

УДК 546.26

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА «ГУМУСОВОГО» И «САПРОПЕЛЕВОГО» ТИПОВ В МОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ

КОДИНА Л. А., ГАЛИМОВ Э. М.

Рассмотрены пути преобразования органического вещества в диагенезе, приводящие к формированию в морских осадочных бассейнах двух типов рассеянного органического вещества, существенно различающихся по молекулярной структуре и изотопному составу углерода.

Первый путь, в результате которого формируется вещество «гумусового» типа, обогащенное ^{13}C до величин $\delta^{13}\text{C} > -25\text{‰}$, реализуется в тех бассейнах, где продуцентами органического вещества являются водоросли, обладающие минерализованными клеточными оболочками. Типичны в этом отношении диатомовые водоросли, господствующие в современных морях и океанах. Основными исходными соединениями для синтеза керогена является та часть углеводно-белкового комплекса, которая сохраняется от микробиологической деструкции под защитой минеральных компонентов оболочек. Основной механизм стабилизации биоконпонентов — гумификация по меланоидиновому типу.

Второй путь диагенетических превращений затрагивает преимущественно липидные компоненты биомассы одноклеточных зеленых или синезеленых водорослей, поскольку белки и углеводы, не защищенные в данном случае минеральными компонентами, быстро потребляются микроорганизмами и исключаются из круговорота. Основным механизмом преобразования — полимеризация алифатических структур с образованием керогена «сапропелевого» типа, обогащенного ^{12}C до величин $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} = -31 \div -35\text{‰}$. Рассмотрены изотопные эффекты, сопровождающие химические и микробиологические превращения биоконпонентов.

В рамках предложенной модели диагенеза обсуждаются также особенности изотопного состава органического углерода древнейших осадочных пород Земли.

Изотопный состав углерода органического вещества осадочных пород определяется как соотношением изотопов в исходной биомассе, захороняющейся в осадке, так и теми изотопными эффектами, которые сопровождают ее последующие превращения под воздействием биохимических и физико-химических факторов геологической среды. Основные, подчас коренные изменения химической природы, а следовательно и изотопного состава органического вещества, происходят на ранней стадии его геологической истории — на стадии диагенеза, когда наиболее мощно проявляется важнейший фактор химической трансформации органического вещества — ферментативная активность микроорганизмов. И если за последние годы достигнуты значительные успехи в понимании закономерностей биологического фракционирования изотопов и роли различных факторов среды в формировании изотопного состава углерода биомассы, то изотопные эффекты диагенеза изучены и поняты еще далеко недостаточно. Это связано прежде всего с тем, что недостаточно выяснены сами механизмы микробиологической деструкции, а также факторы, определяющие направленность процессов разложения органического вещества на стадиях седиментогенеза и раннего диагенеза.

В настоящей статье рассмотрены основные пути преобразования биомассы планктона в диагенезе и сопровождающие их изотопные эффекты. В этой связи представлены две группы фактов. Первая охватывает данные по изотопному составу планктоногенного органического вещества в морских бассейнах седиментации. Наряду с изотопно-тяжелым органическим веществом в отложениях современных морей и океанов известны многочисленные примеры существенного обогащения морского

органического вещества легким изотопом. Вторая группа данных касается заметного обогащения легким изотопом органического углерода древнейших осадочных пород Земли.

При анализе распределения изотопов в органическом веществе морских отложений мы обращаем особое внимание на один факт, не принимавшийся ранее в расчет, а именно на факт наличия или отсутствия минерализованных скелетных образований у одноклеточных организмов планктона. Между тем рассмотрение процессов диагенеза с учетом данного фактора выявляет в ряде случаев его решающую роль и позволяет подойти к пониманию узловых моментов органической геохимии изотопов углерода [1, 2].

ДВА ТИПА МОРСКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

1. ИЗОТОПНО-ТЯЖЕЛОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО «ГУМУСОВОГО» ТИПА

Различие в изотопном составе углерода биомассы морской и наземной растительности, а именно обогащенность наземных растений легким изотопом ^{12}C (по сравнению с морскими), известно со времени ранних работ Викмана, Крейга. На этом различии, сохраняющемся в ископаемом органическом веществе, основано использование изотопного состава $\text{C}_{\text{орг}}$ в качестве показателя морского или континентального генезиса нефтей, а также в качестве критерия при оценке возможного терригенного

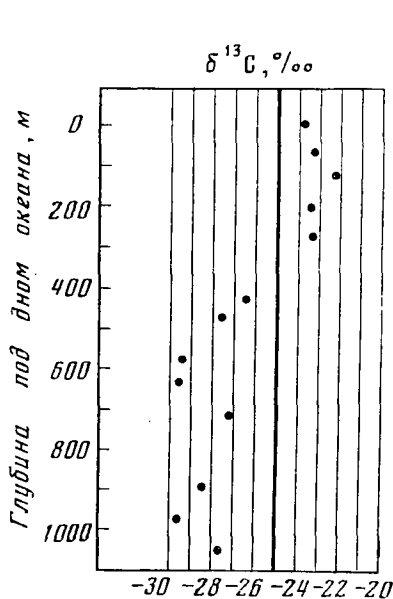


Рис. 1. Изотопный состав органического углерода по разрезу скв. 415, рейс 50 б/с «Гломар Челленджер»

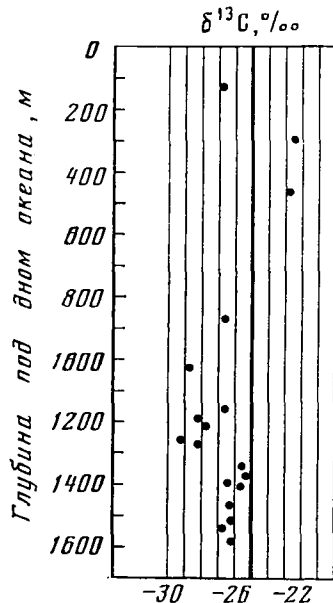


Рис. 2. Изотопный состав органического углерода по разрезу скв. 416А, рейс 50 б/с «Гломар Челленджер»

вклада в морские отложения [3—7]. На рис. 1 и 2 приведены данные по изотопному составу органического углерода в осадочной толще мезозоя — кайнозоя в пределах Марокканской впадины Атлантического океана, которая была вскрыта двумя глубокими скважинами (415 и 416) в 50-м рейсе бурового судна «Гломар Челленджер» [1, 8, 9]. Выявленная по изотопному составу $\text{C}_{\text{орг}}$ вертикальная зональность подкреплялась данными литологического изучения пород, петрографического и химического исследования органического вещества. Величина $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ является граничной: значения $^{13}\text{C}_{\text{орг}} < -25\text{‰}$ присущи отложениям с заметным терригенным вкладом, тогда как в зонах, где отлага-

лось преимущественно планктоногенное органическое вещество, отмечены значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ в пределах $-20 \div -25\text{‰}$.

