мацерации (“кутикулой”). Ее толщина составляет, как правило, 2–10 мкм, но иногда может достигать 75 мкм. Такая толстая “кутикула” обычно пронизана округлыми порами и имеет губчатую структуру (табл. XV, фиг. 3), что не характерно для настоящей кутикулы высших растений. Возможно, такие фитолеймы с толстой “кутикулой” следует относить к отдельному виду рода *Himanthaliopsis*, хотя, как показано на фиг. 4 таблицы А из работы Залесского (1915), толщина “кутикулы” у *H. sniatkovii* может

очень сильно меняться даже в пределах одного экземпляра. Внутренняя поверхность “кутикулы” (табл. XV, фиг. 7) у *O. devonica* и *H. sniatkovii* выглядит одинаково. Она несет очень пологие валики, соответствующие радиальным стенкам клеток покровной ткани. Таким образом, клеточная структура покровной ткани выражена на “кутикуле” крайне неотчетливо. Кроме валиков, соответствующих радиальным стенкам клеток покровной ткани, внутренняя поверхность “кутикулы” несет ямки (они соответствуют бугоркам на внешней поверхности) с остатками СК. СК сохраняются в виде “кутикулы” своей внешней стенки, разделенной щелью, которая соответствует апертуре. Часто “кутикула” заходит внутрь этой щели, образуя вдоль нее тонкий гребень (табл. XV, фиг. 6). У *H. sniatkovii* в ямках, соответствующих СК, иногда (по-видимому, вторично) развиваются друзы кристаллов кварца. Разрастаясь, они могут прорывать “кутикулу” и выступать на ее внешней поверхности (табл. XV, фиг. 4).

Фитолеймы из местонахождения Михайловский карьер относятся к виду *Schuguria ornata*. Внешне они сходны с фитолеймами *H. sniatkovii* и *O. devonica* — линейные, лентовидные, имеют ширину 1.5–2 см (табл. XVI, фиг. 1; см. вклейку). “Кутикула” прорвана многочисленными отверстиями неправильной формы, образующимися на месте СК. Внешняя поверхность “кутикулы” гладкая (табл. XVI, фиг. 5), а внутренняя несет ребра высотой до 35 мкм, соответствующие радиальным стенкам клеток покровной ткани (табл. XVI, фиг. 2). Благодаря этому клеточная структура покровной ткани вполне отчетливо выражена на внутренней поверхности “кутикулы” (табл. XVI, фиг. 4). Большинство клеток покровного слоя четырех- или пятиугольные, вытянуты вдоль таллома и собраны в правильные ряды, также ориентированные вдоль таллома. Вблизи СК неспециализированные клетки покровного слоя становятся более изометричными и обычно образуют несколько (до шести) более или менее правильных колец вокруг СК. “Кутикула” СК очень тонкая (1.5–2 мкм), но, по мере удаления от СК, становится все толще, и вдали от СК у обычных вытянутых клеток покровного слоя она достигает толщины 30–40 мкм, почти полностью маскируя ребра, соответствующие радиальными стенкам. Сами СК округлые или слегка овальные. В центре “кутикулы” СК с ее внутренней стороны наблюдается усложнение, соответствующее апертуре (табл. XVI, фиг. 4). Оно имеет вид кольца, образованного тонкими концентрическими складками, внутри которого проходит тонкий вертикальный гребень. Этот гребень, вероятно, образован “кутикулой”, заходящей в щель, которая располагалась на внешней стенке СК. На внешней поверхности “кутикулы” апертуры СК выражены в виде бубликообразных валиков, располагающихся над

