

<https://doi.org/10.15407/ggcm2023.189-190.041>

УДК 550.84:552.58

Юрій ХОХА, Мирослава ЯКОВЕНКО, Оксана СЕНІВ

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна,
e-mail: khoha_yury@ukr.net; myroslavakoshil@ukr.net

**ХІМІЧНИЙ СКЛАД СПОЛУК-ПОПЕРЕДНИКІВ
ТА МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН
У ПОСТСЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ ЕТАП ЕВОЛЮЦІЇ
ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Подано відомості про хімічний склад компонентів живої матерії та механізми їхніх перетворень, що приводять до утворення геополімерів, насамперед гумінових речовин. Актуальність цього огляду полягає у важливості розуміння різноспрямованих реакцій, результатом яких є вторинна полімеризація хімічно активних компонентів органічної речовини, які пройшли біодеградаційний бар'єр на стадії седиментації та діагенетичних перетворень. Гумінові речовини, у свою чергу, є прекурсорами керогену, отже, уявлення про механізми реакцій та їхні продукти надають повноту відомостей про умови формування різних типів керогену, які характеризуються різною здатністю до нафтогазоутворення. Особливу увагу ми приділили поліфенолам з високою хімічною активністю та здатністю до реакцій з нарощуванням молекулярної маси. Крім традиційної реакції Маяра, серед механізмів конденсації ми розглянули окисне зшивання фенолів, окисну конденсацію поліненасичених жирних кислот та етерифікацію жирних кислот фенолами. Для кожного механізму коротко описані умови його реалізації та ймовірний внесок у формування гумінових речовин.

Ключові слова: органічна геохімія, поліконденсація, гумінові речовини, деполімеризація, еволюція керогену.

Постановка проблеми. У статті розглянуто хімічну структуру компонентів живих організмів та групи реакцій, які відбуваються з ними і результатом яких є утворення керогену. Схарактеризовано середовище, яке безпосередньо впливає на формування хімічного складу органічної речовини (ОР) після проходження седиментації. За загально визнаними уявленнями (Вассоевич, 1986; Тиссо & Вельте, 1981), воно являє собою сильно обводнені (до 90 %) пелітові або алевроліто-пелітові осади, які або позбавлені карбонатного матеріалу, або містять його у незначних кількостях. У цих осадах наявна домішка органічного матеріалу сапропелітового, гумусо-сапропелітового або сапропеліто-гумусового характеру. Цілком очікуваною є наявність гумінових речовин та макрокомпонентів, що представляють структури продуцентів – воскові мембрани, пілок тощо.

© Юрій Хоха, Мирослава Яковенко, Оксана Сенів, 2023

ISSN 0869-0774. Геологія і геохімія горючих копалин. 2023. № 1–2 (189–190)

Біохімічний склад морських організмів (Романкевич, 1977)

Організм	Вміст у сухій речовині, %			
	білки	ліпіди	вуглеводи	неорганічна складова
Фітопланктон	30	5	20	45
Фітобентос	15	0,5	60	25
Зоопланктон	60	15	15	10
Зообентос	27	3	8	62
Нектон	70	15	4	11

Зазначений органічний матеріал походить з біоти та характеризується певною пропорцією основних складників – неорганічного матеріалу клітинних структур, білків, ліпідів, вуглеводів і т. д. (таблиця).

На відміну від морських організмів, вищі наземні рослини, які також вносять свою частку в масу ОР, мають цілком інші пропорції компонентів. Більшість рослин складається з целюлози та лігніну, які разом становлять від 45 до 75 % сухої маси. Причиною такої диспропорції є актуальна потреба наземної рослинності в каркасі, що опиратиметься дії гравітаційної сили, яка компенсується силою Архімеда у водному середовищі.

Вміст білка в наземних рослинах становить усереднено лише 3 %, хоча й може зростати до 10 %. Целюлоза – це полісахарид, тобто належить до класу вуглеводів, натомість лігнін – це полімер, складений з різноманітних фенолоспиртів, сполучених ефірними зв'язками. Вміст ліпідів у тканинах наземних рослин вкрай незначний, утім спостерігається його чимала концентрація в листях, спорах, корі, насінні та плодах. Так, у насінні та плодах він може сягати навіть 50 %.

Геохімічна обстановка седиментації визначається умовами, що характеризують шар води в найближчих сантиметрах від шару осаду. Вона переважно є відновною, хоча може бути й окиснюваною, але лише на самому верху. Відповідно до умов, у шарі осаду відбуваються первинні процеси, що передують діагенетичним перетворенням: в окиснюваному середовищі це – процеси бродіння, які полягають у споживанні мікроорганізмами вуглеводів з виділенням CO₂, частковий розпад лігніну, гідроліз білків та жирів, осадовий матеріал може збагачуватися метаболітами бродіння; у випадку відновного середовища починаються процеси діагенезу.

Як впливає з таблиці, основними класами речовин, що містять органічний вуглець, у живих організмах є білки, ліпіди та вуглеводи. Традиційно вважається, що найбільший внесок у масу сучасної осадової ОР роблять фітопланктон та, з великим відставанням, зоопланктон. Обидві біоти містять вражаючу кількість білка – до 60 % на суху масу.

