

Российская академия наук
Коми научный центр
Уральское отделение
Институт геологии

ПРОИСХОЖДЕНИЕ БИОСФЕРЫ И КОЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО МИРОВ

Ответственные редакторы:
академик **Н. П. Юшкин**,
д. г.-м. н. **В. И. Ракин**,
к. г.-м. н. **О. В. Ковалева**



Сыктывкар 2007

УДК 573.55:549:550.4:56

Происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007. 202 с.

ISBN 978-5-98491-025-5

Монография посвящена актуальным проблемам: происхождению биосферы и коэволюции минерального и биологического миров в истории Земли. Изложены теоретические и экспериментальные результаты исследований структуры и свойств биоминеральных образований, их синтеза, процессов биогенного минералообразования.

Книга предназначена для широкого круга исследователей естественно-научного профиля.

Рис. 93, табл. 13. Библиогр. 244 назв.

Авторы

*Н. П. Юшкин, А. М. Асхабов, Л. А. Анищенко, Т. М. Безносова,
П. А. Безносов, Д. А. Бушнев, Е. А. Голубев, В. И. Каткова, Д. В. Камашев,
О. В. Ковалева, В. Ю. Лукин, Г. Н. Лысюк, В. П. Лютоев, В. И. Ракин,
Д. Б. Соболев, О. П. Тельнова, В. С. Цыганко, С. Н. Шанина*

Рецензенты

д. г.-м. н. О. Б. Котова, к. г.-м. н. Т. П. Майорова

ВВЕДЕНИЕ

Биосферная концепция геологических истоков биологических систем и их коэволюции вследствие тесных биоминеральных взаимодействий выдвинута в 1875 г. Э. Зюссом в его «Лице Земли» и сформулирована в целостное учение в знаменитой «Биосфере» (1926), совершенствование которого продолжал всю жизнь. Впоследствии выдвигались многочисленные альтернативные концепции, в том числе и широко пропагандировавшиеся, но учение о биосфере остается ведущим идейным направлением познания планетарного и космического феномена жизни.

Биогеология, утверждавшаяся на рубеже XX—XXI вв. на основе биосферной концепции, — это междисциплинарная наука, в которой органически сочетаются синтетические и эвристические компоненты и в которой смыкаются исследовательские интересы не только геологии и биологии, но и физики, химии, математики и других смежных направлений естествознания.

Биологические проблемы разрабатываются практически во всех научных центрах мира, а поток информации о планетарном зарождении и развитии жизни по своей интенсивности и обновлению наиболее впечатляющий в массиве естественнонаучного знания.

Биогеологические исследования занимают одно из ведущих мест в научной деятельности Института геологии Коми научного центра и его предшественников с конца 30-х годов XX века. Начало им, как и в большинстве других центров, исследовательских коллективов, положили весьма эффективные в научном и прикладном, биостратиграфическом отношении работы палеонтологов. Кстати, основатель стационарной академической геологии на европейском северо-востоке профессор А. А. Чернов по своим основным научным интересам был палеонтологом. Палеонтологи внесли существенный вклад в познание палеоэкологии и геологической эволюции региона.

С 90-х годов прошлого столетия в институте стали развиваться исследования в области предбиологических систем и происхождения жизни, основанные на изучении природных объектов, экспериментальном и теоретическом моделировании. Создаются и развиваются новые научные концепции: витаминералогия, углеводородная кристаллизация жизни или минеральный организмобиоз, новые направления биоминералогии. Формируются фундаментальные принципы биогеологии. Результаты исследований, новые гипотезы и концепции, новые идеи широко обсуждаются в печати и на научных встречах.

Для обсуждения геобиологических проблем Институт геологии Коми НЦ УрО РАН организует совещания и конференции различных уровней, регулярно проводит международные минералогические семинары «Минералогия и жизнь». Последний такой семинар с широким участием специалистов разных направлений прошел в мае 2007 года (см. «Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН», 2007 с. 5—7).