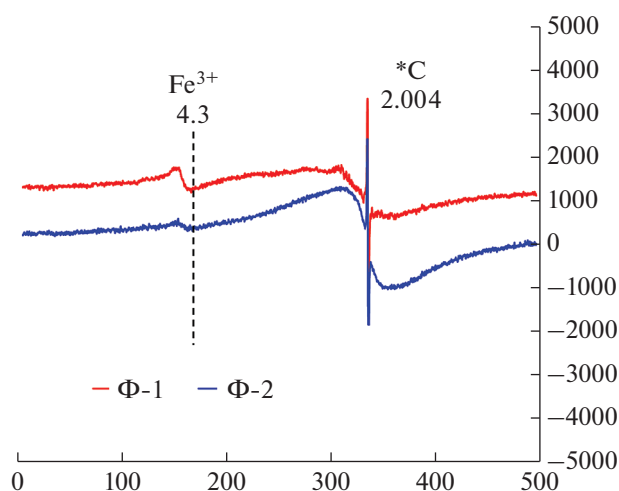


Рис. 1. Обзорный ЭПР-спектр образцов фитолейм. Обозначения: Φ-1 — фитолеймы *Himanthaliopsis sniatkovii* Zalesky и *Orestovia devonica* Ergolskaya из местонахождения Барзас (обр. БИН РАН №№ 4734/64, 4734/65, 4734/67); Φ-2 — фитолеймы *Schuguria ornata* Tschirkova-Zalesskaya из Михайловского карьера (обр. БИН РАН № 1856/3).

теми местами, где на внутренней стороне “кутикулы” находится кольцо концентрических складок (табл. XVI, фиг. 3).

В ЭПР-спектрах изученных образцов (рис. 1) регистрируется узкая интенсивная линия с g-фактором, отвечающим значению этого показателя для феноксильного радикала (Φ-1 — 2.0032 и Φ-2 — 2.0038). Линии имеют форму, близкую к лоренцевой. Кроме того, отметим, что в обзорных ЭПР-спектрах обоих образцов фитолейм присутствует характерная линия Fe^{3+} , g-фактор которой равен 4.3. Этот сигнал обусловлен ионами Fe^{3+} в октаэдрических позициях с предельно сильным ромбическим искажением. Концентрация свободных углеродных радикалов составляет 12 и 8.5×10^{17} спин/г для Φ-1 и Φ-2 соответственно. То есть, по результатам ЭПР-спектроскопии для исследованных образцов фитолейм можно отметить два обстоятельства. Во-первых, зафиксировано наличие парамагнитных свойств, что является характерным для всех лигнинов. И во-вторых, величины концентрации свободных углеродных радикалов близки значениям этого показателя для современных лигнинов.

Анализ низкомолекулярных продуктов деградации методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии (табл. 1) позволяет по образующимся низкомолекулярным продуктам пиролиза в той или иной мере реконструировать нативную структуру исходного химического соединения. Результаты показывают, что фенольными соединениями пиролиза, общими для обоих исследуемых образцов фитолейм, являются

Таблица 1. Низкомолекулярные продукты пиролиза среднедевонских фитолейм (по данным пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии)

Соединение	Время, мин	Отнесение
Обр. Ф-1*		
Фенол	12.17	Н-структура
2-метилфенол	15.53	Н-структура
4-метилфенол	16.53	Н-структура
Обр. Ф-2**		
Фенол	12.32	Н-структура
2-метилфенол	15.62	Н-структура
4-метилфенол	16.69	Н-структура
2,5-диметилфенол	19.66	Н-структура
2,4-диметилфенол + 2,3-диметилфенол	20.11	Н-структура
3-этилфенол	21.10	Н-структура
4-(1-метилэтил)фенол	24.25	Н-структура
4-этил-3-метилфенол	24.49	Н-структура

* Фитолеймы *Himanthaliopsis sniatkovii* Zalesky и *Orestovia devonica* Ergolskaya из местонахождения Барзас (образцы БИН РАН №№ 4734/64, 4734/65, 4734/67).

** Фитолеймы *Schuguria ornata* Tschirkova-Zaleskaya из Михайловского карьера (образец БИН РАН № 1856/3).

фенол, 2-метилфенол и 4-метилфенол. Обр. Ф-2 характеризуется большим разнообразием низкомолекулярных структур, но все они также относятся к *n*-кумаровому типу (Н-типу).

Это означает, что гипотетический протолигнин, присутствовавший в среднедевонских фитолеймах, можно охарактеризовать как композиционно однородный, построенный только из Н-единиц. Следует отметить, что подобный лигнин в высших растениях пока не обнаружен. Однако не следует исключать, что это будет сделано в обозримом будущем, что доказывалось недавним открытием так называемого С-лигнина, построенного исключительно из единиц кофейного спирта (Wang et al., 2020).