Сполуки-попередники. Білки. Білки являють собою полімерні сполуки складної нерегулярної будови, що містять основну частку азоту і переважають частку сірки, які виявляються в тканинах живих організмів. Вони трапляються майже в усіх тканинах як у тваринному світі, так і у вищих рослинах, мікроорганізмах тощо. Мономерами білків є амінокислоти відносно

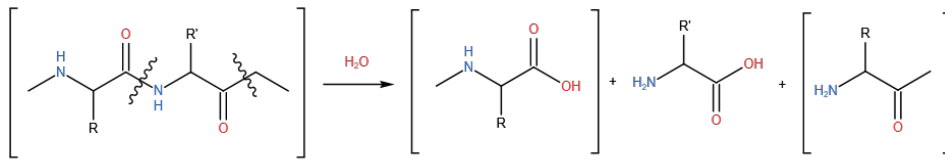


Рис. 1. Схематичне зображення первинної структури білка (R, R' – радикали, які можуть бути аліфатичними, ароматичними або гетероциклічними структурами)

малої молекулярної маси та значної різноманітності (у живій матерії налічують приблизно 700 амінокислот – стандартних і нестандартних), поєднані пептидним зв'язком, як зображено на рис. 1.

На рис. 1, крім первинної структури білка, схематично зображено процес гідролізу з відщепленням однієї вільної амінокислоти та утворенням двох олігопептидів, для яких показана одна кінцева група – карбоксильна та аміногрупа (первинна), відповідно. Реакція гідролізу білків відбувається у м'яких умовах, що дає підстави стверджувати про їхнє перетворення вже на початках діагенезу і навіть під час седиментації (Vandenbroucke, 2003). Крім природного гідролізу, в аквальних обстановках слід пам'ятати про ферментативний гідроліз у клітинних метаболічних процесах.

Реакція гідролізу з відщепленням окремих вільних амінокислот має принципове значення при поясненні діагенетичних перетворень ОР, оскільки вона є обов'язковою умовою проходження реакції Маяра.

Вуглеводи. Вуглеводи об'єднують органічні сполуки переважно оліго- або полімерного характеру, що складаються з цукрів, тобто полігідроксиальдегідів або кетонів. Особливістю цих полімерів, які подекуди мають вражаючу молекулярну масу, є наявність значної кількості гідроксильних та карбонільних груп, що зумовлює характер їхніх діа- та катагенетичних перетворень. Емпірична формула вуглеводів – $C_n(H_2O)_m$. Цей клас сполук містить найбільшу кількість кисню серед усіх, які встигають подолати біодеградаційний бар'єр та надійти у процес трансформацій в анаеробних умовах.

Ці сполуки надзвичайно поширені, особливо серед наземних рослин. Серед карбасних структур найчастіше трапляється целюлоза, яку, разом із альгіновою кислотою, показано на рис. 2.

Зауважимо, що морські організми майже не містять целюлози, натомість мають високий вміст інших вуглеводів, до прикладу альгінової кислоти, яка відіграє важливу роль у формуванні окремих мацералів викопного вугілля

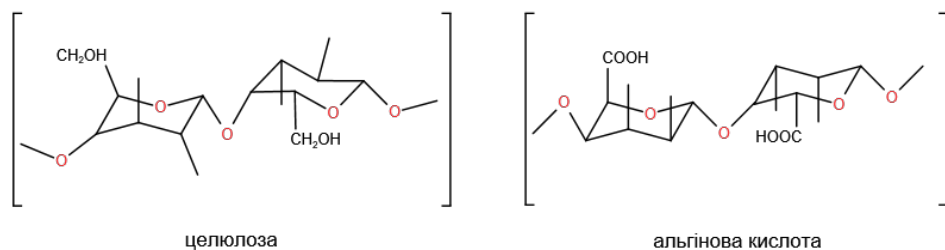


Рис. 2. Окремі представники класу вуглеводів, важливі під час формування ОР

та керогену. Деякі водорості, особливо бурі, містять до 40 % альгінової кислоти (Тиссо & Вельте, 1981), перерахованої на суху масу.

Полісахариди переважно нерозчинні у воді, натомість моносахариди завдяки наявності значної кількості полярних кисневовмісних груп зазвичай добре розчиняються у воді. Цей факт є важливим для розуміння процесів їхньої трансформації під час еволюції ОР. Подібно до білків, для полімерних різновидів вуглеводів характерною є реакція гідролізу, у тому числі ферментативного. Продуктом гідролізу є моносахариди, які також відіграють важливу роль у формуванні керогену, гумінових та фульвових кислот (Vandenbroucke & Largeau, 2007).

Ліпиди. За визначенням (Тиссо & Вельте, 1981), термін «ліпиди» слід застосовувати до всіх гідрофобних сполук, які генеруються живими організмами та розчиняються в органічних розчинниках неполярної або слабополярної природи, таких як галогеновмісні алкани й алкени (хлороформ, тетрачлоретилен, тетрачлорметан), ефіри, нижчі члени ароматичного ряду (насамперед бензол і толуол), ацетон тощо. Ліпиди є невід'ємною часткою живих організмів з різних царств, їхня роль – джерело енергії, захисна функція, компонент мембран тощо.

Досить часто під терміном «ліпиди» мають на увазі тригліцериди, що являють собою складні ефіри триатомного спирту гліцерину та жирних кислот. Їх також називають «жири», і вони складають вагому частку ліпідів та містяться в рослинних і тваринних організмах. Ці кислоти поділяються на насичені, такі як стеаринова чи пальмітинова, та ненасичені, які містять подвійні зв'язки: один (олеїнова), два (лінолева), три (ліноленова), чотири (арахідонова). Найчастіше трапляються жирні кислоти з 16 та 18 атомами вуглецю, тобто пальмітинова та стеаринова (Хант, 1982).

Численними дослідженнями (Вассоевич, 1986; Конторович, 2004 та ін.) встановлено, що жирні кислоти в тригліцеридіях містять переважно кратне двом число атомів вуглецю, що пов'язано із шляхом їхнього біосинтезу з ацетил-коферменту А, який є безпосереднім донором двовуглецевих фрагментів для синтезу довголанцюгових жирних кислот та утворюється в реакції окисного декарбоксілювання пірувату, яка проходить у матриксі мітохондрій.