На основе авторских материалов, обсуждавшихся на этом семинаре, написана предлагаемая монография.

Работа публикуется в основном за счет грантов РФФИ № 07-05-06032г, № 06-05-64755а, № 05-05-65112, № 05-05-65018, № 06-05-81007, а также при поддержке программ Президиума и ОНЗ РАН: «Происхождение и эволюция биосферы», «Изменение окружающей среды и климата: природные катастрофы» и «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», грантов Президента Российской Федерации НШ-5191.2006.5 и грантов Президента Российской Федерации для поддержки молодых ученых: МК-5226.2006.5, МК-5509.2006.5, МК-951.2007.5, МК-1502.2007.5.

Глава 1

ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

1.1. МИНЕРАЛЬНЫЕ ИСТОКИ ЖИЗНИ И ФОРМИРОВАНИЕ БИОСФЕРЫ

Минералы и абиогенез. Проблема происхождения жизни — центральная проблема естествознания. В работах А. И. Опарина, начиная с 1924 года, сформулирована широко известная коацерватная теория, заложен фундамент почти всех современных представлений о происхождении жизни (рис. 1.1.1). В итоге благодаря ему стал возможен переход в решении этой проблемы из области веры в область знания и даже в область моделирования, что вообще казалось немислимым для событий, происходивших почти 4 млрд лет тому назад (рис. 1.1.2). На новой основе удалось объединить усилия ранее непримиримых школ: креационизма, панспермии, абиогенеза. Международное общество по происхождению жизни, отмечая выдающиеся заслуги А. И. Опарина, утвердило золотую медаль его имени еще при его жизни.

Однако в представлениях об абиогенезе наиболее загадочным и непонятным оставался процесс формирования генетического аппарата, наследственности, природа гена.

В основе большинства современных концепций происхождения жизни лежит идея биостартовой роли минералов, исходящая из представлений о полиморфизме жизни и изоморфизме, изофункционализме минеральных и биологических систем.

Общей фундаментальной чертой мира минералов и биологического мира и их отличительной особенностью от всех других естественных объектов является то, что они оба имеют дискретный характер и представлены относительно