Характерные особенности изотопно-тяжелого планктоногенного органического вещества были выявлены при исследовании осадочного бассейна Калифорнийского залива Тихого океана [10]. Основным продуцентом органического вещества в палеогеновых отложениях данного бассейна являются диатомовые водоросли, массовое цветение которых в периоды сезонных апвеллингов послужило причиной высокого (до 3%) содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадках. Как следует из рис. 3, органическое вещество по всему бассейну имеет удивительно монотонный изотопный состав; значения $\delta^{13}\text{C}$ керогена лежат в пределах $-20,46 \div -23,35\text{‰}$. Гуминовые кислоты несколько тяжелее ($\delta^{13}\text{C}_{\text{г/к}} -19,6 \div -19,9\text{‰}$) [11], битумоид же по всем изученным разрезам устойчиво легче керогена на $2-2,5\text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{бит}} -22,91 \div -25,29\text{‰}$).

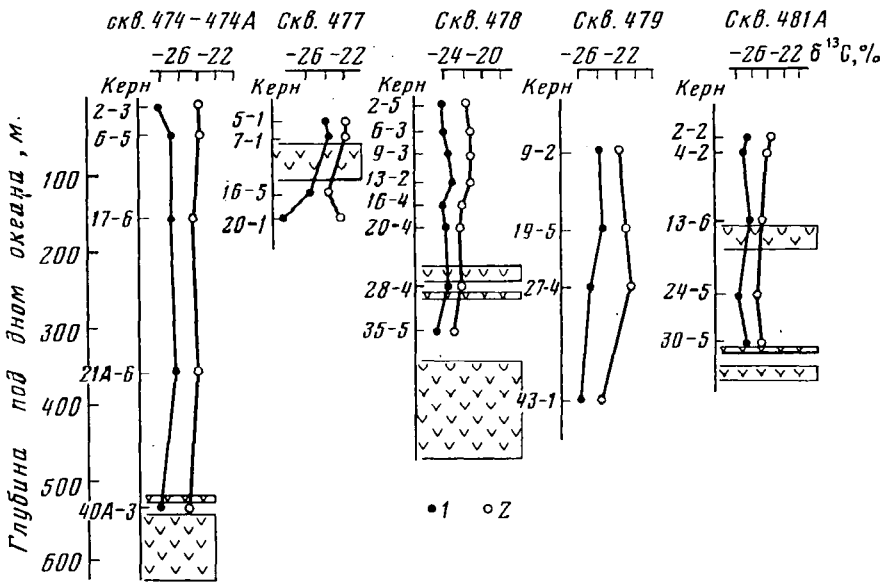


Рис. 3. Изотопный состав углерода органического вещества (керогена) (2) и битумоида (1) по разрезам скважин, пробуренных в Калифорнийском заливе Тихого океана (рейс 64 б/с «Гломар Челленджер»)

Принципиальное значение для понимания процессов диагенеза планктоногенного вещества описанного типа имеют следующие особенности: 1) обогащенность керогена легким изотопом относительно гуминовых кислот и исходной биомассы планктона; 2) обогащенность керогена ^{12}C является умеренной и не превышает $2-4\text{‰}$. В целом же кероген океанических отложений описанного типа обогащен тяжелым изотопом ($\delta^{13}\text{C} > -25\text{‰}$) по сравнению с органическим веществом наземного происхождения ($\delta^{13}\text{C} < -25\text{‰}$); 3) битумоиды систематически изотопно легче керогена — на $2-3\text{‰}$.

Изотопно-тяжелое органическое вещество широко распространено в океанических осадках, представленных диатомовыми или фораминиферными илами с многочисленными скелетными остатками планктонных организмов. Исследования, выполненные по проекту Глубоководного бурения, показали, что во всей мезозойско-кайнозойской осадочной толще современных океанов содержится преимущественно изотопно-тяжелое органическое вещество, за исключением тех случаев, когда существенен терригенный вклад и сказывается влияние высокой температуры воды на изотопный состав исходной биомассы планктона [1]. В области срединно-океанического хребта Тихого океана $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} -19,3\text{‰}$ [5].

2. ИЗОТОПНО-ЛЕГКОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО «САПРОПЕЛЕВОГО» ТИПА

С другой стороны, многочисленные данные, полученные к настоящему времени, свидетельствуют о том, что в целом ряде случаев органическое вещество, отлагавшееся в типично морских бассейнах седиментации, содержит необычайно легкий углерод.

На этот факт обратили внимание еще в 1960 г. Крейчи-Граф и Викман [12], а в 1965 г.— Вельте [13], анализируя изотопные данные Крейга, Сильвермена и Викмана для таких типично морских сапропелевых образований, как тасманит, горючий сланец кукерсит, шведские и норвежские квасцовые сланцы. Несомненно планктоногенное органическое вещество этих каустобиолитов обогащено легким изотопом до величин $\delta^{13}\text{C} = -28,7$; $-30,2 \div -30,7$; $-27,6$ и $-31,9\%$ соответственно. Многочисленные публикации последних лет [14—18] свидетельствуют о широком распространении в осадочных породах изотопно-легкого морского органического вещества. Причем в случае нахождения в пределах одного осадочного бассейна морских и континентальных разностей органического вещества, степень обогащенности легким изотопом морского вещества всегда выше [18].

Изотопно-легкое морское органическое вещество относится по своей химической природе к сапропелевому типу и присутствует в породах в рассеянном виде, но чаще всего — в концентрированной форме (горючие сланцы с содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ до 60% [19]) или в слабоконцентрированном виде, образуя так называемые доманиковые отложения с содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ 5—10%. Свиты, обогащенные органическим веществом сапропелевого типа, обычно приурочены к разрезам озерных или морских мелководных или умеренно глубоководных бассейнов с высокой биопродуктивностью и известны на всех континентах на разных стратиграфических уровнях, начиная с архея [20].

Нефти, генетически связанные с органическим веществом описанного типа, также обогащены легким изотопом. Это относится к большинству изученных нефтей Западной и Восточной Сибири [14—16, 21, 22], имеющих морское происхождение. Аналогичная картина изотопного распределения отмечена для нефтей Западного Техаса [23], где наиболее изотопно-легкие нефти ($\delta^{13}\text{C} = -32,3 \div -32,5\%$) имеют морское происхождение. Такого рода данные приводят некоторых авторов [14, 23] к выводу о необходимости ревизии положения о том, что обогащенность нефтей тяжелым изотопом служит показателем их морского генезиса [5, 7].

В табл. 1 приведены данные по изотопному составу углерода органического вещества и битумоидов для ряда образцов изотопно-легкого планктоногенного органического вещества.