Таким образом, ароматический характер вещества, его парамагнетизм и присутствие определенных фенолов в продуктах пиролиза (табл. 1) являются вескими признаками его лигнинной природы.

Присутствие лигнина в тканях *Himanthaliopsis*, *Orestovia* и *Schuguria* представляется весьма важным для хемосистематики девонских растений, хотя, как следует из ретроспективного анализа (раздел “Хемосистематика палеозойских фоссилей”), само по себе оно и не позволяет сделать однозначный вывод о принадлежности изученных фитофоссилей к высшим растениям или к водорослям. Полученные нами результаты можно рассматривать в качестве пилотного проекта в развитии нового в российской науке научного направления — хемосистематики палеозойских фитофоссилей.

Исследования проводятся в рамках Государственного задания (НИР) Ин-та геологии, частично Ин-та биологии (№ 122040600024-5) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и Ботанического ин-та им. В.Л. Комарова (БИН) РАН (тема госзадания № АААА-А19-119021190031-8). Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования УрО РАН “Геонаука” и ЦКП БИН РАН. Авторы выражают благодарность Е.М. Тропникову и Л.А. Карцевой за помощь в проведении работ на СЭМ, В.П. Лютоеву за съемку ЭПР-спектров, а также С.А. Покрышкину (ЦКП НО “Арктика” Северного (Арктического) федерального ун-та им. М.В. Ломоносова) за проведение пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Броушкин А.В., Горденко Н.В. Древнейшие сосудистые растения и их влияние на окружающую среду // Ранняя колонизация суши. М.: ПИН РАН, 2012. С. 157–176.
- Броушкин А.В., Горденко Н.В. Девонская флора Среднего–Нижнего Поволжья // Фиторазнообразие Восточной Европы. 2016. Т. 10. № 1. С. 14–33.
- Гоманьков А.В. *Orestovia*-подобные растения из девона России: морфология и таксономическое положение // *Lethaea rossica*. 2019. Т. 18. С. 16–31.
- Кузнецова Л.В., Анферов Б.А., Патраков Ю.Ф. Барзасское месторождение сапропелитовых углей: перспективы комплексного освоения // Изв. УГГУ. 2018. Вып. 1(49). С. 62–67.
- <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2018-1-62-67>