Уявлення про структуру тригліцеридів можна скласти з рис. 3.

Реакція гідролізу тригліцеридів із утворенням вільних жирних кислот має надзвичайне значення для пояснення походження викопних вуглеводнів. Серед основних класів сполук, з яких складаються живі організми і які можуть потрапити в цикл трансформацій в осадових породах, лише жирні кислоти можуть бути потенційними прекурсорами алканової фракції нафти та важких компонентів природного газу і газоконденсату.

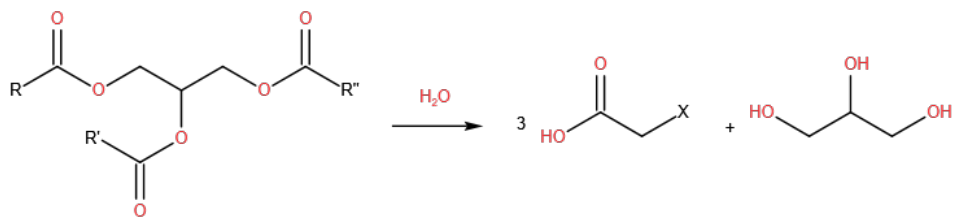


Рис. 3. Структура тригліцеридів та схема їхнього гідролізу

До класу ефірів жирних кислот належать природні воски, до прикладу рослини та бджолині. Вони відрізняються від тригліцеридів тим, що, замість гліцерину, спиртова частина ефіру представлена складними спиртами ряду стеролу або вищими аліфатичними спиртами з числом атомів від 10 до 30, до прикладу мірициловим та цериловим спиртом у бджолиному воску. Подібно до тригліцеридів, ці сполуки в процесі діа- та катагенезу стають важливим джерелом довголанцюгових алканів.

Поліфеноли. У міркуваннях про постседиментаційну еволюцію ОР, з продукуванням керогену та його деривативів, важливе місце займають дві сполуки з групи поліфенолів: лігнін та танін. Під цими термінами мають на увазі цілу групу нерегулярних полімерів, що містять у своїй основі структурні одиниці класу поліфенолів. Як свідчить назва, це поєднані містками ароматичні структури, що містять досить велику кількість гідроксильних груп. Поліфеноли є продуктом винятково рослинного походження, оскільки фенольні ароматичні структури не характерні для тваринного царства. Шляхи біосинтезу поліфенолів включають перетворення шикімової кислоти та метаболізм фенілпропаноїдів (Chen et al., 2018).

Лігнін, разом із целюлозою, генерується наземними вищими рослинами та формує тривимірну решітку (рис. 4), розташовану між міцелами целюлози в опорних тканинах рослин (Тиссо & Вельте, 1981). Він є одним з найпоширеніших вторинних метаболітів фенілаланін-тирозинового метаболічного шляху в рослинних клітинах.

Це другий за значенням (після целюлози) біополімер, який концентрує в собі близько 30 % органічного вуглецю всієї біосфери. Біосинтез лігніну – складний процес, що являє собою серію ферментативних стадій: деамінування, гідроксильовання, метилювання та відновлення (Liu et al., 2018). Сам лігнін на останніх стадіях процесу біосинтезу утворюється з трьох основних складових – ароматичних спиртів: синапілового, коніферилового та п-кумарилового (див. рис. 4).

Таніни, порівняно з лігніном, роблять значно менший внесок у формування ОР, однак вони досить поширені в живій природі. Як і лігнін, вони являють собою складно поєднані ароматичні структури з характерними для них численними карбоксильними групами та фенольними гідроксилами (рис. 5).

Основними структурними одиницями танінів є галова кислота та флаван-3-он, характерні для наземної рослинності, та флороглюцінол, який синтезується бурими водоростями.

Поліфеноли мають високу стійкість до впливу окислювального середовища і ферментів мікроорганізмів, тому значна частина ОР, що надходить на постдіагенетичну трансформацію, складена саме з них.

Похідні ізопрену. Окрім згаданих вище основних структур органічної речовини біологічного походження, важливе місце в міркуваннях щодо генези ОР та шляхів її еволюції при зміні геодинамічних режимів та геохімічної обстановки займають похідні ізопрену – цеглинки, з яких побудована низка важливих та поширених у живій природі сполук.

Ізопрен, унаслідок наявності двох спряжених подвійних зв'язків в основній базовій одиниці, легко полімеризується з утворенням ланцюгів та/або циклічних структур. Окремі представники ізопренових структур показані на рис. 6.