Анализ приведенных данных позволяет выявить некоторые характерные особенности морского органического вещества сапропелевого типа: 1) кероген существенно обогащен легким изотопом ($\delta^{13}\text{C}$ до $-30 \div -35\%$); 2) обогащенность керогена морского сапропелевого вещества легким изотопом значительно выше, чем в случае органического вещества наземного происхождения; 3) битумоид и кероген близки между

Таблица 1

Изотопный состав углерода некоторых горючих сланцев [24]

Местоположение	Характеристика образца	Геологический возраст	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	
			органическое вещество	битумоид
Эстонская ССР, озеро Лахалере	Сапропелевый ил, донные отложения	Четвертичный	-32,09	-36,22
США, Колорадо, Грин-Ривер	Горючий сланец	Эоцен	-29,81	-30,42
Белорусская ССР, Припятское месторождение	Сланец	Девон	-29,31	-29,15
Эстонская ССР, месторождение Кивийли	Горючий сланец кукерсит	Ордовик	-31,97	-31,27

собой по изотопному составу углерода; отсутствует систематическая обогащенность битумоида легким изотопом, отмечаемая для изотопно-тяжелого морского органического вещества.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДРЕВНЕЙШИХ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИИ ЗЕМЛИ

Обогащенность легким изотопом — один из характерных признаков органического углерода древних, в том числе докембрийских, осадочных образований. Начиная с сообщения Хоеринга [25], появилось много публикаций [26—33], в которых для большинства докембрийских пород приводятся значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ $-25 \div -35\text{‰}$. По данным (32), изотопный состав графитов и других восстановленных форм С для 65% исследованных докембрийских образцов соответствует интервалу значений $\delta^{13}\text{C}$ от -20 до -30‰ , что характерно и для фанерозоя, остальные 35% существенно (до 10‰) обеднены тяжелым изотопом, и значения $\delta^{13}\text{C}$ находятся в интервале $-30 \div -40\text{‰}$.

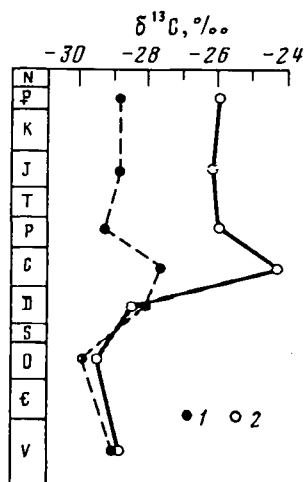


Рис. 4. Изотопный состав углерода битумоида (1) и керогена (2) в отложениях Русской платформы [34]

Этому факту искали объяснения в специфике процессов биологического фракционирования изотопов и специфике химического состава биомассы организмов — прокариотов докембрия: более высокой, чем в фанерозое, концентрации CO_2 и более низких значениях pH в древних морях, а также в особенностях процессов диагенетических преобразований, приводящих к избирательному сохранению в осадках изотопно-легких липидных компонентов биомассы. Однако ни один из вариантов этих объяснений нельзя признать универсальным и логически завершенным.

Исследование изотопного состава углерода керогена и битумоидов по разрезу осадочных отложений Русской платформы [34, 35], начиная с венды, позволило выявить особенности состава органического вещества древнейших отложений. На рис. 4 представлены графически результаты, обобщающие данные для 15 000 образцов пород, исследованных в виде сложно-смешанных (усредненных) проб, объединяющих образцы из различных точек региона. Из рисунка следует, что: 1) в древнейших отложениях нижнего палеозоя, начиная с венды и кончая девоном, органическое вещество обогащено легким изотопом до величины $\delta^{13}\text{C} \approx -30\text{‰}$; 2) в составе органического вещества нижнепалеозойских отложений битумоид и кероген в равной мере обогащены легким изотопом углерода и существенно не различаются между собой по изотопному составу; 3) в верхнем девоне начинается, а в вышележащих отложениях отчетливо проявляется дифференциация изотопного состава битумоида и керогена: кероген становится изотопно-тяжелым ($\delta^{13}\text{C} \approx -26\text{‰}$), битумоид на $2-3\text{‰}$ обогащен легким изотопом относительно керогена.

Отмеченные особенности дают возможность провести сравнение состава и свойств органического вещества древних, в том числе и докембрийских пород, с рассмотренными выше двумя типами органического вещества морского генезиса из более молодых отложений, и проследить формирование изотопного состава ископаемого органического вещества в течение всей геологической истории Земли в рамках единой модели диагенеза.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В ДИАГЕНЕЗЕ

Данные, приведенные выше, свидетельствуют о большом размахе значений $\delta^{13}\text{C}$ для разных форм ископаемого органического вещества морского генезиса, охватывающем диапазон от -20 до -35‰ , а в ряде

случаев: выходящем за этот предел в сторону более отрицательных величин. Средний изотопный состав биомассы планктона соответствует $\delta^{13}\text{C} \approx -17 \div -20\text{‰}$ [36]. Следовательно, исходное вещество данного изотопного состава является источником как изотопно-тяжелого органического вещества осадков, так и значительно обогащенного легким изотопом органического вещества. Исходя из факта межмолекулярной изотопной неоднородности биосистем и учитывая, что наиболее изотопно-легкая фракция биомассы (липиды) имеет у организмов планктона средний изотопный состав, отвечающий величинам $\delta^{13}\text{C} \approx -25 \div -27\text{‰}$, невозможно среди биокомпонентов отыскать соединения, которые могли бы служить аналогами и непосредственными предшественниками ископаемых форм органического вещества, обогащенных легким изотопом до величин $\delta^{13}\text{C} < -35\text{‰}$.

Причины столь значительного обогащения органического вещества легким изотопом следует искать в изотопных эффектах, сопровождающих химические и микробиологические процессы преобразования органических соединений отмершей биомассы планктона в период седиментогенеза и раннего диагенеза.

Потенциально возможны 2 схемы диагенетических превращений биомассы планктона, реализация которых определяется наличием или отсутствием минерализованных скелетных образований у одноклеточных планктонных организмов. Первый путь диагенеза, приводящий к образованию изотопно-тяжелого морского органического вещества, содержащего «гуминовую» основу, реализуется в тех случаях, когда продуцентами биомассы, захороняющейся в осадке, являются планктонные организмы, имеющие минерализованные клеточные покровы. Второй путь осуществляется тогда, когда основная биопродукция создается одноклеточными организмами, оболочка которых строится исключительно из органических веществ; в результате образуется органическое вещество, обогащенное изотопно-легкими компонентами биомассы. Таким образом, наличие или отсутствие минерального защитного скелета у организмов планктона рассматривается в качестве фактора, контролирующего формирование изотопного состава органического вещества на стадии диагенеза.

1. ДИАГЕНЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПО «ГУМУСОВОМУ» ТИПУ И СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ЕГО ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

а) Изотопные эффекты гумификации

Исследованиями последних двух десятилетий установлено, что гумификация — важнейший процесс трансформации и стабилизации органического вещества не только на суше, но и в Мировом океане [37—39]. Обнаружение гуминовых кислот в осадках центральных частей океанов и шельфа Антарктиды, где исключено поступление вещества с континентов, а также прямая корреляция между биомассой планктона и концентрацией гуминовых кислот в донных отложениях океанов, свидетельствует о том, что основным источником гуминовых веществ в осадках океана является отмершая биомасса планктона [37]. Изотопный анализ углерода гуминовых кислот разного происхождения подтвердил это положение [40, 41]. При переходе от фульвокислот к гуминовым и далее к керогену было отмечено последовательное обогащение углерода легким изотопом. На основе этих данных Ниссенбаум и Каплан [41] высказали предположение о том, что фульво- и гуминовые кислоты и кероген представляют собой единый генетический ряд гуминовых веществ разной степени полимеризации. В отличие от гумусовых веществ суши, формирование которых происходит на базе лигниновых структур, образование гуминовых кислот в условиях морской среды представлялось в результате взаимодействия углеводных и белковых фрагментов биомассы планктона по механизму реакции меланоидинообразования. В опытах, проведенных в нашей лаборатории [42], было экспериментально показа-

Изотопный состав углерода продуктов меланоидиновой реакции [42]

Время прогре- вания, ч	Фульвокислоты		Гуминовые кислоты		Кероген	
	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	выход, %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	выход, %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	выход, %
12	-27,00	11,4	-27,47	0,6	—	Сл.
18	-26,68	10,7	-29,19	2,0	—	0,33
30	-26,32	3,6	—	Сл.	-30,70	6,1

Примечание $\delta^{13}\text{C}$ исходного продукта (глюкозамина) $-26,14\%$

но, что в результате взаимодействия карбонилсодержащих группировок с аминсоединениями происходит образование темноокрашенных продуктов, аналогичных природным гуминовым веществам, причем реакция сопровождается изотопными эффектами. Смесь глюкозамина и белкового гидролизата (в отношении 9:1) прогревали в течение 12, 18 и 30 ч на кипящей водяной бане. Темноокрашенные продукты реакции разделяли на 3 аналитических фракции, соответствующие фульвокислотам, гуминовым кислотам и керогену, и определяли изотопный состав их углерода. Результаты опыта приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следуют два важных вывода: 1) все продукты реакции обогащены легким изотопом углерода относительно исходных веществ; 2) степень обогащения легким изотопом возрастает в ряду: фульвокислоты — гуминовые кислоты — кероген.

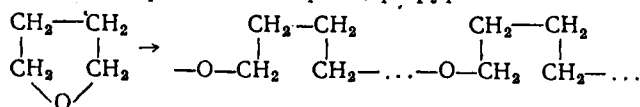
Картина, наблюдаемая в опыте, моделирующем реакцию меланоидинообразования, аналогична распределению изотопов в природных гумусовых веществах разной степени полимеризации. Изотопный эффект обогащения керогена легким изотопом примерно на 4—6‰ относительно исходной биомассы может быть представлен как суммарный изотопный эффект, сопровождающий комплекс реакций гумификации растительных остатков.

На всех этапах превращения органического вещества, начиная с разложения биополимеров, включая реакции полимеризации и частичной деструкции геополимеров, сопровождающиеся элиминированием низкомолекулярных и летучих фрагментов, постоянно проявляется кинетический изотопный эффект. Разрываются преимущественно ^{12}C — ^{12}C -связи и удаляются фрагменты, обогащенные ^{12}C , а полимерное органическое вещество обогащается в результате тяжелым изотопом. Однако более весомым при гумификации оказывается влияние двух других факторов и связанных с ними изотопных эффектов. Такими факторами являются: внутримолекулярная изотопная неоднородность биомолекул и процессы полимеризации, сопровождающие формирование геополимеров. Биологическим соединениям свойственно термодинамически упорядоченное распределение изотопов [36], следствием чего является обогащенность тяжелым изотопом атомов углерода, связанных с гетероатомами, в соответствии с более высокими значениями для них β -факторов.

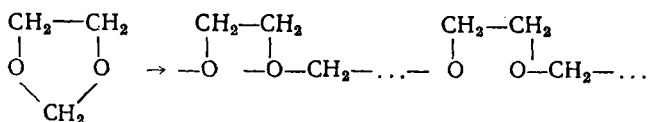
Образование гуминовых кислот в природе происходит в результате реакций гетерополиконденсации. На разных стадиях образования полимера происходит выделение простейших соединений типа CO_2 , NH_3 , HCOOH и др. [43]. В силу большей обогащенности тяжелым изотопом углерода функциональных групп элиминирование любых функциональных групп приводит к обогащению остаточного продукта легким изотопом. Это один из эффективных механизмов обогащения органического вещества легким изотопом.

Второй важный механизм изотопного фракционирования — реакции полимеризации, лежащие в основе формирования керогена. На примере нескольких химических соединений показано, что реакция полимеризации сопровождается изотопным эффектом обогащения полимера легким

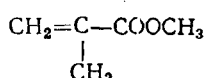
изотопом [35]. Полимеризацию тетрагидрофурана



и 1,3-диоксолана



проводили при нормальном давлении и температуре. Выход полимера 20—25%, степень полимеризации—100—200. В процессе реакции не происходило образования каких-либо побочных продуктов, поэтому различие в изотопном составе исходного мономера и полимера составляет изотопный эффект собственно реакции полимеризации (табл. 3). Величина его в обоих случаях находится в пределах 3—4‰. В случае метилметакрилата



изотопный эффект реакции составил величину порядка 8—9‰ при вовлечении в реакцию до 40% исходного мономера (рис. 5).

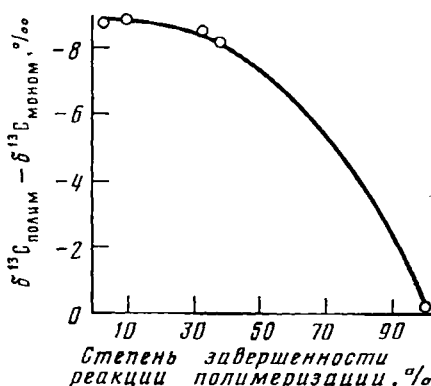
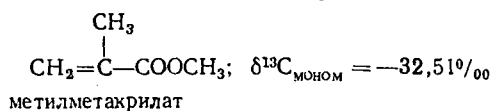
Таблица 3

Изотопный эффект реакций полимеризации, ‰

Реакция	$\delta^{13}\text{C}$		$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{пол.}-\text{мон.}}$
	мономер	полимер	
Полимеризация тетрагидрофурана	-34,15	-37,30	-3,15
Полимеризация 1,3-диоксолана	-28,97	-33,20	-4,23

Описанные выше процессы диагенетических превращений отмершей биомассы планктона и сопровождающие их изотопные эффекты представлены в виде схемы на рис. 6. Образование керогена, обогащенного

Рис. 5. Изотопный эффект реакции полимеризации метилметакрилата



относительно исходной биомассы на 4—6‰ легким изотопом, происходит в результате гумификации продуктов деструкции биополимеров. В рассмотренном случае в процесс реполимеризации вовлекаются наиболее изотопно-тяжелые компоненты биомассы—фрагменты белков и полисахаридов, соответственно этому образуется кероген, обогащенный тяжелым изотопом ($\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} = -22 \div -25\text{‰}$). Битумоид образуется на основе липидных компонентов биомассы и соответственно этому обога-