СОВРЕМЕННАЯ ЖИЗНЬ

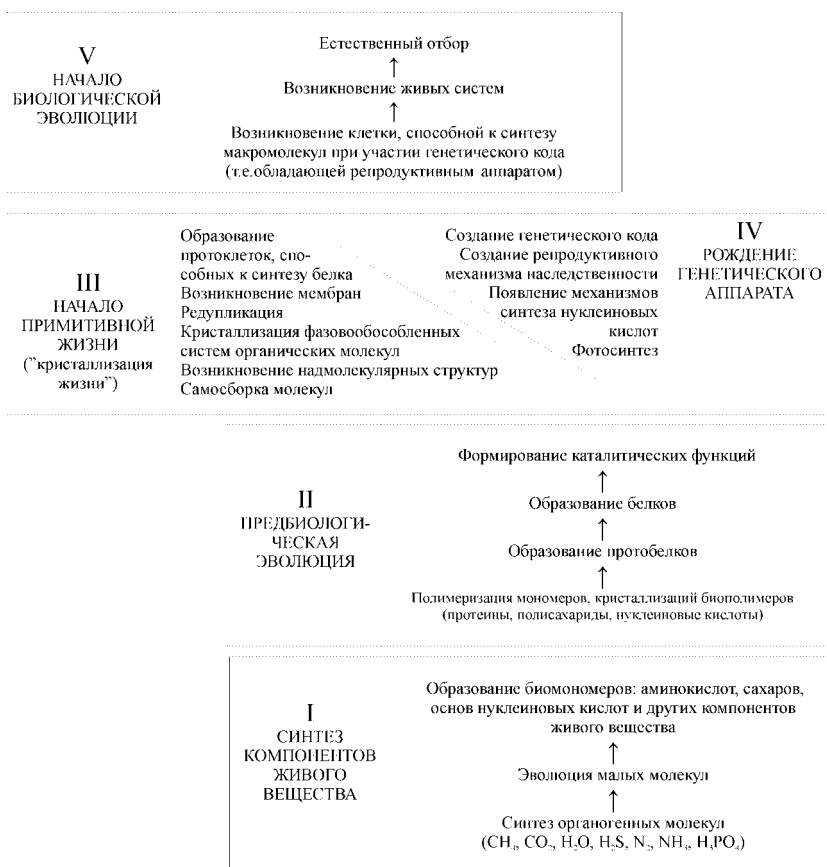


Рис. 1.1.2. Стадии абиогенеза в современных концепциях происхождения жизни

но автономными системами — индивидами, организмами, морфология и функционирование которых определяются в большей степени внутренними структурными факторами, чем внешними. Индивиды минеральные и биологические обладают собственной формой и являются наиболее сложными и совершенными в структурной иерархии материальных систем. Они образуют конституционно и функционально единый ряд и развиваются в соответствии с общими эволюционными законами. Сравнительный анализ минеральных индивидов и биологических организмов раскрывает взаимообусловленность их формы и структуры, минералогическую предопределенность приписываемых только биоорганизмам функций, таких как питание, обмен веществ, рост,

раздражаемость, размножение, матричный механизм развития, ковариантная редупликация, единство фенотипа и генотипа, наследование, обратная связь, информационные процессы и т.п. Минеральный и биологический миры гомологичны.

Непонятен процесс формирования генетического аппарата. Случайный синтез гена путем самосборки молекул невозможен: ген должен иметь своих небιологических предшественников.

В 50-х годах Д. Бернал, восхищенный удивительной гармонией целого ансамбля разносторонних процессов, превращающих обычные химические соединения в живые организмы, раскрытой гипотезой Опарина, дал новый импульс развитию исследований абиогенеза (или, как он называл, биопоэза), поставив вопрос: «Не является ли формирование общих всему живому на Земле черт одним из выражений кристаллизации в самом широком смысле?». Д. Бернал сам и дал на него положительный ответ, сформулировав гипотезу об адсорбционной и каталитической роли минералов в образовании главных компонентов жизни.

Однако, наверное, впервые подобную концепцию отчетливо выразил более века назад А. Н. Карножицкий, 27-летний российский минералог с драматической судьбой (рис. 1.1.3). На заседании Императорского минералогического общества в 1894 году он обратил внимание на взаимосвязь биологического и минерального миров.

Ряд исследователей — А. Дж. Кернс-Смит, Е. Дж. Нисбет, Э. Я. Костоцкий, С. А. Александров, К. Л. Лапидес, М. Е. Раменская и многие другие — рассматривают минералы не только как катализаторы неорганического синтеза биополимеров и



Рис. 1.1.3. А. Н. Карножицкий
(1867—1906)

"Жизнь есть совокупность химических и физических реакций и могла получить зарождение в момент выделения кристаллического слоя из раствора при действии условий, определяющих органическую жизнь, подвижность химического состава и физических свойств, служащих выделению живой силы, соединение неделимых, дифференцировка на части различных функций отправления и видимые нарушения принципа о наименьшей затрате энергии".

*("Новости и биржевая газета",
11 марта 1894 г.)*

своеобразные «воспитатели» белков, но и в качестве информационных матриц, структурно-функциональных предшественников гена и даже в качестве протогена. Как возможные претенденты на эту роль анализировались монтмориллонит, каолинит, слюды, хлориты, пирит, цеолиты, апатит, кальцит, арагонит, полевые шпаты и некоторые другие минералы.