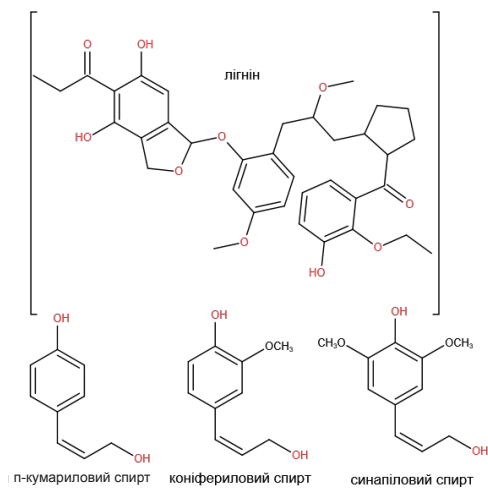


Рис. 4. Модельна структура лігніну та його основні мономери

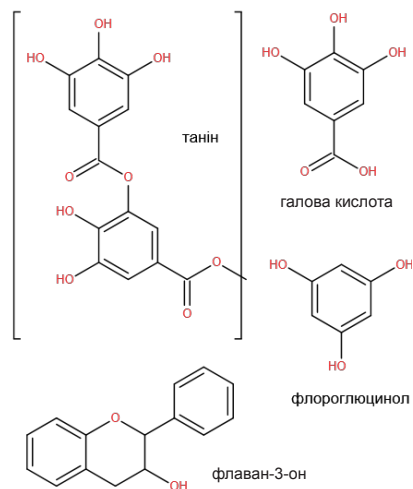


Рис. 5. Модельна структура таніну та його основні мономери

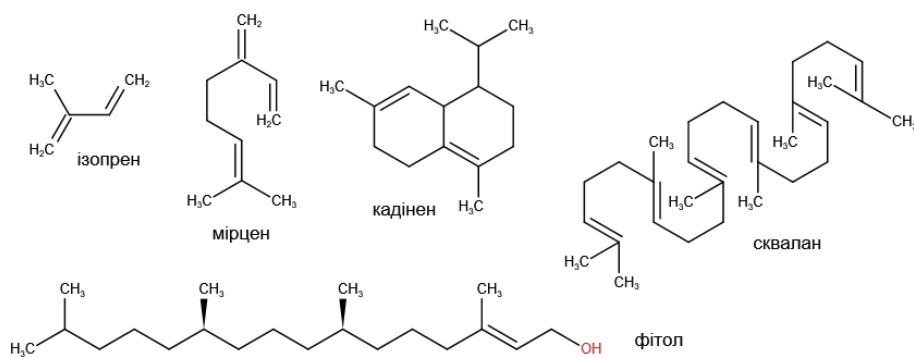


Рис. 6. Окремі похідні ізопрену, що надходять з масою ОР в діагенетичні та постдіагенетичні перетворення

Молекули, складені з двох ізопренових одиниць, називають терпенами, вони містять 10 атомів вуглецю в структурі (до прикладу, мірцен); три ізопренові одиниці утворюють сесквітерпени з 15 атомами вуглецю (кадінен); чотири – дитерпени, серед яких відомий фітол (Vandenbroucke & Largeau, 2007) із 20 атомами вуглецю; серед тритерпенів, які містять 6 ізопренових одиниць, важливим представником є сқвалан.

Механізми реакцій утворення гумінових речовин. Залишки живих організмів, основні складники яких коротко схарактеризовано вище, одразу після седиментації входять у фазу неперервної трансформації, що призводить до утворення нових структур ОР та, зрештою, до появи гумінових речовин, попередників керогену.

Між окремими фенолами, цукрами, вільними амінокислотами або олігопептидами, що виникли внаслідок деградаційних процесів, можуть проходити реакції абіотичної реконденсації. У результаті утворюються складні хімічні структури нерегулярного складу, спричиненого випадковими факторами. Ці сполуки, завдячуючи особливостям своєї будови, досить часто вилучаються

з циклу біодеградації, оскільки мікробіальні ферменти не в змозі розкласти їх на прості складники. У такий спосіб нові рекомбіновані сполуки стають попередниками складних структур викопної ОР гумінового типу, а більшість дослідників простежують зв'язок між утворенням керогену та гумінових кислот (Huc & Durand, 1977; Vandenbroucke & Largeau, 2007).

Для керогену, як і для гумінових кислот, справедливим є таке твердження: це багаті киснем, водорозчинні сполуки кислотного характеру, які вилучаються лужними розчинами. Відмінність між гуміновими та фульвовими кислотами полягає в тому, що останні не осідають за $pH = 2$. Гумін – це нерозчинний органічний залишок після екстракції. Його також можна виокремити в спосіб, ідентичний вилученню керогену, тобто кислотним руйнуванням мінеральної частини (зауважимо, що під впливом кислот частина викопної ОР, особливо «незрілої», може гідролізуватися, що вносить певні неточності в аналітичну частину таких дослідів).

З огляду на важливість процесів рекомбінації компонентів осажденної ОР, розглянемо основні реакції, які керують утворенням водонерозчинних та біологічно стійких сполук, що надходять у подальші перетворення, починаючи з відносно м'яких умов діагенезу та закінчуючи високотемпературною карбонізацією метагенезу.

Реакція Маяра. Серед міркувань про можливі механізми утворення гуміноподібних речовин у постседиментаційний період важливе місце займає реакція Маяра (*англ.* Maillard reaction). Уперше її спостерігав Л. К. Маяр 1912 р. як конденсацію амінокислоти гліцину та представника цукрів-відновників – глюкози. Реакція відбувалася з утворенням CO_2 в дегазованій воді у широкому температурному діапазоні 30–100 °С; тривалість реакції коливалася в широких межах – від кількох хвилин до кількох днів (Maillard, 1912).

Подальші дослідження Маяра показали, що внаслідок реакції утворюється не тільки вуглекислий газ, але й вода. З часом кількість конденсованих сполук зростає, і в реакційному середовищі поступово утворюються спочатку нерозчинні у воді жовті, потім – коричневі та темно-коричневі сполуки, що отримали назву «меланоїди». Часто дослідники пояснюють саме цією реакцією темне забарвлення природної нафти, утім у складі нафти меланоїдинові структури не поширені. Подальші дослідження виявили, що в конденсацію вступають різні амінокислоти та широкий спектр цукрів, які мають відновні властивості (містять альдегідну або кетоніву групу). Більш того, конденсація відбувалася паралельно з гідролізом поліпептидів та нейтральних цукрів.