- Ергольская З.В. Новые данные о происхождении барзасских углей // Химия твердого топлива. 1934. Т. 5. Вып. 1. С. 32–39.
- Ергольская З.В. Петрографическое изучение барзасских углей // Тр. ЦНИГРИ. 1936. Вып. 70. С. 3–54.
- Залеский М.Д. Естественная история одного угля. Петроград, 1915. 75 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 139).
- Залеский М.Д. О генезисе барзасских сапромикситов // Изв. АН СССР. Отд. мат. и естеств. наук. 1931. № 3. С. 401–402.
- Ищенко Т.А., Ищенко А.А. Среднедевонская флора Воронежской антеклизы. Киев: Наук. думка, 1981. 112 с.
- Каширцев В.А., Москвин В.И., Фомин А.Н., Чалая О.Н. Терпановые и стерановые углеводороды в углях различных генетических типов Сибири // Геол. и геофизика. 2010. Т. 51. № 4. С. 516–524.
- Ларищев А.А. Угли типа барзасских на восточном склоне Северного Урала // Уч. зап. ТГУ. 1947. № 7. С. 126–131.
- Мейен С.В. Первые “сухопутные” растения // Природа. 1989. № 5. С. 17–20.
- Снигиревская Н.С. О принадлежности *Orestovia voronejiensis* T. Istchenko et A. Istchenko (средний девон, Воронежская антеклиза) к высшим растениям // Палеонтол. журн. 1993. № 4. С. 133–137.
- Снигиревская Н.С., Богданова Л.А. Находка устьиц и ксилемы у растений рода *Barsassia* (Asteroxylaceae) из среднего девона Кузнецкого бассейна и некоторые аспекты stomатографического исследования древних растений // Бот. журн. 1992. Т. 76. № 1. С. 58–66.
- Чиркова-Залеская Е.Ф. Деление терригенного девона Урало-Поволжья на основании ископаемых растений. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 140 с.
- Boyce K.C., Cody G.D., Fogel M.L. et al. Chemical evidence for cell wall lignification and the evolution of tracheids in early Devonian plants // Int. J. Plant Sci. 2003. V. 164. № 5. P. 691–702.
- Davin L.B., Lewis N.G. Lignin primary structures and dirigent sites // Curr. Opin. Biotechnol. 2005. № 16. P. 407–415.
- De Leeuw J.W., Largeau C. A review of macromolecular compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation // Organic Geochemistry. Principles and Applications / Eds. Engel M.H., Macko S.A. N.Y.: Plenum Press, 1993. P. 23–72.
- Ewbank G., Edwards D., Abbott G.D. Chemical characterization of Lower Devonian vascular plants // Org. Geochem. 1996. V. 25. № 8. P. 461–473. <https://doi.org/10.1086/658929>
- Ferrer J.-L., Austin M.B., Steward C., Noel J.P. Structure and function of enzymes involved in the biosynthesis of phenylpropanoids // Plant Physiol. Biochem. 2008. V. 46. P. 356–370.
- Gensel P.G., Johnson N.G. The cuticular structure and stomatal organization of *Orestovia* sp. cf. *O. petzii* from the Kuznetsk Basin, Western Siberia // Palaeontogr. Abt. B. 1994. Bd 233. Lfg. 1–6. P. 1–10.
- Hedges J.I., Cowie G.L., Ertel J.R. et al. Degradation of carbohydrates and lignins in buried woods // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. P. 701–711.
- Hedges J.I., Mann D.C. The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. V. 43. P. 1809–1818.
- Kaneko M., Ohnishi Y., Horinouchi S. Cinnamate: Coenzyme A ligase from the filamentous bacterium *Streptomyces coelicolor* A3(2) // J. Bacteriol. 2003. V. 185. P. 20–27.
- Kocheva L., Karmanov A., Telnova O. et al. Structural and chemical features of seed fossils from Paleozoic and Mesozoic sedimentary strata // Organic Geochemistry. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.104370>
- Krassilov V. *Orestovia* and the origin of vascular plants // Lethaia. 1981. V. 14. P. 235–250.
- Krassilov V., Polevova S. Devonian thalloid plants (*Orestoviaceae*) and associated spore tetrads // The Palaeobotanist. 2012. V. 61. P. 359–372.
- Logan K.J., Thomas B.A. Distribution of lignin derivatives in plants // The New Phytologist. 1985. V. 99. P. 571–585.
- Logan K.J., Thomas B.A. The distribution of lignin derivatives in fossil plants // The New Phytologist. 1987. V. 105. P. 157–173.
- Niklas K.J., Pratt L.M. Evidence for lignin-like constituents in Early Silurian (*Llandoveryan*) // Plant Fossils Sci. 1980. V. 209. P. 396–397.
- 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. V. 24. P. 111–125.
- Pšenička J., Zodrow E.L., D'Angelo J.A. Sterile foliage of fertile *Sydneia manleyi* and synangial chemistry (eusporangiate fern, late Asturian, Canada): a new subfamily *Sydneideae* // Folia. 2014. V. 47. P. 1–13. <https://doi.org/10.2478/fbpg-2013-0005>
- Raven J.A. Land plant biochemistry // Phil. Trans. Roy. Soc. London, B. 2000. V. 355. P. 833–846.
- Snigirevskaya N.S., Nadler Yu.S. Habit and relationships of *Orestovia* (Middle Devonian) // Palaeontogr. Abt. B. 1994. Bd 233. Lfg. 1–6. P. 11–18.
- Telnova O.P., Marshall J.E.A., Kocheva L.S., Karmanov A.P. Lignin of ancient plant fossils // Paleontol. J. 2022. V. 56. № 9. P. 1055–1066. <https://doi.org/10.1134/S0031030122090076>
- Wang S., Su S., Xiao L.P. et al. Catechyl lignin extracted from Castor seed coats using deep eutectic solvents: Characterization and depolymerization // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V. 8. № 18. P. 7031–7038.
- Wilson J.P., Fischer W. Geochemical support for a climbing habit within the Paleozoic seed fern genus *Medullosa* // Intern. J. Plant Sci. 2011. V. 172. № 4. P. 586–598. <https://doi.org/10.1086/658929>
- Zalessky M. D. Observations sur trois végétaux nouveaux paléozoïques // Изв. АН СССР. Отд. мат. и естеств. наук. 1933. № 9. С. 1387–1390.
- Zodrow E.L., D'Angelo J.A., Cleal C.J. 3d chemometric model and frond architecture of *Alethopteris ambigua* (*Medullosales*): Implications for reconstruction and taxonomy // Palaeontogr. Abt. B. 2017. Bd 295. P. 91–133.
- Zodrow E.L., Mastalerz M. FTIR and py-GC-MS spectra of true-fern and seed-fern sphenopterids (Sydney Coalfield, Nova Scotia, Canada, Pennsylvanian) // Int. J. Coal Geol. 2002. V. 51. P. 111–127.