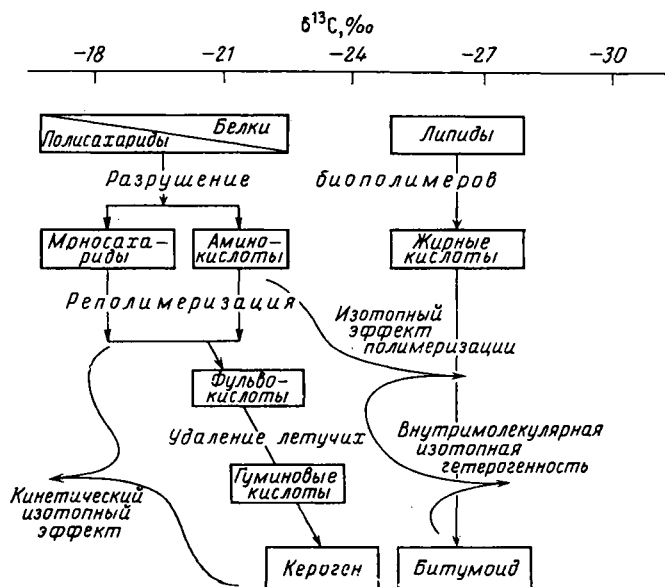


Рис. 6. Схема формирования изотопного состава органического вещества морского генезиса на основе биомассы планктонных водорослей, имеющих минерализованные клеточные стенки

щен легким изотопом относительно керогена. Таким образом создается характерное распределение изотопов в керогене и битумоидах в осадочных отложениях современных океанов и морей, содержащих изотопно-тяжелое органическое вещество.

б) Роль минерализованных скелетов у организмов планктона в реализации гумификации

Ключевым моментом описанного пути диагенетических превращений является меланоидиновая реакция между углеводными и белковыми фрагментами. Следовательно, необходимыми условиями реализации этой схемы является хотя бы частичная сохранность углеводно-белкового комплекса в составе остатков биопродукции, достигающих дна и захороняющихся в осадке. Белки и углеводы, которыми богата биомасса фитопланктона, относятся к числу наиболее реактивных, легко метаболизируемых компонентов органического вещества осадков [37, 44]. В условиях анаэробного диагенеза, который характерен для зон с высокой биопродуктивностью фитопланктона, бактериальному разложению подвергаются все основные группы биоконпонентов, но в ряде случаев относительно высокая доля углеводов в остаточном веществе снижается наиболее значительно [45, 46]. По заключению Е. А. Романкевича [38, с. 80] «...на границе раздела вода — дно распадается основная масса органического вещества и избегает утилизации в основном то органическое вещество, которое находится под защитой минеральных компонентов и в прочном соединении с ними». Важным условием сохранности углеводного и белкового материала в составе остатков биомассы, достигающих дна, является наличие минерализованных клеточных покровов у организмов — продуцентов биомассы.

Основными первичными продуцентами органического вещества в современных морях и океанах являются диатомовые водоросли, на долю которых приходится около 70% продукции Мирового океана [38, 47, 48]. Это организмы с кремниевым скелетом, определяющие накопление подавляющей части кремнезема в осадках океанов. Микроскопические двусторчатые раковинки диатомовых (размеры от 10 до 200 мкм; толщина от 200 до 2500 Å) содержат аморфный кремнезем — опал А [49—51]. Органическая часть клеточных стенок диатомей представлена в основ-

ном полисахаридами, которые образуют матрицу для частиц кремнезема, маскирующих в нативных раковинах структуру органической матрицы [51]. Для диатомовых характерны также внеклеточные слизистые полисахариды, часто сульфатированные [52] или азотсодержащие [53]. На втором месте по значимости среди организмов фитопланктона стоят перидиниевые водоросли, углеводная оболочка которых часто также содержит соли кремнекислоты [53]. Важное место среди скелетных организмов принадлежит представителям зоопланктона — радиоляриям и фораминиферам. Их оболочки, сложенные в основном белками, пропитаны опалом (радиолярии) или кальцитом (фораминиферы). Кремниевые скелеты радиолярий обладают большей устойчивостью, чем у диатомей, и лучше сохраняются в осадках.

Проходя сквозь толщу воды, створки кремнистых раковин в значительной мере растворяются, и дна достигает всего 0,9—8% исходного числа клеток диатомей [48]. Скорость растворения зависит как от толщины и архитектуры скелета (видовой признак), так и от состава и температуры воды. Примечательно, что кремниевые скелеты диатомей значительно лучше сохраняются в зонах высокой биопродуктивности и высоких скоростей осадконакопления, например в зонах отложения диатомовых илов [48, 50].

Защитные свойства кремнезема в отношении полисахаридов проявляются еще на стадии седиментации. На большом числе образцов взвеси и донных осадков из разных частей Тихого океана было показано, что концентрация структурных полисахаридов клеточных стенок диатомей практически не меняется с глубиной. Мало изменяется по глубине и моносахаридный состав водонерастворимого полисахаридного комплекса взвеси [54]. Попадая в осадок, минерализованные скелеты диатомей подвергаются медленному растворению и механической фрагментации. Отмечено, что интенсивное растворение биогенного опала *A* происходит в осадках на глубине 600 м, по достижении температур 35—50° [49]. Следовательно, в зоне раннего диагенеза, как и при седиментогенезе, углеводно-белковый комплекс оболочек диатомей, радиолярий, фораминифер оказывается под защитой минеральных компонентов и выводится таким образом из сферы активной биологической деструкции. Действительно, в отличие от принятого ранее представления о лабильности углеводов, детальные исследования показали, что часть углеводов, в основном структурные водонерастворимые полимеры, прочно связанные с минеральной частью, сохраняются в осадках и переходят в ископаемое состояние. Высокое содержание углеводов обнаружено, например, в диатомовых илах шельфа юго-западной Африки [38]. Сохранность части аминокислот в составе органической матрицы раковин ископаемых радиолярий и фораминифер (геологический возраст — до 18 млн. лет) свидетельствует о протектирующей роли минерального скелета по отношению к белкам [55].

Уцелев на стадии интенсивной микробиологической деструкции, углеводы и белки минерализованных раковин планктона стабилизируются в виде гуминовых кислот и керогена. Органическое вещество морских осадков из зон с высокой продуктивностью диатомового планктона отличается высоким содержанием легкогидролизуемых и щелочерастворимых фракций (гуминовых кислот) [56]. В составе гуминовых кислот, образующихся по типу меланоидинов, содержится много азота и алифатических структур. Характер ароматических структур (нелигнинового типа) также свидетельствует об их планктоногенном происхождении [57, 58]. Углерод гуминовых кислот и керогена из таких осадков наследует изотопно-тяжелый углерод своих биопредшественников.

Особенности распределения изотопов углерода в данном типе морского органического вещества детально рассмотрены выше на примере отложений Калифорнийского залива.

Изотопно-тяжелый кероген диатомовых илов неоднороден по химическому и изотопному составу. Около 20% керогена составляет фракция, в наибольшей степени обогащенная ¹³C. Это фракция, связанная с

силикатной частью осадка и образующаяся на основе тех полисахаридов водорослей, которые заключены в силикатных раковинках скелета. Ниже приводится изотопный состав трех фракций керогена из керна 477-5-1 (рейс 64).