Реакція відбувається через низку проміжних продуктів, кожен з яких забарвлений. Первинна основа Шиффа є поширеною в живій природі структурою, що рекомбінується в продукт Амадорі, який через відщеплення вуглекислого газу та первинного аміну утворює карбонільну сполуку, а та, зрештою, в реакції з олігопептидом або амінокислотою і формує меланоїдин. Небілкова основа меланоїдина представлена декількома основними структурами (Wang et al., 2011), на рис. 7 обрано трифуріл-піролідон-протеїн, продукт конденсації карбонільної сполуки з білком.

Слід, однак, мати на увазі, що важливою умовою для конденсації за Маяром є наявність у водному середовищі вільних амінокислот, що не характерно для умов седиментації ОР, особливо в умовах континентальних окраїн,

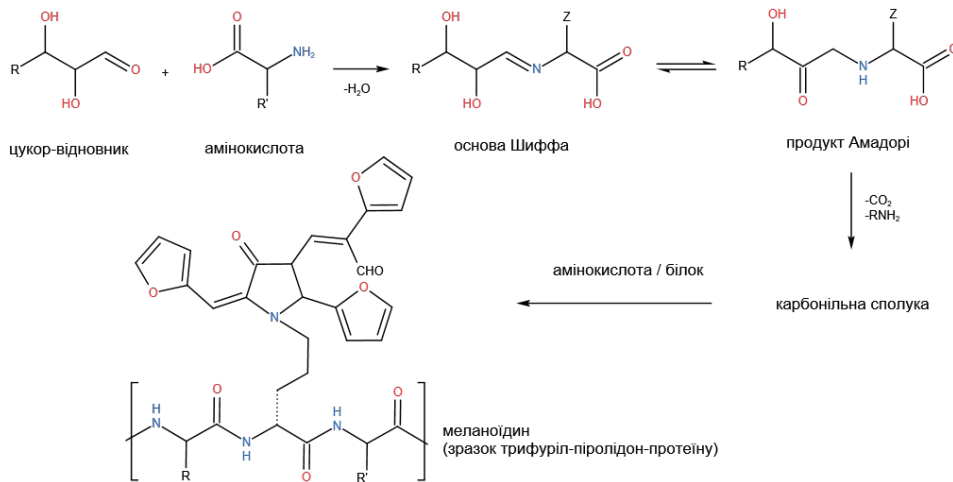


Рис. 7. Схема реакції Маяра (адаптовано за Wang et al., 2011)

де основним матеріалом є наземна рослинність, багата на поліфеноли і бідна на білки, які і так досить швидко надходять у харчовий цикл. З іншого боку, припускають, що цей тип конденсації може бути поширеним у морському середовищі, оскільки ОР морської біоти, зазвичай, має більший вміст білка, ніж наземні рослини (Vandenbroucke et al., 1985).

Окисна конденсація фенолів. Як уже зазначалося, фенольні сполуки займають чільне місце в структурі наземної рослинності, а самі феноли мають досить високу реакційну здатність. Ці факти дають змогу припустити декілька механізмів конденсації гумінових сполук за участі фенолів, точніше продуктів їхнього зворотного окиснення – хінонів (Кононова, 1963). Один з таких механізмів – окисна конденсація фенолів, схематично показаний на рис. 8.

Конденсація продуктів окислення різних фенолів моделювалася в лабораторних умовах з використанням різних окиснювачів, ферментів (до прикладу H_2O_2 і пероксидази), мінеральних сполук як каталізаторів тощо (Jokic et al., 2004; Martin & Haider, 1971).

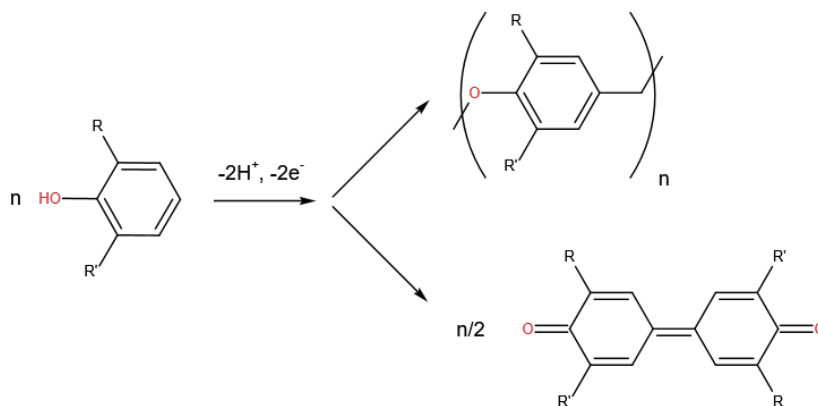


Рис. 8. Механізми окисної конденсації фенолів без присутності азотовмісних сполук

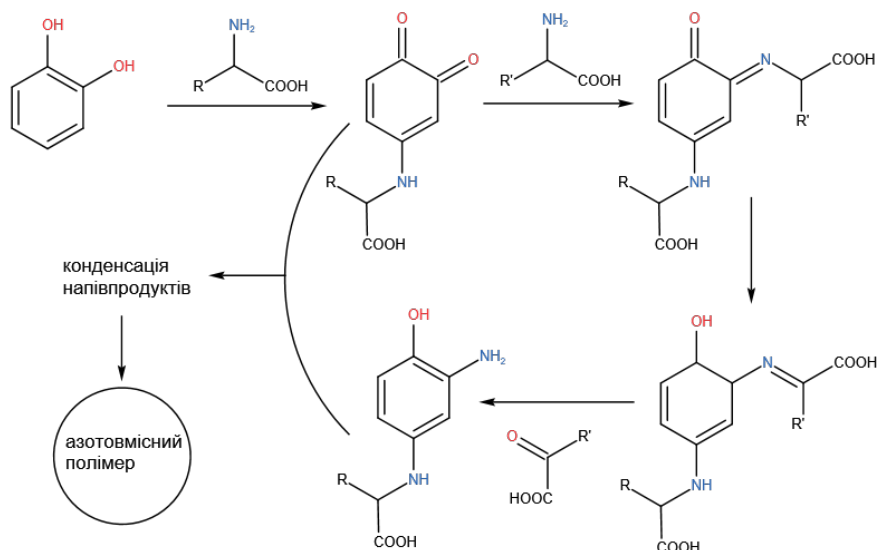


Рис. 9. Окисна конденсація фенолів з амінокислотою (адаптовано за Stevenson, 1994)

