

УДК 550.41

УСПЕХИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ

С. М. Манская

Обсуждаются два направления исследований, характеризующихся понятием «органическая геохимия». К первому направлению относятся работы по абиогенному образованию органических соединений. Второе — представлено работами, в которых изучаются явления образования и преобразования ископаемого органического вещества и его значение в геохимических процессах. Этот раздел геохимии определен некоторыми советскими авторами как «геохимия органического вещества».

Приведен обзор современных исследований по изучению аминокислот и углеводов, липидов, порфириновых структур, каториноидов, ароматических соединений типа лигнина и флавоноидов в современных и древних осадках в связи с вопросами нефте- и углеобразования.

На основе излагаемых исследований автор настоящей статьи считает возможным определить очередные задачи в геохимии органического вещества и рациональные пути их решения.

Библиография 111 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Основные направления исследований в органической геохимии	902
2. Изучение индивидуальных органических соединений на разных стадиях их превращения в ископаемое органическое вещество	905
3. Роль органического вещества в миграции и концентрации химических элементов	914

1. Основные направления исследований в органической геохимии

Обсуждаемый раздел геохимии — органическая геохимия — нашел отражение в ряде сборников^{1, 2}, содержащих статьи довольно разнообразного характера.

Часть из них посвящена вопросам органической космохимии, абиогенному образованию органических соединений. В других статьях приведены современные представления об органическом веществе углей, нефти и нефтеобразующих пород. В программе IV Международного съезда по органической геохимии (Амстердам, сентябрь 1968 г.) были представлены доклады по органической космохимии и доклады по изучению органических структур углей, нефти, рассеянного органического вещества, палеонтологических образцов. Следует отметить, что оба указанных природных явления, характеризующихся понятием «органическая геохимия», определяли и два различных направления исследований в геохимии.

В нашей отечественной литературе эти направления разграничены достаточно четко. К первому из них относятся работы по абиогенному образованию органических соединений, связанные с органической космохимией и вопросами происхождения жизни. Второе направление представлено работами, в которых изучаются отдельные этапы образования ископаемого органического вещества и его значение в геохимических процессах. Этот раздел геохимии определен некоторыми советскими авторами как «геохимия органического вещества»^{3, 4}.

В настоящем изложении необходимо прежде всего остановиться на основных моментах первого направления: абиогенное образование органических соединений, возникновение жизни на Земле и становление биосферы, в которой происходило образование ископаемого органического вещества.

Важным объектом для изучения органического вещества абиогенного происхождения являются метеориты. В настоящее время имеются многочисленные данные, показывающие внеземную абиогенную природу органического вещества метеоритов^{5, 6}. Из углистых хондритов выделено высокомолекулярное углеродистое соединение с конденсированной ароматической структурой⁷.

С каменными метеоритами сходно первичное холодное вещество мантии Земли. В результате радиоактивного разогревания Земли происходило выплавление легкоплавких веществ и дегазация вещества мантии Земли, приведшие к образованию оболочек: водной (океана) и газовой (атмосферы)⁸⁻¹⁰.

В монографии Виноградов¹¹ описывает вероятную обстановку на поверхности Земли, предшествовавшую образованию биосферы. Количество кислорода в атмосфере в это время было ничтожно мало и озоновый экран отсутствовал. Жизнь могла развиваться только в океанической воде, будучи защищенной от космического излучения. Биогенному синтезу, вероятно, предшествовал радиогенный и фотогенный способ образования на Земле сложных органических молекул. Теория происхождения жизни, созданная Опариным¹², основана на представлениях об абиогенном синтезе первичных органических молекул. Опарин и его сотрудники провели многочисленные эксперименты, позволившие в лабораторных условиях синтезировать биологически важные соединения из аммиака, метана, формальдегида при воздействии УФ-лучей, радиоактивных излучений¹³⁻¹⁵*. Так были синтезированы аминокислоты, нуклеотиды. На основе полифосфатов при использовании коротковолнового УФ-света был осуществлен абиогенный синтез аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) — основного источника энергии у всех современных организмов. Опарин предполагает существование огромного числа катализаторов, определивших течение разнообразных реакций в предбиологических системах (протобионтах).

Универсальным переносчиком водорода в живой клетке является никотинамидениндинуклеотид (НАД). Его присутствие установлено во всех современных организмах: микробах, растениях и животных. Предполагается, что НАД впервые образовался на ранней стадии эволюции органической материи. Подобными универсальными катализаторами явились и другие коферменты и в еще большей степени ферменты, обладающие исключительной специфичностью действия и огромной каталитической активностью. Так, фермент гексокиназа ускоряет реакцию взаимодействия АТФ с глюкозой более чем в 10^{11} раз, алкогольдегидрогеназа — окисление спирта более чем в 10^9 раз. Основной частью всех ферментов являются белки. Специфичность ферментов связана со строго упорядоченным расположением аминокислотных остатков в их полипептидной цепи и определенной упаковкой этой цепи в белковую молекулу. В связи с этим возникло представление об образовании в процессе эволюции «молекулярно-матричного» аппарата со свойствами полинуклеотидов^{16, 17}. Дальнейшее усовершенствование первичных углеродистых систем явилось важным этапом на пути к возникновению жизни.

* Подобные эксперименты впервые были осуществлены С. Миллером (S. Miller, J. Am. Chem. Soc., 77, 2351, 1955, *Прим. ред.*).

Согласно представлениям Опарина (¹⁴, стр. 56), «характерным для жизни является то, что она не просто рассеяна в пространстве, а представлена ограниченными от внешнего мира, индивидуальными, очень сложными системами — организмами, которые непрерывно взаимодействуют с внешней средой и внутреннее строение которых чрезвычайно хорошо приспособлено к их длительному существованию, к постоянному самообновлению и самовоспроизведению в данных условиях окружающего их внешнего мира».

Виноградов считает¹¹, что образование сложных органических соединений в воде океана, приведшее к появлению организмов, произвело первый глубокий переворот в составе вод океана и всей гидросферы в целом, в атмосфере и во многих процессах, происходивших на поверхности Земли. В процессе эволюции простейших организмов возник механизм фотосинтеза, включающий восстановление воды с освобождением свободного кислорода. В результате этого произошло накопление кислорода в атмосфере и образование озонового экрана, стала возможной жизнь не только в воде, но и на суше.

Бойченко¹⁸ указывает на роль металлсодержащих оксидоредуктаз в эволюции фотосинтеза. С появлением марганца в липидах хлоропластов был достигнут окислительно-восстановительный потенциал, необходимый для выделения кислорода. Изучение биосферы было в свое время широко поставлено Вернадским^{19, 20}, находившим, что организмы надо изучать в связи со средой, в которой они жили или живут, в связи с земной корой. Так была выдвинута новая геохимическая проблема — изучение химического состава живого вещества, т. е. среднего химического состава живых организмов, в связи с геохимическими процессами, протекающими в земной коре. Возникла и новая отрасль геохимии — биогеохимия.

Роль организмов, или живого вещества, в геохимических процессах изучена Виноградовым²¹ на большом материале. Был определен химический элементарный состав организмов моря с учетом их эволюционного развития и систематического положения. В дальнейшем было выяснено влияние среды на элементный состав организмов²².