Фракция керогена (метод выделения)	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Свободный кероген (флотация в H_2O —эфир)	—24,84
Фракция, связанная с карбонатами (обработка HCl)	—24,98
Фракция, связанная с силикатами (обработка HF)	—21,53

2. ДИАГЕНЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПО «САПРОПЕЛЕВОМУ» ТИПУ

Иначе протекает диагенез в тех обстановках, где основная биопродукция создается в результате массового цветения водорослей, лишенных минерализованных оболочек (одноклеточные зеленые и синезеленые). Это упоминавшиеся выше обстановки крупных озер и внутриконтинентальных морей, где сформировались отложения типа горючих сланцев Грин-Ривер (США), торбаниты Шотландии, куронгиты Австралии, балхашит оз. Балхаш, отложения доманикового типа, известные на всех континентах и приуроченные к различным геологическим эпохам. Все эти отложения отличаются высоким содержанием изотопно-легкого, обогащенного липидами компонентами органического вещества, имеющего отчетливо выраженную алифатическую структуру (сапропелевый тип) и обладающего вследствие этого хорошими нефтематеринскими свойствами. Обогащенность липидным материалом органического вещества сапропелей создается как следствие микробиологической деструкции биомассы синезеленых водорослей в обстановке анаэробного диагенеза.

Среди разных групп водорослей синезеленые наиболее доступны для микрофлоры [59], их биомасса обогащена белками (до 50%) и углеводами (до 70%) — соединениями, наиболее легко используемыми бактериями, разлагающими органическое вещество. Содержание липидов у синезеленых водорослей может достигать 10% сухой массы.

Решающее влияние на направленность диагенетических превращений компонентов биомассы оказывает отсутствие минеральных компонентов в составе клеточных оболочек у синезеленых водорослей. В силу этого обстоятельства все компоненты биомассы в равной мере доступны разрушительному воздействию мощного ферментативного аппарата аэробной и анаэробной бактериальной микрофлоры водной толщи и осадков. Таким образом снимается тот важный фактор, который определяет «гумусовую» природу органического вещества диатомовых илов — протектирующая роль минерализованных скелетов по отношению к углеводам и белкам, частично сохраняющимся в осадках под защитой кремнистых или известковых прослоев оболочек. В итоге подавляющая масса белков и углеводов утилизируется микрофлорой. Наиболее стойкой к разложению является оболочка, обогащенная липидами. В оболочках *Ancystis nidulans*, например, содержится 23,8% углеводов, 27,6% белка, 36% липидов, 8,9% небелкового азота [53]. Ископаемые остатки оболочек водоросли *Gloeocapsamorpha grisea*, сложенные алифатическими структурами, составляют основу органической массы горючего сланца кукерсита.

Необходимым условием накопления липидов в осадке и образования сапропелей является анаэробная среда в диагенезе [60]. Хотя в анаэробных условиях, как и в аэробных, биodeградации подвергаются все 3 основные группы биоконпонентов — белки, углеводы и липиды, в остаточном веществе доля липидного материала относительно повышена за счет более энергичного потребления углеводов [45]. Показано, что в анаэробных условиях лучше, чем в аэробных, сохраняются жирные кислоты и каротин [61]. Дефицит кислорода, возникающий в осадках вследствие захоронения большой массы отмершего планктона, прерывает активную деятельность бентосной фауны и аэробную стадию разложения органического вещества на раннем этапе, что способствует накоплению липи-

дов. По-видимому, немаловажное значение для преимущественного накопления липидов в анаэробной среде имеет то обстоятельство, что основной механизмом расщепления алифатических цепей — β -окисление жирных кислот — функционирует лишь у микроорганизмов-аэробов [62].

Важным источником липидов в осадках является, кроме того, биомасса микроорганизмов, которая в морских бассейнах приближается к биомассе планктона [37]. Содержание липидов у микроорганизмов колеблется в широких пределах — от 0,2 до 40% сухой массы, но может быть и выше в неблагоприятных условиях, на средах, бедных азотистыми веществами, при затрудненной аэрации [63]. Липиды бактерий очень специфичны, благодаря чему в осадках возможно установить бактериальный вклад по характерным молекулярным маркерам [64, 65]. Величину этого вклада пока что трудно оценить количественно, но в ряде случаев роль бактериального липидного материала признается решающей в формировании нефтей [66] и каустобиолитов [67].

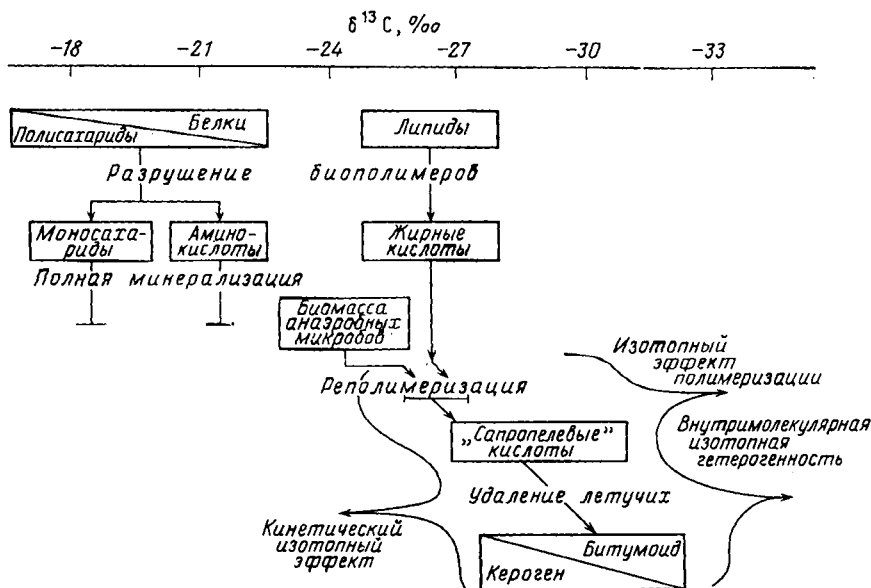


Рис. 7. Схема формирования изотопного состава органического вещества морского генезиса на основе бесскелетных организмов планктона

В итоге существенной переработки остатков биомассы планктонных водорослей, лишенных минерализованных скелетных образований, анаэробной микрофлорой в осадках формируется органическое вещество, обогащенное изотопно-легким липидным материалом. В отличие от «гумусового» органического вещества, в данном случае на липидной основе строится как битумоидный компонент, так и кероген. Еще в 30-х годах Г. Л. Стадников пришел к заключению, что основная масса сапропелитов, к которым он относил горючие сланцы, богхеды, куронгит, балхашит, состоит из продуктов полимеризации непредельных жирных кислот [68]. По данным окисления [69], кероген тасманитов представляет собой полимер, образовавшийся из насыщенных и ненасыщенных липидов, а куронгит — продукт полимеризации боттриококцена — углеводорода, образуемого пресноводной водорослью *Botryococcus braunii* [70]. В опытах *in vitro* было показано [71], что при анаэробном сбраживании жидких жиров микроорганизмами илов происходит полимеризация жирных кислот с образованием продуктов тягучей или твердой консистенции.