Азотовмісні сполуки можуть легко включатися в окисну конденсацію фенолів. Позаяк гумінові речовини містять у структурі органічний азот, який є переважно в білках, слід припустити механізм реакції, показаний на рис. 9. Крім амінокислот, у конденсацію з фенолами/хінонами можуть вступати аміноцукри з клітинних стінок бактерій (Martin & Haider, 1971).

Отже, цей механізм конденсації за участі фенолів міг впливати на утворення гумінових речовин як у ґрунтах, так і в осадових породах. Імовірно, що окисна конденсація фенолів та реакція Маяра пов'язані в єдиний процес абіотичної гуміфікації, який каталізується неорганічним матриксом осаду (Jokic et al., 2004).

Окисне зшивання поліненасичених жирних кислот. Довголанцюгові структури насиченого характеру є звичайним явищем та неодмінним компонентом гумінових речовин (переважно фульвових кислот), виявлених у різних умовах, особливо в морській воді. З іншого боку, у середовищі океану, очевидно, замало компонентів, здатних вступити в конденсацію за вищезгаданими механізмами – реакцією Маяра та окисною конденсацією фенолів.

Пошуки можливого джерела довголанцюгових насичених структур для аквальних морських середовищ привели до виявлення механізму, що дає змогу утворювати подібні структури внутрішньомолекулярними перетвореннями тригліцеридів.

Цю реакцію запропонував Харві (Harvey et al., 1983): за його схемою початковим прекурсором гумінових морських речовин є тригліцерид з поліненасиченими жирними кислотами. Реакція розпочнеться шляхом автоокислення, яке потенціюється квантом сонячного світла, унаслідок чого відбувається розрив естерних зв'язків та окислення жирних кислот, насамперед по подвійних зв'язках. Продукти окислення зшиваються по залишкових подвійних зв'язках та через активні киснево-вмісні групи: карбонільні, карбоксильні та спиртові, що показано на рис. 10.

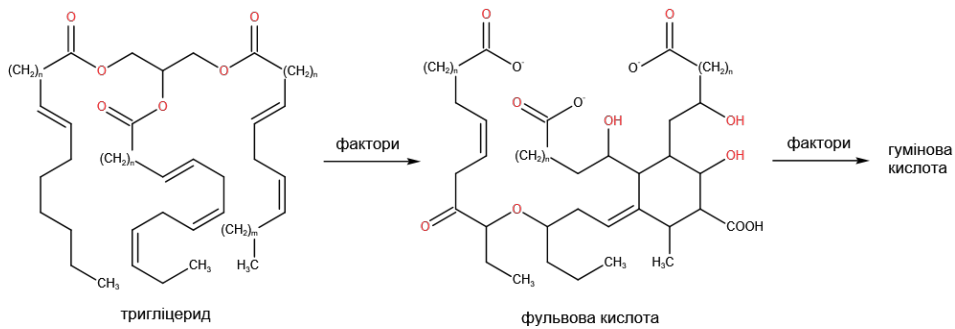


Рис. 10. Схема утворення гумінових продуктів окисним зшиванням поліненасичених жирних кислот (адаптовано за Harvey & Boran, 1985)

Цей механізм утворення гумінових сполук було продемонстровано в лабораторних умовах (Harvey & Boran, 1985), коли тригліцериди з різними ненасиченими кислотами опромінювалися в підготованій морській воді. Автори отримали штучні фульвові кислоти, проте залишилися питання щодо ідентичності між природними та штучними фульвовими кислотами, позаяк спостерігалися деякі невідповідності в елементному аналізі, включені в структуру азотовмісних груп та розподілу ізотопу вуглецю ^{13}C .

Етерифікація жирних кислот фенолами. Подібно до морського середовища, гуміни, утворені в наземних умовах характеризуються достатньо високим вмістом довголанцюгових алканових структур, що було засвідчено вивченням їхньої структури із застосуванням ЯМР по ізотопу ^{13}C (Hatcher et al., 1985). Реакція Маяра та окисна конденсація фенолів не можуть пояснити це явище, а окисне зшивання поліненасичених жирних кислот є явищем, характерним скоріше для морського середовища.

Для пояснення наявності парафінових структур в наземних гумінах була запропонована модель, що включає конденсацію жирних кислот різного походження з вільними фенолами або поліфенолами, характерними для наземної рослинності (Schnitzer, 1978). Загальна структура сполук, утворених унаслідок такої конденсації, вказує на їхню здатність до подальшого нарощування структури шляхом приєднання нових елементарних ланок, які показано на рис. 11.