Ковальский²³, изучая влияние среды (химических элементов) на обмен веществ у организмов, пришел к выводу, что биохимические или физиологические механизмы приспособления к геохимическим условиям являются важными факторами эволюционного процесса. Предполагается, что при концентрировании растениями микроэлементов, последние могут накапливаться в структурных элементах клеток (ядрах, митохондриях, рибосомах) и влиять на появление мутаций.

В результате развития живого вещества в биосфере начали накапливаться и продукты разложения организмов, образовавшие ископаемое органическое вещество. Виноградов указывает (²⁴, стр. 4), что нам трудно отделить геохимическую роль живого вещества от геохимической роли органических веществ, образовавшихся после гибели организмов. Появление месторождений углей, нефти, известняков и других органических пород — сам по себе факт, изменивший лик Земли, и далее (²⁴ стр. 11) «... для выяснения способа взаимного влияния в системе органическое вещество — порода мы должны уметь отличать индивидуальные свойства определенных органических молекул. Вот почему необходимо обратить внимание и усилить изучение молекулярного состава органических веществ, роль которых в геологических процессах не может быть переоценена».

Новые исследования в геохимии органического вещества показывают перспективность изучения индивидуальных органических соединений и

путей их превращения в природных процессах для решения многих геохимических вопросов.

Сюда могут быть отнесены следующие разделы: 1) изучение химического состава органического вещества торфов, пресноводных и морских осадков и происходящих в них биохимических процессов, определяющих начальные стадии образования углей и нефти; 2) исследование органической фракции палеонтологических образцов с целью установления филогенетических различий и выяснения условий захоронения; 3) определение органических структур, ответственных за концентрацию редких элементов в каустобиолитах и других природных материалах.

Зенкевич²⁵, рассматривая основные проблемы химического изучения мирового океана, придает большое значение исследованию органического вещества. Исходя из положения, что «органическое вещество» является пружинной, приводящей в действие процессы диагенеза морских осадков», Зенкевич считает первоочередной задачей изучение химического состава органического вещества в океанических водах и осадках и определение индивидуальных органических соединений.

Изучению химического баланса органического вещества в океане, а также состава этого вещества посвящено много серьезных исследований, изложенных в сборниках, монографиях и отдельных статьях. Сюда относятся работы Скопинцева^{26, 27}, развившего представление о том, что наибольшая масса отмерших организмов планктона распадается в верхней толще океана. Это представление подтверждается многочисленными данными о распределении в море аммиака, нитратов, органического углерода, азота и фосфора. Романкевич^{28, 29} проследил закономерности распределения органического углерода и азота в поверхностном слое и толще осадков Тихого океана. В глубоководных частях Тихого океана величина минерализации органического вещества фитопланктона в толще вод и на поверхности дна составляет 99,93—99,99%. По мере удаления от подножия материковых склонов в центральную часть океана содержание органического углерода и азота в осадках уменьшается до минимальных величин (0,25% С орг. и 0,05% N в расчете на бескремнистое и бескарбонатное вещество осадков).

Лисицын³⁰ исследовал современные осадки в Беринговом море. Биомасса фитопланктона Берингова моря представлена, в основном (90%), диатомовыми водорослями. В связи с этим представляет интерес распределение кремнезема в водах и осадках этого водоема.

Изучению органического вещества современных и древних морских и континентальных осадков уделяется большое внимание в связи с изучением условий образования нефти. Вебер³¹ придает особое значение изучению битумов в органическом веществе осадков в зависимости от фациальных условий их образования.

Родионова³² исследовала при помощи химико-битуминологического анализа состав углеводородов более двух тысяч образцов из пород девона и нижнего карбона Волго-Уральской нефтегазоносной области. Полученные результаты хроматографического разделения отдельных фракций битумов позволили ей установить распределение углеводородов в органическом веществе пород разного литологического состава и разного геологического возраста.

2. Изучение индивидуальных органических соединений на разных стадиях их превращения в ископаемое органическое вещество

Современная теория органического происхождения нефти основывается на представлениях: 1) о природе нефтематеринских веществ, 2) о процессах и условиях образования нефти, 3) о миграции и аккумуля-

ции нефти³³⁻³⁵. Основными соединениями нефти являются углеводороды метанового, наftenового и ароматического типов. Углеводороды, подобные тем, которые встречаются в нефти, обнаружены во всех осадочных породах, начиная с древних и кончая современными отложениями³⁶.

Большинство исследователей согласно с представлением о том, что основным биохимическим источником углеводородов нефти являются жиры и жирные кислоты. Жиры, входящие в группу липидов, представляющей собой смесь сложных эфиров трехатомного спирта, глицерина и высокомолекулярных жирных кислот. Основные жирные кислоты, входящие в состав жиров: пальмитиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, олеиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, линолевая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, линоленовая $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

Во всех живых организмах содержатся ферменты липазы, катализирующие гидролитическое расщепление жиров с образованием глицерина и жирных кислот. Декарбоксилирование жирных кислот не пути превращения в углеводороды нефти могло происходить в первую очередь под влиянием ферментов бактерий, а также при воздействии физических факторов — температуры и давления.

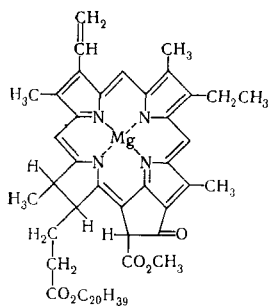
Эйбелсон³⁷ уделяет внимание керогену, как наиболее вероятному источнику углеводородов нефти в процессе его образования из продуктов распада фитопланктона. Эйбелсон допускает также возможность вторичного преобразования керогена (нерастворимой фракции органического вещества древних осадков). Освобождающиеся после отмирания фитопланктона жирные кислоты взаимодействуют с другими соединениями или же подвергаются воздействию микроорганизмов (в зависимости от условий среды). И в том, и в другом случае они могут служить материалом для образования углеводородов нефти или для образования нерастворимого комплекса керогена. В связи с этим представляют интерес данные Вильямса³⁸, установившего резкое уменьшение отношения углерода жиров к общему содержанию углерода в органическом веществе осадков по сравнению с таковым отношением в водорослях. Вильямс определил это отношение равным 0,3 у диатомовых, у смешанных водорослей 0,2. В органическом веществе осадков, отобранных на глубине 20 м, отношение равно 0,08, на глубине 400 м — 0,02. Для растворенного органического вещества на глубине 20 м отношение равно 0,004, а на глубине 400 м — 0,003.

Брукс и Смит³⁹ определили соотношение углеводородов с четным и нечетным числом углеродных атомов в живых растениях, углях разной степени метаморфизма, нефтях и природном газе. Авторы предположили, что в ряде случаев одни и те же растения могли служить исходным материалом для образования как углей, так и нефти, в зависимости от биохимических условий и раннего диагенеза. Из древесины образовались гумусовые угли, а мелкие части растений (листья и пр.), содержащие больше липидов, могли участвовать в образовании озерного или морского ила. Этот тип осадков явился источником для образования нефти. Показаны характерные различия в составе гумусового и сапропелевого типа ископаемого органического вещества^{40, 41}.