Изложенные выше представления о процессе диагенеза по сапропелевому типу и формировании при этом изотопно-легкого органического вещества приведены в виде схемы на рис. 7. Как следует из схемы, изотопные эффекты, сопровождающие химические превращения биокомпонентов в осадках, имеют ту же природу, что и при диагенезе по «гуму-

совому» типу. Однако доминирующее значение в данном случае имеет, очевидно, изотопный эффект полимеризации, поскольку основным содержанием процесса формирования керогена является полимеризация алифатических цепочек. Как было показано выше (рис. 5), величина изотопного эффекта полимеризации может достигать 8—9‰. В отличие от схемы «гумусового» диагенеза основным исходным субстратом при формировании керогена является изотопно-легкий липидный материал, полимеризация которого приводит к дальнейшему обогащению продукта легким изотопом. Как и кероген, битумоид также образуется из липидного биоматериала, наследуя в значительной мере его изотопный состав. Предложенная схема диагенеза объясняет также отсутствие систематических различий по изотопному составу углерода между битумоидами и керогеном в сапропелитах.

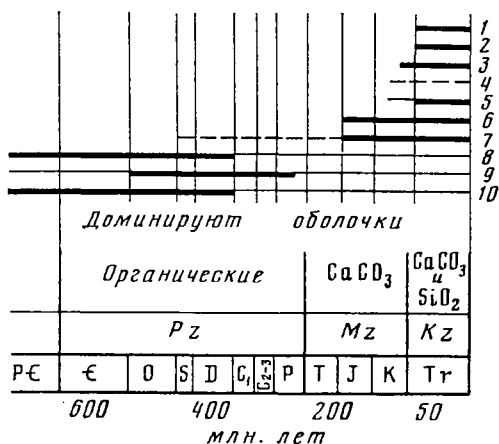


Рис. 8. Диаграмма распространности основных групп ископаемых остатков фитопланктона в истории Земли (по [72])

1 — дискоастеры; 2 — эбридии, 3 — диатомовые, 4 — эвгленовые, 5 — силикофлагелляты, 6 — кокколитофориды, 7 — динофлагелляты, 8 — акритархи, 9 — зеленые водоросли, 10 — синезеленые водоросли

В рамках предложенной модели возможно объяснение особенностей изотопного состава органического углерода (его обогащенность легким изотопом) в древнейших осадочных толщах Земли. Докембрий и палеозой — время господства в океанах организмов планктона, клеточные оболочки которых были сложены исключительно органическими соединениями [72]. Это синезеленые и зеленые водоросли, бактерии. Остатки микрофитопланктона, сохранившие сферическую или эллипсоидную форму, под названием сфероморфиды описаны для многих отложений протерозоя [73, 74]. В позднем девоне — резкий спад биопродуктивности фитопланктона, за которым следует новый подъем в юрском и меловом периоде. Но в отличие от палеозоя, для морей мезозоя характерно появление, а в позднем мезозое и преобладание организмов планктона с известковым и кремнистым скелетами [72]. Это динофлагелляты, кокколитофориды. Первые находки динофлагеллят (перидиниевых) относят к силуру, в пермо-триасе это уже достаточно развитая группа [74, 75]. Главным событием в биологической истории океанов был расцвет диатомовых в меловом периоде и их господство в морях кайнозоя и современных океанах (рис. 8).

ЛИТЕРАТУРА

1. Галимов Э. М., Кодина Л. А. Исследование органического вещества и газов в осадочной толще дна Мирового океана. М.: Наука, 1982. 227 с.
2. Кодина Л. А., Галимов Э. М. В кн.: IX Всес. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. Т. 1. М.: Изд. ГЕОХИ АН СССР, 1982, с. 23.
3. Вышемирский В. С., Доильницын Е. Ф., Крылова В. Н., Перцева А. П. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 5, с. 1206.
4. Трофимук А. А., Вышемирский В. С., Доильницын Е. Ф. Геология и геофизика, 1981, № 6, с. 3.
5. Eckelmann W. R., Broecker W. S., Whillock D. W., Allsup J. R. AAPG Bull., 1962, v. 46, p. 699.
6. Hunt J. M. In: Advances in organic Geochem., 1966. Pergamon Press, 1970, v. 32 p. 27.
7. Silverman S. R., Epstein S. Bull. AAPG, 1958, v. 42, p. 928.