Однако сравнительный анализ функционирования и развития биологических и минеральных систем и анализ функций биоминералов в живых организмах наводят на мысль, что структурное соответствие и комплементарность некоторых минералов и макромолекулярных биосистем не может однозначно свидетельствовать в пользу биостартовой роли ионных кристаллов. Они, скорее, являются критериями отбора минералов, органически совместимых с живыми тканями и способных встраиваться в живые системы, образуя органо-минеральные конструкции. Исследования природных углеводов неорганического происхождения приводят к убеждению, что предбиологические информационные структуры и предшественники гена надо искать не среди ионных минералов, резко отличающихся от биологических структур как по составу, так и по конституции, а среди конденсированных углеводородных молекулярных систем и органических молекулярных кристаллов (рис. 1.1.4),

абиогенный синтез которых осуществляется как в условиях Земли, так и Космоса.



Рис. 1.1.4. Поля составов природных твердых углеводов и некоторых биологических компонентов

Минеральный организмобиоз и концепция углеводородной кристаллизации жизни.

Абиогенез должен быть подготовлен не только на химическом, энергетическом и информационном уровнях, но и обеспечен соответствующей структурной организацией. Истоки жизни мы связываем с минеральными углеводородными индивидами и агрегатами, которые обладают структурными и функциональными элементами протоклетки, протогена, содержат строительные компоненты протооблака и могут рассматриваться как протобиоорганизмы.

В последнее время появляется все больше свидетельств о предбиологической природе РНК и даже ДНК.

Высокоструктурированные твердые углеродистые вещества и углеводородные молекулярные кристаллы (рис. 1.1.5) — наиболее подходящие предбиологические системы как для создания информационного генетического

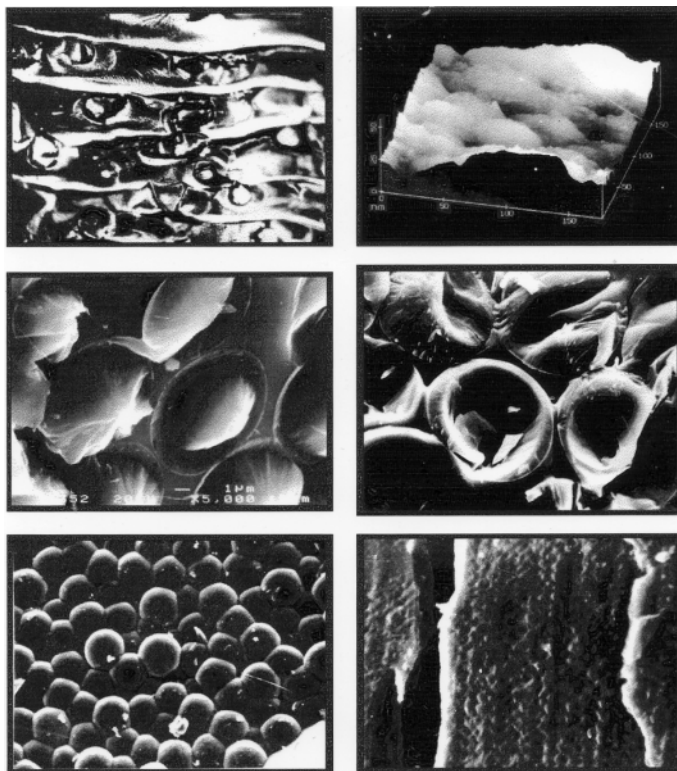


Рис. 1.1.5. Надмолекулярные структуры природных углеводов

аппарата, так и для развития в простейшие живые организмы. Весьма близкими к биологическим организмам являются абиогенные кристаллы фиброкерита (рис. 1.1.6, а), характеризующиеся аналогичным составу белка химическим составом, присутствием всех главных структурных элементов жизни и элементов-катализаторов, наличием белковых аминокислот, включая L-формы других так называемых «биомолекул». На их базе с учетом экспериментальных данных по термо- и радиосинтезу аминокислот мы смоделировали автономную ячейку, в которой происходит функционирование, возможно, сборка РНК (или ДНК) и синтез биомолекул, т.е. минеральный протоорганизм, генетический предшественник жизни (рис. 1.1.6, б).