Омилення гумінової та фульвокислот продукує велику кількість як жирних кислот, так і фенолів. Молярне співвідношення фенолів та жирних кислот,

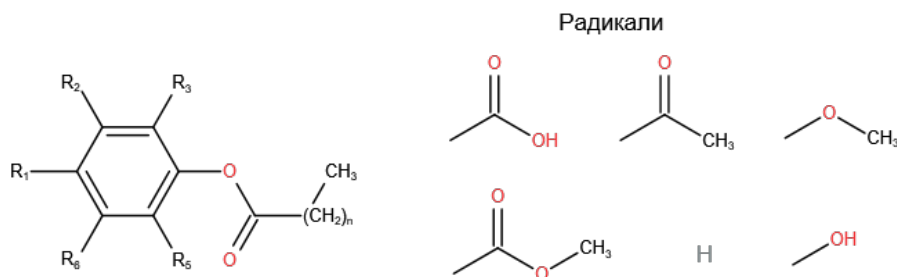


Рис. 11. Схема утворення гумінових продуктів окисним зшиванням поліненасичених жирних кислот (адаптовано за Schnitzer, 1978)

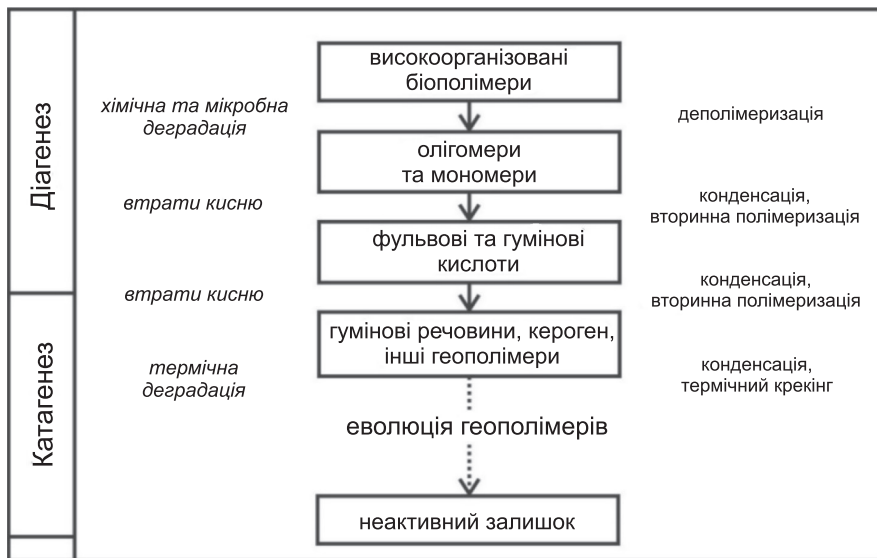


Рис. 12. Класична схема трансформації первинного матеріалу з утворенням геополімерів, адаптовано з (Vandenbroucke & Largeau, 2007)

яке спостерігається для різних гумінових кислот, становить 0,76 та свідчить, що складні ефірні зв'язки є основними ковалентними зв'язками, відповідальними за включення парафінової структури в наземні гумінові речовини (Schnitzer, 1978).

Висновки. Таким чином, класичні уявлення про механізми перетворень біополімерів в постседиментаційний період можна уявити за схемою на рис. 12.

Поширена думка про збереження ОР в осадових породах базувалася на уявленнях про деградацію біополімерів з подальшою випадковою поліконденсацією за вищеописаними механізмами. Унаслідок цього утворюються нові полімери, що не входять у цикл біодеградації, як показано на рис. 12 – первинні біополімери деградують; невелика частина продуктів деградації вступає в реакції поліконденсації і виводиться з деградаційного циклу з послідовним утворенням спочатку водорозчинних, а потім нерозчинних сполук. У цій схемі існує прямий зв'язок між фульвокислотами, потім гуміновими кислотами і, нарешті, гуміном та керогеном (Тиссо & Вельте, 1981; van Krevelen, 1961).

Класичний механізм добре пояснює відоме зменшення концентрації фульвокислот, а надалі – і гумінових кислот щодо гуміну зі збільшенням глибини в морських відкладах (Нус & Durand, 1977). Проте є проблематичні моменти: реакції конденсації, як це підтверджено дослідниками (Vandenbroucke et al., 1985), проходять в умовах седиментації та раннього діагенезу, але їхні швидкості невеликі. Крім того, необхідні для реакцій прекурсори, утворені внаслідок біологічної деградації, містяться в дуже малих концентраціях.

Тому поліконденсація не розглядається нами як єдиний шлях утворення викопної ОР, як первинної стадії її еволюції. Ще Б. Тиссо і Д. Вельте писали, що певна частина ОР, насамперед ліпіди, ніколи не проходила стадію фульвових чи гумінових кислот. Ми вважаємо, що частина первинного матеріалу

одразу складалася з речовин низької реакційної здатності, таких як хітин або спорополенін (Durand, 1980). Піролізна газова хроматографія показує, що парафінові структури в значних кількостях трапляються в гумінах та гумінових кислотах і не спостерігаються в фульвокислотах (Vandenbroucke et al., 1985), що підтверджує це припущення.

Таким чином, ми доходимо висновку, що кероген містить два компоненти – первинний, який без жодних суттєвих змін в діа/катагенетичних процесах надходить у його структуру, та вторинний, який є наслідком низки складних багатоспрямованих реакцій. Ми припускаємо, що найбільшу кількість довголанцюгових парафінових структур містить саме первинний компонент, а їхнім джерелом, найімовірніше, є жирні кислоти гліцеридів.