Объяснение к таблице XV

Фиг. 1–7. *Orestovia devonica* Ergolskaya и *Himanthaliopsis sniatkovii* Zalessky: 1 — *O. devonica*, общий вид фитолеймы, экз. № 4734/65-7, длина линейки 5 мм; 2 — *H. sniatkovii*, верхняя поверхность “кутикулы” в СЭМ, экз. № 4734/64-3, длина линейки 500 мкм; 3 — *H. sniatkovii*, скол “кутикулы” в СЭМ, экз. № 4734/67-1, длина линейки 20 мкм; 4 — *H. sniatkovii*, друза кристаллов кварца, прорвавшая “кутикулу” и выступающая на ее внешней поверхности, в СЭМ, экз. № 4734/64-2, длина линейки 100 мкм; 5 — *O. devonica*, верхняя поверхность “кутикулы” в СЭМ, экз. № 4734/65-7, длина линейки 200 мкм; 6 — *O. devonica*, “кутикула” секреторной клетки в СЭМ, экз. № 4734/65-7, длина линейки 20 мкм; 7 — *O. devonica*, общий вид внутренней поверхности “кутикулы” с двумя секреторными клетками в СЭМ, экз. № 4734/65-7, длина линейки 200 мкм; Кемеровская обл., р. Дедушкина в пределах пос. Барзас; средний девон, верхнеживетский подъярус, барзасская свита.

Объяснение к таблице XVI

Фиг. 1–5. *Schuguria ornata* Tschirkova-Zalesskaya: 1 — общий вид фитолеймы, экз. № 1856/3-3, длина линейки 5 мм; 2 — скол “кутикулы” в СЭМ, сверху — гладкая внешняя поверхность, внизу — внутренняя поверхность с выступающими ребрами, которые соответствуют радиальным стенкам клеток покровной ткани, экз. № 1856/3-2, длина линейки 20 мкм; 3 — внешняя поверхность кутикулы с апертурой секреторной клетки в СЭМ (“кутикула” секреторной клетки частично разорвана), экз. № 1856/3-3, длина линейки 20 мкм; 4 — внутренняя поверхность “кутикулы” с секреторной клеткой в СЭМ, экз. № 1856/3-2, длина линейки 100 мкм; 5 — внешняя поверхность “кутикулы” с многочисленными отверстиями на месте секреторных клеток в СЭМ, экз. № 1856/3-3, длина линейки 500 мкм; Курская обл., в 5 км к юго-востоку от г. Железногорск, местонахождение Михайловский карьер; средний девон, живетский ярус, старооскольский надгоризонт

Results of Morphological and Physico-Chemical Investigations of Compressions of the Ancient Coal-Forming Plants

O. P. Telnova¹, A. V. Gomankov², L. S. Kocheva¹, A. P. Karmanov³

¹*Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia*

²*Komarov Botanical Institute of the Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, 197022 Russia*

³*Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia*

Orestovia-like plants are coal-forming for some of the most ancient in the history of the Earth, Devonian coals. Their complex study has been being completed without using the possibilities of chemosystematics for the Palaeozoic fossil plants. The morphology and material composition of plant compressions are described. EPR spectroscopy has shown the presence of paramagnetic properties in the studied compressions, a specific feature of lignins and products of their transformation. The method of pyrolytic chromato-mass spectrometry established the aromatic nature of organic matter, structurally similar to lignin and built exclusively from p-coumaric units.

Keywords: *Orestovia*-like plants, lignin, chemosystematics