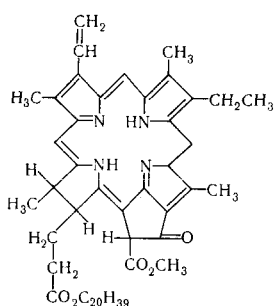
В представлениях о генезисе нефти значительное место отводится пигментам: хлорофиллу и каротиноидам. Порфириновые пигменты типа хлорофилла впервые обнаружил Трейбс⁴² в нефтях, асфальтах и смолах, что послужило подтверждением теории органического происхождения нефти.

В настоящее время значительно изучены продукты распада хлорофилла и гемоглобина в природных материалах и показаны возможные пути их превращения в порфирины нефти. Опп, Эмери и Греди⁴³ предложили схему превращения хлорофилла через ряд промежуточных соединений в порфириновые структуры осадков и нефти. Из числа приведенных в схеме промежуточных продуктов распада в осадках открыты феофитин и феофорбид, производные хлорофилла, лишенные магния.

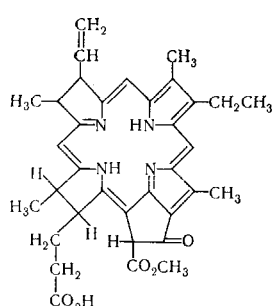
Исследованием органического вещества современных осадков Тихого океана, взятых на разных глубинах (от 30 до 7500 м), установлено значительное преобладание продуктов распада хлорофилла над неизменным хлорофиллом²⁸.



хлорофилл а

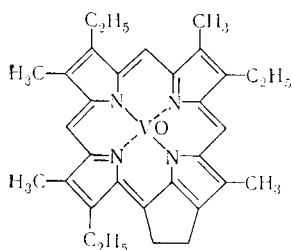


феофитин а

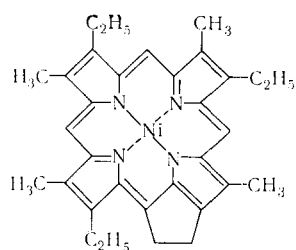


феофорбид а

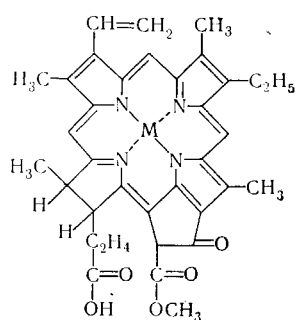
Хогсон и соавторы⁴⁴ демонстрировали в модельных слитах превращение феофитина и его деривата хлорина в нефтяные порфирины. В осадочных породах и в аккумуляциях углеводородов порфирины встречаются, главным образом, в форме V- или Ni-комплексов. Существует представление, что пигменты, имеющие порфириновую структуру, с атомом металла в ядре (хлорофилл с магнием, гемин с железом) теряют металл в процессах превращения органического вещества. Свободные от металла порфирины встречаются в ископаемом органическом веществе очень редко, по-видимому, взаимодействие ванадия или никеля со свободными порфиринами происходит относительно быстро:



V-порфирин



Ni-порфирин

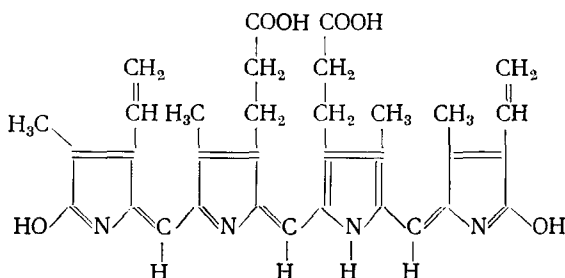


металл-хлорин

Хогсон и соавторы⁴⁵ исследовали распределение порфиринов, хлоринов и полициклических ароматических соединений в 250 образцах почв, осадков и осадочных пород различного возраста от раннего докембрия до современного. Ni- и V-порфирины были обнаружены во всех образцах, что указывает на их широкое распространение в осадочных образ-

ваниях. Преобладающее их нахождение характерно для морских тонкозернистых кластических пород от третичного возраста до докембрия. Хлорины встречаются преимущественно в современных осадках и почвах. Fe-порфирины были найдены в небольшом числе образцов. Хогсон и соавторы экстрагировали Fe-порфирин из гильсонита при помощи метансульфокислоты и затем получили его как свободный порфирин. Это дало возможность указанным исследователям изучить на моделях взаимодействия порфирина с Ni, Cu, Co, Zn, Fe²⁺ Fe³⁺, получить комплексы этих соединений.

Отмечая важность изучения порфириновых структур в геохимии органического вещества, следует упомянуть о пигментах сине-зеленых и багряных водорослей. Это — фикоцианы, аллофикоцианы и фикоэритрины, представляющие собой комплексы белков и растительных желчных пигментов. Желчные пигменты рассматриваются как производные порфиринов — тетрапирролы с открытой цепью. Примером такого пигмента является билитриен, имеющий сине-зеленый цвет.



У сине-зеленых водорослей *Tolypothrix tenuis* и *Anabaena cylindrica* был обнаружен голубой билитриен. Одноклеточная термофильная водоросль *Cyanidium caldarium* накапливает на свету фикоциан, аллофикоциан и хлорофилл⁴⁶. Исследование пигментов сине-зеленых водорослей, представителей наиболее древних организмов на Земле, может дать новый материал для характеристики докембрийского керогена, недавно исследованного Хорингом⁴⁷. Палеоботаниками было доказано существование сине-зеленых водорослей в докембрии⁴⁸.

В зеленых частях растений хлорофилл всегда сопровождается желтыми пигментами — каротиноидами, относящимися к группе изопреноидов. Каротиноиды делят на два класса: 1) углеводороды — каротины и 2) ксантофиллы — кислородсодержащие производные каротинов.

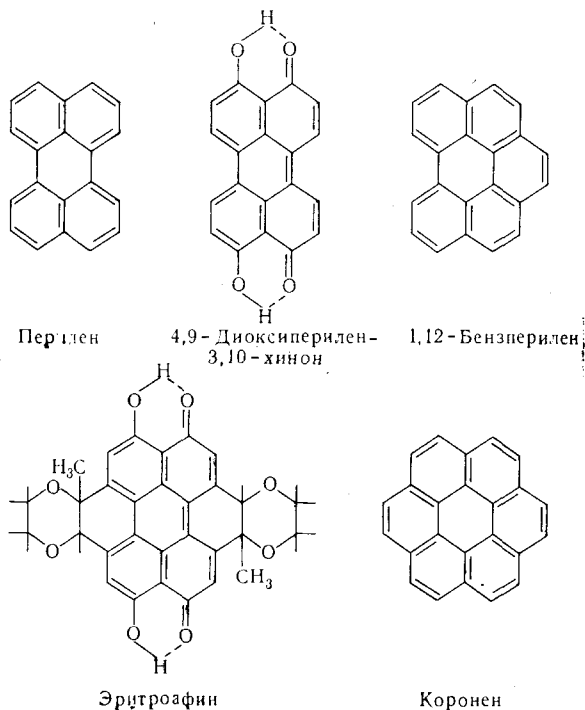
Валлентайн^{49, 50} исследовал каротиноиды пресноводных и морских осадков; ему удалось изолировать каротиноиды из пресноводных осадков 20000-летнего возраста. Данные по содержанию каротиноидов в водах и осадках Тихого океана получены Романкевичем²⁸.