8. Galimov E. M., Kodina L. A., Shirinsky V. G. et al. In: Init. Reports DSDP, 1980, v. 50, p. 575.
9. Kodina L. A., Galimov E. M. In: Adv. in Org. Geochem., 1979, Physics and Chemistry of the Earth, v. 12/Eds. Douglas A. G., Maxwell J. R. Pergamon Press, 1980, p. 393.
10. Galimov E. M., Kodina L. A., Bogacheva M. P., Shirinsky V. G. In: Init. Reports DSDP, 1982, v. 64, p. 2, p. 819.
11. Simoneit R. R. T., Mazurek M. A., Brenner S. et al. Deep-Sea Research, 1979, v. 26A, p. 879.
12. Krejci-Graf K., Wickman F. E. Geochim. et cosmochim. acta, 1960, v. 18, № 3/4, p. 259.
13. Welle D. H. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1965, v. 49, № 12, p. 2246.
14. Богородская Л. И., Гольшев С. И., Конторович А. Э. В кн.: VIII Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М.: Изд. ГЕОХИ АН СССР, 1980, с. 29.
15. Верховская Н. А., Лебедева Л. В. В кн.: Органическая геохимия мезозойских и палеозойских отложений Сибири. Тр. СНИИГГИМС. Новосибирск, 1981, вып. 288, с. 56.
16. Органическая геохимия палеозоя и допалеозоя Сибирской платформы и прогноз нефтегазосности/Под ред. Макарова К. К., Баженовой Т. К. Л.: Недра, 1981, с. 84.
17. Рамазанов С. Р. В кн.: IX Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М.: Изд. ГЕОХИ АН СССР, 1982, с. 190.
18. Maunard J. V. Geology, 1981, v. 9, p. 262.
19. Иен Т. Ф., Чилинарян Дж. В. Горючие сланцы. Л.: Недра, 1980. 261 с.
20. Неручев С. Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л.: Недра, 1982. 208 с.
21. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
22. Нестеров И. И., Гончаров И. В. В кн.: IX Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1982, с. 60.
23. Yeh H.-W., Epstein S. Geochim. et cosmochim. acta, 1981, v. 45, № 5, p. 753.
24. Битюков М. М., Галимов Э. М. В кн.: IX Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М.: Изд. ГЕОХИ АН СССР, 1982, с. 248.
25. Hoering T. C. In: Researches in Geochemistry/Eds. Abelson P. H., Wiley J., 1967, v. 2, p. 87.
26. Barghoorn E. S., Knoll A. H., Dembicki H., Meinschein W. G. Geochim. et cosmochim. acta, 1977, v. 41, p. 425.
27. Eichmann R., Schidowski M. Geochim. et cosmochim. acta, 1975, v. 39, p. 585.
28. Hoefs J., Schidlowski M. Science, 1967, v. 155, № 3766, p. 1096.
29. Jackson T. A., Fritz P., Drimmie R. Chem. Geol., 1978, v. 21, № 3/4, p. 335.
30. McKirdy D. M. Precambrian Res., 1974, v. 1, p. 75.
31. Oehler D. Z., Schopf J. W., Kvenvolden K. Science, 1972, v. 175, № 4027, p. 1246.
32. Schoell M., Wellmer F.-W. Nature, 1981, v. 290, p. 696.
33. Smith J. W., Schopf J. W., Kaplan J. R. Geochim. et cosmochim. acta, 1970, v. 34, № 6, p. 659.
34. Галимов Э. М., Мигдисов А. А., Ронов А. Б. Геохимия, 1975, № 3, с. 323.
35. Galimov E. M. In: Kerogen/Ed. Durand B. Paris: Edition Technip, 1980, p. 271.
36. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1980. 256 с.
37. Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М.: Недра, 1964. 127 с.
38. Романкевич Е. А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 253 с.
39. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Тр. Гос. океанографич. ин-та, вып. 17 (29). Л.: Гидрометеоролог. изд-во, 1950. 290 с.
40. Nissenbaum A. In: Advances in Organic Geochemistry, 1973. Paris: Edition Technip., 1974, p. 39.
41. Nissenbaum A., Kaplan J. R. Limnol. Oceanogr., 1972, v. 47, № 4, p. 570.
42. Дроздова Т. В., Галимов Э. М. В кн.: VII Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М.: изд. ГЕОХИ АН СССР, 1978, с. 102.
43. Дроздова Т. В. Геохимия аминокислот. М.: Наука, 1977. 200 с.
44. Lyons W. B., Gaudette H. E. Organic Geochem., 1979, v. 1, № 3, p. 151.
45. Бикбулатова Е. М., Скопинцев Б. А., Бикбулатов Э. С. В кн.: Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. Тр. Ин-та биологии внутренних вод АН СССР. Л.: Наука, 1979, с. 187.
46. Foree E. C., McCarthy P. L. Environmental Sci. and Technol., 1970, v. 4, p. 842.
47. Лисицын А. П. Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 437 с.
48. Лисицын А. П., Беляев Ю. И., Богданов Ю. А., Богоявленский А. Н. В кн.: Геохимия кремнезема. М.: Наука, 1966, с. 37.
49. Hein J. R., Scholl D. W., Barron J. A. et al., Sedimentology, 1978, v. 25, p. 155.
50. Lewin J. C. Geochim. et cosmochim. acta, 1961, v. 21, p. 182.
51. Reimann B. E. F., Lewin J. C., Volcani B. E. J. Cell. Biol., 1965, v. 24, № 1, p. 39.
52. Percival E., Rahman M. A., Weigel H. Phytochemistry, 1980, v. 19, № 5, p. 809.
53. Барашков Г. К. Сравнительная биохимия водорослей. М.: Пищевая пром-сть, 1972. 335 с.
54. Артемьев В. Е. В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976, с. 20.
55. King K. Carnegie Inst., Ann. Rep. of the Director Geophys. Lab., 1973—1974, Jb. 73, № 1655, p. 596.
56. Конохов А. И., Куприн П. Н., Гершанович Д. Е. и др. В кн.: Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1978, с. 86.

57. Василевская Н. А., Голяшин В. А., Денисенко Н. М., Максимов О. Б. Океанология, 1977, т. 17, № 3, 459.
58. Hatcher P. G., Maciel G. E., Dennis L. W. Organic Geochem., 1981, v. 3, № 1/2, p. 43.
59. Gunnison D., Alexander M. Limnol. Oceanogr., 1975, v. 20, p. 64.
60. Demaison G. J., Moore G. T. Org. Geochem., 1980, v. 2, № 1, p. 9.
61. Cranwell P. A. Freshwater Biology, 1976, v. 6, № 6, p. 481.
62. Готтшалк Г. Метаболизм бактерий. М.: Мир, 1982, с. 134.
63. Рубан Е. Л. Микробные липиды и липазы. М.: Наука, 1977. 215 с.
64. Brassell S. E., Wardroper A. M. K., Thonison I. D. et al. Nature, 1981, v. 290, № 5808, p. 693.
65. Gillan F. T., Johns R. B., Verheyen T. V. et al. In: Advances in organic Geochemistry /Eds. Bjoroy M. et al., 1981, p. 198.
66. Lijmbach G. W. H. 9th World Petroleum Congress. Tokyo, Proc., 1975, v. 2, p. 357.
67. Клесмент И. Р., Побуль Л. Я., Hanna Л. А. Геохимия горючих сланцев. Тез. докл. III Всес. совещания. Таллин, 1982, с. 88.
68. Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1937. 610 с.
69. Simoneit B. R. T., Burlingame A. L. Geochim. et cosmochim. acta, 1973, v. 37, p. 595.
70. Cane R. F., Albion P. R. Geochim. et cosmochim. acta, 1973, v. 37, p. 1543.
71. Родионова К. Ф. В кн.: Памяти академика И. М. Губкина. М.: Изд-во АН СССР, 1951, с. 287.
72. Tarran H. Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecology, 1968, v. 4, p. 187.
73. Тимофеев Б. В. Сфероморфиды протерозоя. Л.: Наука, 1969. 146 с.
74. Downie C. Rev. Palaeobot. Palynology, 1967, v. 1, p. 269.
75. Tasch P. Rev. Palaeobot. Palynology, 1967, v. 1, p. 283.

Институт геохимии и аналитической
химии им. В. И. Вернадского АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
4.VIII.1983

FORMATION OF CARBON ISOTOPE COMPOSITION OF ORGANIC MATTER OF «HUMIC» AND «SAPROPELIC» TYPES IN MARINE SEDIMENTS

KODINA L. A., GALIMOV E. M.

Two ways of organic diagenesis in marine sedimentary basins and associated isotopic effects are considered. First way leading to formation of the «humic» type organic matter enriched in ^{13}C up to $\delta^{13}\text{C}$ -values of $-20\div -25\%$, is realized in the basins where the producers of organic matter are unicellular planktonic organisms with mineralized cell walls. Diatoms predominated in the to-day seas and oceans are typical in this relation. Kerogen in diatomaceous oozes is formed from the carbohydrate-proteinaceous complex which is partially preserved from microbial consumption under the protection of the minerals of the walls. The main mechanism of stabilization of the biocompounds is humification through the meianoidin-type reaction. Second way of diagenetic transformations relates predominantly to the lipid components of biomass of the unicellular green and blue-green algae because in the given case proteins and carbohydrates are not protected by the mineral components and metabolized by microorganisms and removed therefore from the cycle. The main mechanism of the transformation consists in polymerization of the aliphatic structures with the formation of kerogen of «sapropelic» type enriched in ^{12}C up to $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -values of -31 to -35% . Isotopic effects accompanied by chemical and microbiological transformations of biocomponents have been considered. Within the outlines of the proposed model of diagenesis are considered peculiarities of isotopic composition of organic carbon of the most ancient sedimentary rocks of the Earth.