- Вассоевич, Н. Б. (1986). *Избранные труды: Геохимия органического вещества и происхождение нефти*. Москва: Наука.
- Кононова, М. М. (1963). *Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения*. Москва: Издательство АН СССР.
- Конторович, А. Э. (2004). *Очерки теории нефтидогенеза*. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР.
- Романкевич, Е. А. (1977). *Геохимия органического вещества в океане*. Москва: Наука.
- Тиссо, Б., & Вельте, Д. (1981). *Образование и распространение нефти*. Москва: Мир.
- Хант, Д. (1982). *Геохимия и геология нефти и газа*. Москва: Мир.
- Chen, Z., Wu, J., Ma, Y., Wang, P., Gu, Z., & Yang, R. (2018). Biosynthesis, metabolic regulation and bioactivity of phenolic acids in plant food materials. *Shipin Kexue/ Food Science*, 39(7), 321–328.
- Durand, B. (1980). Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In B. Durand (Ed.), *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks* (pp. 13–34). Paris: Editions Technip.
- Harvey, G. R., & Boran, D. A. (1985). Geochemistry of humic substances in seawater. In D. M. McKnight, G. R. Aiken, R. L. Wershaw, P. MacCarthy (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization* (pp. 233–247). New York, Chichester: Wiley & Sons.
- Harvey, G. R., Boran, D. A., Chesal, L. A., & Tokar, J. M. (1983). The structure of marine fulvic and humic acids. *Marine Chemistry*, 12(2–3), 119–132. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(83\)90075-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(83)90075-0)
- Hatcher, P. G., Breger, I. A., Maciel, G. E., Szeverenyi, N. M. (1985). Geochemistry of humin. In D. M. McKnight, G. R. Aiken, R. L. Wershaw, P. MacCarthy (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization* (pp. 275–302). New York, Chichester: Wiley & Sons.
- Huc, A. Y., & Durand, B. M. (1977). Occurrence and significance of humic acids in ancient sediments. *Fuel*, 56(1), 73–80. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(77\)90046-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(77)90046-1)
- Jokic, A., Wang, M. C., Liu, C., Frenkel, A. I., & Huang, P. M. (2004). Integration of the polyphenol and Maillard reactions into a unified abiotic pathway for humification in nature: the role of δ -MnO₂. *Organic Geochemistry*, 35(6), 747–762. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.01.021>
- van Krevelen, D. W. (1961). *Coal: typology, chemistry, physics, constitution*. Elsevier Publishing Company.
- Liu, Q., Luo, L., & Zheng, L. (2018). Lignins: Biosynthesis and Biological Functions in Plants. *International journal of molecular sciences*, 19(2), 335. <https://doi.org/10.3390/ijms19020335>
- Maillard, L.C. (1912). Action des acides aminés sur les sucres: formation des mélanoidines par voie méthodique. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 154, 66–68.
- Martin, J. P., & Haider, K. (1971). Microbial activity in relation to soil humus formation. *Soil Science*, 111(1), 54–63. <https://doi.org/10.1097/00010694-197101000-00007>
- Schnitzer, M. (1978). Humic substances: chemistry and reactions. In M. Schnitzer & S. U. Khan (Eds.), *Developments in Soil Science: Vol. 8. Soil Organic Matter* (pp. 1–64). Amsterdam: Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70016-3](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70016-3)

- Stevenson, F. J. (1994). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons.
- Vandenbroucke, M. (2003). Kerogen: from types to models of chemical structure. *Oil & gas science and technology*, 58(2), 243–269. <https://doi.org/10.2516/ogst:2003016>
- Vandenbroucke, M., & Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38(5), 719–833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>
- Vandenbroucke, M., Pelet, R., & Debyser, Y. (1985). Geochemistry of humic substances in marine sediments. In D. M. McKnight, G. R. Aiken, R. L. Wershaw, P. MacCarthy (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization* (pp. 249–273). New York, Chichester: Wiley & Sons.
- Wang, H. Y., Qian, H., & Yao, W. R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food chemistry*, 128(3), 573–584. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.075>

Стаття надійшла:
12.04.2023 р.

Yurii KHOKHA, Myroslava YAKOVENKO, Oksana SENIV

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,
e-mail: khoha_yury@ukr.net; myroslavakoshil@ukr.net

**CHEMICAL COMPOSITION OF THE PRECURSOR COMPOUNDS
AND MECHANISMS OF HUMIC SUBSTANCES FORMATION
AT THE POST-SEDIMENTATION STAGE
OF THE ORGANIC COMPOUNDS EVOLUTION**

The publication is a review that presents in a concise form information about the chemical composition of living matter components and the mechanisms of their transformations, the result of which is the geopolymers formation. Among geopolymers, humic substances, including humic and fulvic acids, attract our attention. The relevance of this review lies in the importance of understanding multidirectional reactions, the result of which is the secondary polymerization of organic matter chemically active components that have passed the biodegradation barrier at the stage of sedimentation and diagenetic transformations. Humic substances, in their turn, are precursors of kerogen, therefore, an understanding of reaction mechanisms and their products provides complete information about the conditions of various types of kerogen formation, which are characterized by different ability to produce oil and gas. We paid special attention to polyphenols, which have high chemical activity and the ability to react with increasing molecular weight. In addition to the traditional Maillard reaction, among the condensation mechanisms we considered oxidative crosslinking of phenols, oxidative condensation of polyunsaturated fatty acids, and esterification of fatty acids with phenols. For each mechanism, the conditions for its implementation and probable contribution to the formation of humic substances are briefly considered. Analysis of probable mechanisms of formation of humic substances showed that condensation reactions can occur under geochemical conditions of sedimentation and early diagenesis. At the same time, their speeds are low, and the precursors necessary for the reactions, formed as a result of biological degradation, are contained in very small concentrations. We conclude that kerogen contains two components – primary, which enters its structure without any significant changes, and secondary, which is the result of a series of complex multidirectional reactions.

Keywords: organic geochemistry, polycondensation, humic substances, depolymerization, kerogen evolution.