Кояма и соавторы⁵¹ исследовали в озерных осадках при помощи хроматографии на бумаге и спектрофотометрии растительные пигменты: хлорофилл и каротиноиды. Авторы установили, что как общая сумма пигментов, так и отдельные их фракции уменьшаются в донных осадках от поверхностных слоев к более глубоким.

Представляет интерес исследование перилена, полициклического ароматического углеводорода C₂₀H₁₂, построенного из пяти колец. Он обнаружен в дистилляте из сырой нефти, в современных осадках, в древних осадочных породах⁵². Предполагается, что источником перилена и других полициклических ароматических соединений послужили биоген-

ные пигменты^{53, 54}. Вероятным биологическим предшественником перилена мог быть широко распространенный хинон, близкий 4,9-диоксиперилен-3,10-хинону, выделенному из гриба *Daldinia concentrica*⁵⁵. Другой, близкий перилену, хиноидный пигмент эритроафин выделен из насекомых семейства *Aphididae*⁵⁶.

При восстановлении этих пигментов, наряду с периленом образуются 1,12-бензперилен и коронен:



Значительный интерес представляют недавние исследования Дугласа и соавторов^{57, 58}, изучавших изопреновые и другие углеводороды и пигменты в куронгите и торбаните, а также в водорослях *Botryococcus braunii*, из которых образовались эти отложения.

В последние 10—15 лет внимание исследователей было привлечено к определению продуктов распада белков и углеводов в водах, современных осадках и органическом веществе осадочных пород^{59, 60}. Появление большого числа работ, посвященных этому вопросу, объясняется, с одной стороны, биохимической значимостью этих соединений в живых организмах и, с другой стороны, относительной легкостью их определения в ископаемом органическом веществе.

Было изучено изменение качественного состава аминокислот в зависимости от условий захоронения, состава вмещающих пород, геологического возраста пород. Кремнистые сланцы и глинистые минералы содержат заметные количества аминокислот^{60, 61}. Высказано мнение о возможности использовать присутствие в породах некоторых термоустойчивых аминокислот в качестве геологического термометра⁶².

Большой интерес представляют работы по изучению сохранности аминокислот в скелетных остатках организмов. Эйбелсон^{62, 63} выделил аминокислоты из древних трилобитов ордовика и пептиды из раковин и костных остатков плейстоценового возраста, погребенных в асфальте.

Джонс и Валлентэйн⁵⁹ выделили из ископаемых раковин *Mercenaria mercenaria* (плейстоцен) после растворения минеральной части 0,3 г волокон периостракума — органической фракции раковин. Набор аминокислот в этой фракции оказался близким по составу конхиолину современных раковин. Флоркэн⁶⁴ приводит химический состав типичного конхиолина материнского вещества жемчуга, найденного в ископаемых раковинах эоценового периода (около 60 млн. лет).

Известны примеры сохранности в геологических условиях коллагена, белка, характерного для позвоночных животных и обнаруженного в ископаемых костных остатках, рогах, зубах, чешуе рыб⁶⁵. Примечательным было обнаружение белка типа коллагена в мумифицированной коже ископаемой амфибии, геологический возраст нижняя пермь — около 200 млн. лет⁶⁶.

В большинстве работ по изучению ископаемого органического вещества и путей его образования наряду с определением аминокислот исследовали также содержание углеводов в различных природных материалах. Литература по этому вопросу собрана в монографиях и обзорах^{3, 67, 68}. Привлекает внимание исследование Свейна и соавторов⁶⁹, определивших моносахара в гидролизатах ископаемых остатков (девон — пермь) 25 видов растений. Авторам удалось выявить эволюционное изменение от полисахарида водорослей, богатого галактаном, до целлюлозного типа, характерного для кордаитов.

Во многих геохимических процессах, в той или иной мере связанных с органическим веществом, заметную роль играют гуминовые вещества. Термин гуминовые вещества и даже наиболее изученные из них — гуминовые кислоты, не является вполне определенным. Считают, что гуминовые кислоты — полимерные соединения, темноокрашенные, растворяющиеся в разбавленном растворе щелочи и легко осаждаемые из него водными растворами кислот. По химической природе гуминовые кислоты характеризуют как гетерополиконденсат, обладающий высокой реакционной способностью, благодаря наличию активных функциональных групп.

Современные сведения о почвенных гуминовых кислотах, их химическом составе и свойствах широко представлены в монографии Кононовой⁷⁰. Гуминовые кислоты торфов послужили основой для органической части гумусовых углей. Гуминовые кислоты содержатся в неуплотненных осадках морского и континентального происхождения, составляя в некоторых случаях более 50% всего органического вещества в породах^{60, 71}.

Гуминовые кислоты могут образовываться из различных органических соединений, входящих в состав живого населения почв, торфов, илов и освобождающихся после смерти и разрушения организмов. Для гуминовых кислот характерно наличие фенольных компонентов, а также азотсодержащих группировок. Одним из источников фенольных соединений в гуминовых кислотах может быть синтез их микроорганизмами, использующими углеводы^{72, 73}.

Среди фенольных соединений, принимающих участие в образовании гуминовых кислот, наибольшая роль принадлежит лигнину. Лигнин широко распространен у всех растений, обладающих сосудистой системой и механической тканью. Участие лигнина наземной растительности в образовании почвенных и торфяных гуминовых кислот подтверждается обнаружением в них лигниновых структур^{74, 75}.

При образовании органической части гумусовых углей и лигнитов роль лигнина была решающей. Брегер^{76, 77} обоснованно считает липи-

ды и лигнин наиболее важными органическими соединениями, участвовавшими в образовании современных и древних осадочных отложений.

К настоящему времени в большей мере охарактеризованы основные черты ароматического строения лигнина и пути его образования из продуктов фотосинтеза⁷⁸. Сложная полимолекула лигнина построена из соединений фенилпропанового ряда.

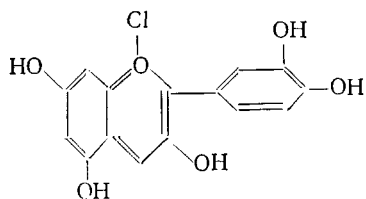
В природных условиях после отмирания растений лигнин подвергается воздействию биологических и физико-химических факторов среды. Под влиянием этих факторов в лигнине происходят, с одной стороны, процессы деполимеризации, частичный разрыв связей между отдельными мономерами, с другой стороны, — процессы вторичной конденсации⁷⁹. В состав гуминовых кислот могут входить как отдельные мономеры лигнина, так и более крупные его звенья, а также вторичные конденсированные ароматические структуры.

На приведенной схеме представлен возможный путь биологического разрушения лигнина и участия его в образовании гуминовых кислот (см. стр. 912).

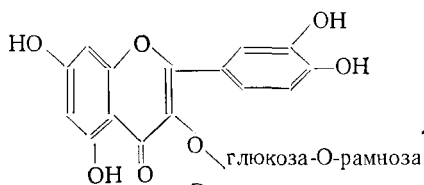
На схеме показана последовательность реакций при биологическом разрушении лигнина до мономеров. Дальнейшее превращение приводит к разрушению боковой цепочки, деметоксилированию и окислению с образованием протокатеховой кислоты. Из протокатеховой кислоты в природных процессах легко образуются структуры типа окси-*p*-бензохинона. Взаимодействие ароматических структур лигнина с азотсодержащими соединениями при образовании гуминовых кислот происходит, согласно существующим представлениям, после деметоксилирования и окисления ароматических компонентов до хинонов⁸⁰.

Большой интерес представляют новые исследования почвенных пигментов ароматической природы^{81, 82}, в которых фракция P_g (зеленый пигмент) рассматривается как производное перилена. Предполагается тесная генетическая связь между этими пигментами и гуминовыми кислотами.

К числу фенольных соединений, достаточно широко распространенных у растений и безусловно участвующих в природных процессах, относятся флавоноиды. Флавоноидные пигменты — группа водорастворимых фенольных гликозидов, основной структурной единицей которых является скелет флавона $C_6-C_3-C_6$. Среди этих пигментов известны соединения типа антоциана, определяющие разнообразные оттенки малинового и фиолетового цвета в различных частях растений, и желтые пигменты типа рутина:



Хлористый цианидин



Рутин

В растениях флавоноиды и лигнин генетически связаны в их биосинтезе общими предшественниками, которыми являются фенилаланин и коричная кислота⁸³. Флавоноидные пигменты свойственны, главным образом, высшим растениям и мало известны для споровых⁸⁴. Бенц и соавторы^{85, 86} выделили из зеленого мха *Bryum cryophyllum* O. Mårt два ан-

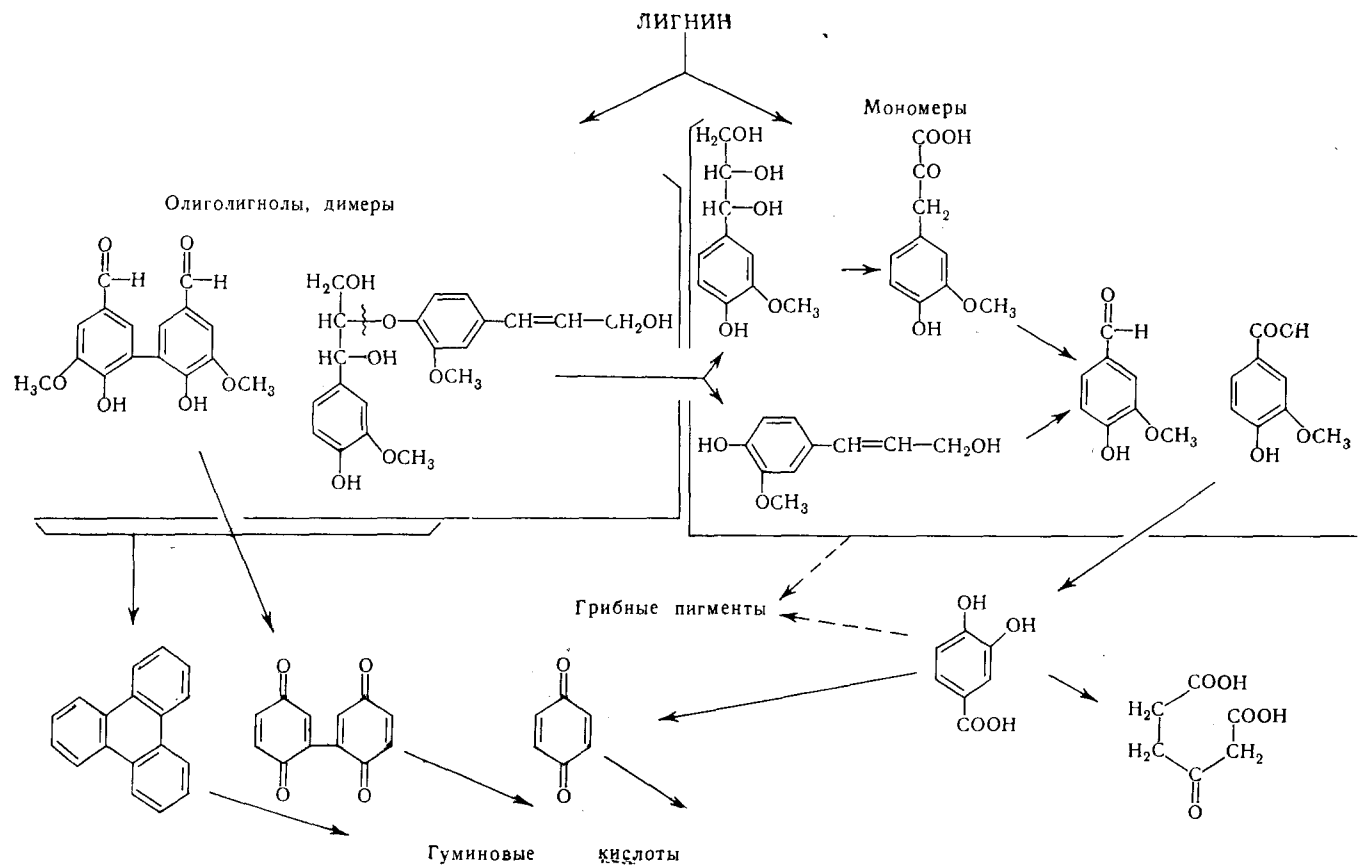


Схема возможного пути биологического разрушения лигнина и его участия в образовании гуминовых кислот

тоциановых пигмента. Из клеточных стенок сфагнового мха *Sphagnum magellanicum* и *Sph. nemoreum* эти авторы выделили пигмент, который они характеризуют как кополимер флавоноида антоцианового типа и лигнинных структур.

Большой интерес представляет обнаружение фенольных кислот и флавоноидных пигментов в пыльце различных растений^{87, 88}. Окраска пыльцы от светло-желтой до темно-коричневой у разных видов растений зависит от наличия двух типов пигментов: флавоноидов и каротиноидов. Инглет и соавторы⁸⁹ определили в эфирорастворимой фракции пыльцы смолы, углеводороды, стеролы и жирные кислоты. В спиртовой фракции обезжиренной пыльцы были определены азотсодержащие компоненты и около двадцати флавоноидов, в том числе рутин и кверцетин.

Лунден⁹⁰ дал краткий обзор работ по химическому составу пыльцы различных растений. В пыльце большинства растений обнаружены свободные аминокислоты, полипептиды и протеины. Определены значительные количества нуклеопротеидов, дезоксирибонуклеиновая кислота. Среди углеводов определены крахмал, целлюлоза, пентозаны, восстанавливающие сахара. В пыльце из *Forsythia* впервые в растительном мире была обнаружена лактоза.

Флавоноиды пыльцы были разделены хроматографически и так же, как хлорофилл и каротиноиды, изучены по их спектрам.

Из пыльцы пяти видов хвойных были изолированы жирные кислоты, анализированные при помощи газо-жидкостной хроматографии. При этом были открыты олеиновая, линолевая, пальмитиновая и стеариновая кислоты⁹¹. Зольность пыльцы составляет 1—7%, в золе преобладает калий (20—45%), часто много кремния (2—10%), открыты Mn, Ti.

После удаления из пыльцы жиров, белков и воднорастворимого материала в исследуемой пробе остается относительно высокое количество неэкстрагируемых веществ. У разных видов сосны в пыльце было определено от 20 до 57% таких веществ. В прошлом столетии эти вещества были названы «поленинами», их присутствием объясняли исключительную устойчивость наружных оболочек пыльцы. Поленины часто объединяют с кутином, также мало изученным веществом, пропитывающим наружные стенки клеток эпидермиса листьев и стеблей растений. Матик⁹² исследовал кутин из листьев агавы и заключил, что кутин является полиэфиром кислот, содержащих 16 и 18 атомов углерода в неразветвленной цепи и 2 или 3 гидроксильные группы.

В 30-х годах поленины из пыльцы хвойных и спорополенины из спор плауна выделили Цетше и Викари⁹³. Вещества эти устойчивы к воздействию концентрированных растворов щелочи и многих кислот, но окисляются при нагревании с азотной или хромовой кислотами и щелочным перманганатом.

Цетше и Шерер⁹⁴ выделили из тасманита и Чулковского бурого угля Подмосковного бассейна препараты спорополенина. Первый названный ими тасманином, имел состав: $C_{90}H_{134}O_{15}(OH)_2$, второй, названный ботродендрином — $C_{90}H_{111}C_{12}(OH)_9$. Описание этих интересных исследований вошло в монографию по химии угля^{95, 96}, но дальнейшего развития их до недавнего времени в литературе не было известно. Наличие спорополенинов в экзине (внешней оболочке пыльцы) определило морфологическую сохранность пыльцы, благодаря чему стал возможным широко известный споропыльцевой анализ. Химические исследования ископаемой пыльцы существенно дополняют микроскопические наблюдения. Недавно Брукс и Шоу⁹⁷ исследовали спорополенины из пород разного геологического возраста. Авторы считают, что более старые формы керогена по многим признакам идентичны спорополенину, образовавшие-

муся из отложений спор. Ископаемые спорополенины, по их мнению, являются полимером каротиноидов и их эфиров, присутствовавших в пыльце исходных растений. Эти исследователи приводят данные по выделению из спорополенинов в результате щелочной обработки ароматических кислот: *n*-оксибензойной, *m*-оксибензойной, протокатеховой и ванилиновой.

На основании приведенных сведений о химическом составе современной и ископаемой пыльцы можно предположить наличие в спорополенинах конденсированных структур, образовавшихся из флавоноидных соединений и соединений лигнинового типа. Определение их в малых количествах вполне возможно⁹⁸.

3. Роль органического вещества в миграции и концентрации химических элементов

В настоящее время имеется много данных, подтверждающих значение органического вещества в миграции и концентрации химических элементов³. Обнаружение в органическом веществе пород или в палеонтологических остатках продуктов распада высокополимерных природных соединений (аминокислот, ароматических структурных единиц лигнина и флавоноидов, соединений порфириновой структуры) позволяет представить не только отдельные этапы превращения этих соединений, но и возможные условия для осуществления реакций взаимодействия их с металлами. Ранее на примере U, Ge, V, Mo, Cu, Au и других элементов мы охарактеризовали возможные пути накопления этих металлов в органическом веществе осадочных пород³. Одним из таких примеров является распределение германия и других металлов в веществе ископаемых углей. Ратынский и Глушнев⁹⁹ отметили увеличение содержания цинка и свинца во фракциях угольного вещества минимальной плотности, относительно богатых компонентами группы экзена (пыльца и споры). На основе экспериментальных исследований эти авторы дали количественную оценку связи ряда металлов с органической частью угольного вещества. Установлен следующий ряд сродства: $\text{Ge} > \text{W} > \text{Ga} > \text{Be} > \text{Nb} > \text{Mo} > \text{Sc} > \text{Y} > \text{La} > \text{Zn} > \text{Pb}$.

Ранее Ратынский и Штернберг¹⁰⁰ установили приуроченность германия к витреновой части углей. Витреновая часть углей образована главным образом в результате природного преобразования полимолекулы лигнина. В природных процессах из лигнина легко могут образоваться структуры, содержащие орто-оксихиноидные группировки, ответственные за накопление германия и других редких элементов в органическом веществе углей на торфяной стадии их образования¹⁰¹.

Отмечена¹⁰² приуроченность повышенных концентраций редких элементов (Ge, U, V и др.) в угольных включениях к определенным растительным тканям ископаемой древесины и коры. Известно, что в коре и древесине современных растений химический состав клеточных оболочек, а также состав экстрактивных веществ значительно различаются¹⁰³. В связи с этим важно выяснить, какие из этих соединений участвовали в образовании угольных включений и концентрации в них редких элементов.

Следует отметить, что кремнефицированные включения в угольных пластах, известные под названием *coal-ballus*, крупные опалосодержащие линзы, найденные в бурых углях¹⁰⁴, не изучены со стороны органической части. Химические исследования минерализованных растительных остатков пока единичны. Из кремнефицированной древесины хвойных (мел) и стеблей плауновидного, род *лепидодендропсис* (*Lepidodend-*

ropsis kazachstanica Senk, девон) была выделена и исследована фракция органического вещества в количестве 0,1—0,2%¹⁰⁵. После щелочно-нитробензольного окисления в органической фракции были открыты небольшие количества ароматических альдегидов — дериватов лигнина. Кнохе и Уриссон¹⁰⁶ выделили экстракцией бензол-метанолом органическую фракцию (3 мг) из глинистых включений в песчаных отложениях, содержащих остатки хвоща *Equisetum brongniarti*. В экстракте при помощи хроматографии на силикагеле были определены: *n*-трикозан, *n*-пентакозан, *n*-нонакозан, характерные для современного хвоща *E. sylvaticum*.

В последнее время в литературе появились сведения, характеризующие взаимное влияние органического вещества и минеральных составляющих в осадочных породах и палеонтологических остатках. Сюда можно отнести исследования по образованию фрамбоидов при участии сульфатредуцирующих бактерий; критический обзор этих исследований приведен в статье Кизильштейна¹⁰⁷. Выяснено, что аминокислотный состав конхиолина раковин различается в минерализованных и неминерализованных слоях¹⁰⁸.

Лонг и соавторы¹⁰⁹ показали экспериментально, что монтмориллоновые минералы действуют как кислые катализаторы при конденсации органических соединений до циклических структур. Представляют интерес наблюдения над современными организмами. Так, Вернер¹¹⁰ установил заметные различия в нуклеозид-фосфатном метаболизме диатомовой водоросли *Cyclotella cryptica*, культивируемой в среде, содержащей $\text{Si}(\text{OH})_4$ и без него. Друг^{110, 111} наблюдал образование и распределение опала в клеточных оболочках березы при выдерживании веток березы в растворе метасиликата натрия в течение 12—24 часов.

Изучение такого типа реакций может оказаться полезным для выяснения форм соединений химических элементов с ископаемым органическим веществом.

* * *

Приведенные в настоящем обзоре результаты современных исследований позволяют определить очередные задачи в геохимии органического вещества и рациональные пути их решения. Одной из таких задач является исследование индивидуальных органических соединений в современных и древних осадках, в ископаемых углях и угольных включениях, в органической фракции минерализованных растительных и животных остатков. Необходимо углубленное изучение липидов, порфириновых структур и каротиноидов, ароматических соединений типа лигнина и флавоноидов в процессе их биосинтеза в современных организмах. Знание происходящих при этом ферментативных реакций и образующихся промежуточных соединений поможет выяснить характер преобразования этих соединений на пути их превращения в ископаемое органическое вещество.

Можно рассчитывать, что подобные исследования откроют новые возможности для познания таких сложных природных образований, как кероген, наземный и морской гумус, спорополенины.

Следующей важной задачей является установление специфических структур органических соединений, ответственных за концентрацию редких элементов в органическом веществе торфов, углей, сланцев. В решении этой задачи большую роль играют эксперименты на моделях.

Не менее важно также изучение органических соединений в палеонтологических остатках. Химическое исследование палеонтологических образцов при помощи современных микрохимических и физических методов позволяет вскрыть новые стороны эволюции и филогении организ-

мов. Другая цель такого рода исследований состоит в том, чтобы выявить геохимические и палеоклиматические условия, в которых происходило захоронение остатков организмов и преобразование их химического состава. Изучение соответствующих органических соединений в филогенетически близких современных организмах — один из путей для решения этой задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. Breger, Edit. Organic geochemistry, Pergamon Press, L., N. Y., P., 1963.
2. U. Colombo, G. D. Hobson, Edit. Advances in organic Geochemistry, Pergamon Press, L., N. Y., P., 1964.
3. С. М. Манская, Т. В. Дроздова, Геохимия органического вещества, «Наука», М., 1964.
4. S. M. Manskaya, T. V. Drozdova, Geochemistry of organic substances. Translated and edit. by L. Shapiro and I. A. Breger, L., N. Y., P. Pergamon Press, 1968.
5. А. П. Виноградов, Г. П. Вдовыкин, Геохимия, 1964, 843.
6. Г. П. Вдовыкин, Углеродистое вещество метеоритов, «Наука», М., 1967.
7. А. П. Виноградов, Г. П. Вдовыкин, Н. М. Попов, Геохимия, 1965, 387.
8. А. П. Виноградов, Химическая эволюция Земли. Первое чтение им. В. И. Вернадского 12 марта 1959 г. Изд. АН СССР, М., 1959.
9. А. П. Виноградов, А. А. Ярошевский, Геохимия, 1965, 779.
10. А. П. Виноградов, Науки о Земле и их будущее. Доклад на XXIII Междунар. геол. конгр., Прага, 1968 г. Ротапринт ГЕОХИ АН СССР, 1968.
11. А. П. Виноградов, Введение в геохимию океана, «Наука», М., 1967.
12. А. И. Опарин. Возникновение жизни на Земле, Изд. АН СССР, М., 1957.
13. А. И. Опарин. Изв. АН СССР, сер. биол., 1967, 656.
14. А. И. Опарин, Жизнь, ее природа, происхождение и развитие, «Наука», М., 1968.
15. Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский, В. С. Сидоров, А. И. Ладыженская, В сб. Абиогенез и начальные стадии эволюции жизни, «Наука», М., 1968, стр. 41.
16. А. Н. Белозерский. Там же, стр. 81.
17. А. Н. Белозерский. Нуклеиновые кислоты и их связь с эволюцией, филогенией и систематикой организмов. 2-й Всес. Биохим. съезд. Пленарная лекция. Изд. «ФАН» УзбекССР, 1969.
18. Е. А. Бойченко. Изв. АН СССР, сер. биол., 1968, 24.
19. В. И. Вернадский, Очерки геохимии. Избр. соч., т. 1, Изд. АН СССР, 1954.
20. В. И. Вернадский (1926) Биосфера — Избр. соч., т. 5, Изд. АН СССР, 1960.
21. А. П. Виноградов, The elementary chemical composition of marine organisms, New Haven, 1953.
22. А. П. Виноградов, Геохимия, 1963, 199.
23. В. В. Ковальский, см. ¹⁵ стр. 188.
24. А. П. Виноградов, см. ³ стр. 4—11.
25. Л. А. Зенкевич, Океанология, 8, 779 (1968).
26. Б. А. Скопинцев, С. Н. Тимофеева. Тр. Морск. Гидрофиз. ин-та АН СССР, 25, 110 (1962).
27. Б. А. Скопинцев, С. Н. Тимофеева, С. Ф. Даниленко, М. В. Соколова, Океанология, 7, 457 (1967).
28. Е. А. Романкевич. Океанол. исслед. МГГ, 1962, № 5, 67.
29. Е. А. Романкевич. Океанология, 8, 825 (1968).
30. А. П. Лисицын. Процессы современного осадкообразования в Беринговом море, «Наука», М., 1966.
31. В. В. Вебер, В сб. Химические процессы в морях и океанах, «Наука», М., 1966, стр. 35.
32. К. Ф. Родионова, Органическое вещество и нефтематеринские породы девона Волго-Уральской нефтегазоносной области, «Недра», М., 1967.
33. Н. Б. Вассоевич, Труды ВНИГРИ, 1959, в. 132, 131.
34. Н. Б. Вассоевич, Изв. АН СССР, сер. геол., 1967, 135.
35. Н. Б. Вассоевич, В сб. Генезис нефти и газа, «Наука», М., 1968, стр. 25—53.
36. В. А. Успенский, А. С. Чернышева, Ю. А. Мандрыкина, Изв. АН СССР, сер. геол., 1949, № 5.
37. Ph. H. Abelson, В сб. Researches in Geochemistry, 1967, v. 2, стр. 63, Edit. Ph. H. Abelson, N. Y., L., Sydnv.
38. P. M. Williams, J. Fish. Res. Bard Canada, 22, 1107 (1965).
39. J. D. Brooks, J. W. Smith, Geochim. cosmochim. acta, 31, 2389 (1967).

40. Н. М. Караваев, Р. А. Венер, К. И. Королева, ДАН, **156**, 877 (1964).
41. К. Ф. Родионова, О. П. Четверикова, Геология нефти и газа, 1968, № 10, 48.
42. A. Treibs, *Angew. Chem.*, **49**, 682 (1936).
43. W. L. Orr, K. O. Emery, I. R. Grady, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, **42**, 925 (1958).
44. G. W. Hodgson, B. Hitchon, R. M. Elofson, B. L. Baker, E. Peake, *Geoch. cosmochim. acta*, **19**, 272 (1960).
45. G. W. Hodgson, B. Hitchon, K. Taguchi, B. L. Baker, E. Peake, **32**, 7, 737 (1968).
46. Дж. Боннер, Биохимия растений, Перевод с англ. под ред. Кретовича, «Мир», М., 1968.
47. T. C. Hoering, *Researches in Geochemistry*, Edit. Ph. H. Abelson, N. Y., L., Sydney, 1967, 2, стр. 87.
48. А. Г. Вологдин, Древнейшие водоросли СССР, Изд. АН СССР, 1962.
49. I. R. Vallentyne, *J. Fish. Res. Board Canada*, **14**, 33 (1957).
50. I. R. Vallentyne, *Arch. Biochem. and biophys.*, **70**, 29 (1957).
51. T. Kojama, O. Shimomura, K. Yanagi, *Geochem. J.*, **2**, No. 2, 87 (1968).
52. W. L. Orr, J. R. Grady, *Geochim. cosmochim. acta*, **31**, 1201 (1967).
53. M. Blumer, Там же, **26**, 225 (1962).
54. M. Blumer, *Science*, **149**, 722 (1965).
55. D. C. Allport, I. D. Bu'Lock, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 654.
56. R. H. Thomson, *Naturally Occuring Quinones*, Academic Press, L., N. Y., 1957.
57. A. G. Douglas, G. Eglinton, I. R. Maxwell, *Geochim. cosmochim. acta*, **33**, 569 (1969).
58. A. G. Douglas, G. Eglinton, J. R. Maxwell, Там же, **33**, 579 (1969).
59. I. D. Jones, I. R. Vallentyne, Там же, **21**, 1 (1960).
60. E. T. Degens, *Geochemistry of sediments*, Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1965.
61. H. Kroepelin, В сб. *Advances in Organic Geochemistry*, edit. by U. Colombo a. G. D. Hobson, N. Y., 1964, 165.
62. P. H. Abelson, В сб. *Researches in Geochemistry*, edit. by P. H. Abelson, N. Y., 1959, стр. 49.
63. P. H. Abelson, *Amino acids in fossils*, *Science*, **119**, 576 (1954).
64. M. F. Florin, *A molecular approach to phylogeny*, Elsevier publ comp., Amsterdam, L., N. Y., 1966.
65. Т. В. Дроздова, Аминокислоты в органических остатках осадочных пород, Тр. Биогеохим. лаб., т. XII, стр. 333, «Наука», М., 1968.
66. Т. В. Дроздова, Химическое исследование ископаемой кожи земноводного нижнепермского периода, ДАН, **145**, 650 (1962).
67. I. R. Vallentyne, в сб. *Organic Geochemistry*, Edit., I. A. Breger, Pergamon Press L., N. Y., Paris, 1963, стр. 456.
68. А. С. Фомина, Л. А. Наппа, *Химия тверд. топлива*, **1967**, № 1, 8.
69. F. Swain, I. M. Bratt, S. Kirkwood, P. Tobback. In *Thes. 4-th Intern. Meet. on organ. Geochem.*, Paper 5, Amsterdam, 1968.
70. М. М. Кононова, *Органическое вещество почвы*, Изд. АН СССР, М., 1963.
71. R. Ishiwatari, *Geochem. J.*, **1**, 61 (1967).
72. М. М. Кононова, И. В. Александрова, *Изв. АН СССР, сер. биол.*, **1958**, 79.
73. J. B. Davis, *Petroleum microbiology*, Elsevier Publ. comp., Amsterdam, L.—N. Y., 1967.
74. С. М. Манская, Л. А. Кодина, *Почвоведение*, **1968**, № 8, 79.
75. A. Leonowicz, B. Wojtowich, J. Trojanowski, *Polish J. of soil Sci.*, **1**, 129 (1968).
76. I. A. Breger, В сб. *Organic Geochemistry*, Edit. I. A. Breger, Pergamon-Press, L., N. Y., P., 1963, стр. 50.
77. J. A. Breger, *Amer. oil chemists Soc.*, **43**, 196 (1966).
78. С. М. Манская, Л. А. Кодина, В сб. *Фенольные соединения и их биологические функции*, «Наука», М., 1968, стр. 63.
79. С. М. Манская, Л. А. Кодина, В. Н. Генералова, *Химия тверд. топл.*, **1967**, № 3, 3.
80. W. Flaig, *Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung*, B. II. Boden und Düngemittel, 382, Springer-Verlag, Wien, M. I., 1966.
81. K. Kumada, O. Sato, *Soil Sci. and Plant Nutrition*, **13**, 126 (1967).
82. Д. С. Орлов, *Почвоведение*, **1968**, № 10, 49.
83. М. Н. Запрометов, В сб. *Фенольные соединения и их биологические функции*, «Наука», М., 1968, стр. 109.
84. J. B. Harborne, *Comparative Biochemistry of the flavonoids*, Academ. Press, L., N. Y., 1967.
85. G. Bendz, O. Mårtensson, L. Terenius, *Acta chem. scand.*, **16**, 1183 (1962).

86. G. Bendz, O. Martensson, E. Nilsson, *Botan. notiser.*, **120**, 345 (1967).
87. G. Shaw, A. Yeaton, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, N 1, 16.
88. M. J. Strohl, M. K. Seikel, *Phytochemistry*, **4**, 383 (1965).
89. E. Inglett, R. R. Miller, I. P. Lodge, *Microchim. Acta*, **1959**, № 1, 95.
90. R. Lunden, *Svensk Kemisk Tidskr.*, **66**, 201 (1954).
91. The May Ching, Kim K. Ching, *Science*, **138**, 891 (1962).
92. M. M. Matic, *Biochem. J.*, **63**, 168 (1956).
93. F. Zetzsche, H. Vicari, *Helv. chim. Acta*, **14**, 58 (1931).
94. F. Zetzsche, H. Vicari, G. Schager, Там же, **14**, 67 (1931).
95. Г. Л. Стадников, Происхождение углей и нефти, М.—Л., Изд. АН СССР, 1937.
96. W. Francis, *Coal*, London, E. Arnold (Publ.) LTD, 1961.
97. J. Brooks, G. Shaw, *Nature*, **220**, 678 (1968).
98. Л. А. Кодина, В. Н. Генералова, *Ж. аналит. хим.*, **21**, № 11, 1966.
99. В. М. Ратынский, С. В. Глушнев, *Химия тверд. топл.*, **1967**, № 5, 47.
100. В. М. Ратынский, Л. Е. Штеренберг, *ДАН*, **130**, 180 (1960).
101. С. М. Манская, Л. А. Кодина, В. Н. Генералова, *Геохимия*, **1968**, 980.
102. Э. Я. Юдович, *Литология и полезн. ископаем.*, **1968**, № 5, 52.
103. B. L. Browning (Edit.), *The chemistry of wood*. Interscience Publ., N. Y., L., 1963.
104. С. А. Мороз, *Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при Ун-те*, **1965**, № 19, в. 3.
105. С. М. Манская, Л. А. Кодина, *Геохимия*, **1968**, 355.
106. I. H. Knoche, G. Ourisson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 1085 (1967).
107. Л. Я. Кизильштейн, *Химия тверд. топл.*, **1968**, № 5, 3.
108. Koji Wada, *Nippon suisan Garraishi*, **32**, 304 (1966).
109. G. Long, S. Neglia, L. Favretto, *Geochim. cosmochem. acta*, **32**, 647 (1968).
110. D. Werner, *Naturforsch.*, **23b**, 152 (1968).
111. A. W. Drum, *Science*, **161**, 175 (1968).

Институт геохимии и аналит. хим.
им. В. И. Вернадского АН СССР
Москва