Как известно, в естествознании существуют два главных концептуальных течения в разработке проблемы абиогенеза, т.е. неорганического происхождения жизни: *генобиоз*, постулирующий первичность молекулярной системы со свойствами первичного генетического кода, и *голобиоз*, или *целлобиоз*,

базирующийся на первичности структур типа клеточных, наделенных способностью к элементарному обмену веществ при участии ферментного механизма. На основе исследования биоморфных углеводородных структур мы считаем наиболее реалистичным минеральный *организмобиоз*, т.е. структурно-функциональное развитие упорядоченных молекулярных углеводородных систем-протоорганизмов в биологические организмы (рис. 1.1.7).

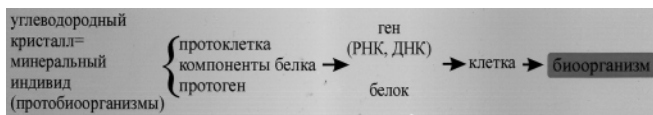


Рис. 1.1.7. Принципиальная схема минерального организмобиоза

Биологический мир не является продуктом эволюционной трансформации минерального мира. Оба они имеют общий источник происхождения — неконденсированные ионно-молекулярные системы (рис. 1.1.8), в которых зарождались посредством различных механизмов кристаллизации. Дальнейшее развитие, коэволюция живого и минерального миров происходила и происходит в тесном их взаимодействии и взаимообусловленности. К созданию жизни привели не случайные события, а вполне определенные законы развития природных процессов, жизнь формировалась как нечто целое, интегрированное, а не в виде разрозненных частей, случайно соединяющихся. Кристаллизационная концепция происхождения жизни заставляет усомниться в абсолютности монофилии, только одноактного жизнезарождения.

Пути идентификации биоморфной проблематики. В связи с развитием биогеологии и астробиологии особенно большое значение имеет исследование биоморфных структур.

В информационном потоке с биологического пограничья еще очень высок уровень неопределенности, что связано с трудностью генетической диагностики биоморфных структур, структурно-морфологическим сходством минеральных и биологических образований, отсутствием надежных биомаркеров для геологически древних биоструктур, претерпевших глубокие изменения, а тем более для астробиологических проблематик.

Причиной морфологической конвергентности минеральных индивидов и биоорганизмов являются общие морфообразующие факторы, которые определяются, с одной стороны, свойствами структурообразующих элементов, в частности, их симметрией (периодичность, двойникование, хиральность, молекулярная мимикрия и др.), а с другой — особенностями взаимодействия со средой (например, все, что движется, имеет плоскостную симметрию, что растет прикрепленным — характеризуется осевой симметрией, что перекачивается — сочетанием осей и плоскостей или даже шаровой симметрией).

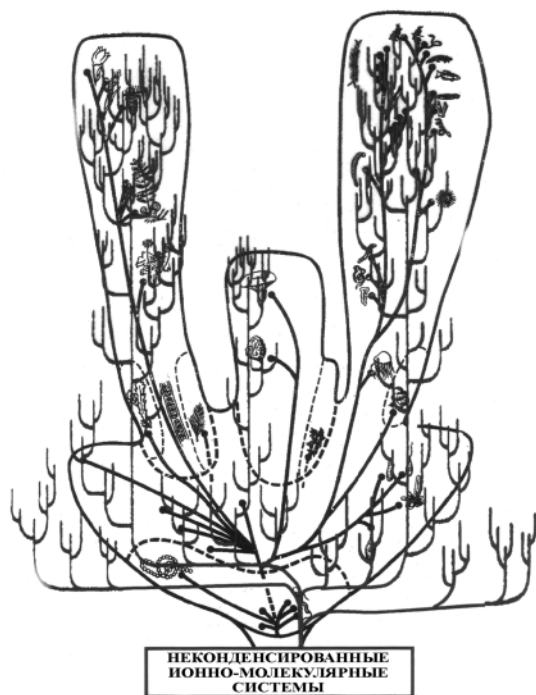


Рис. 1.1.8. Истоки минеральных и биологических миров

Биоминеральные гомологии и обусловленная ими конвергенция признаков создают наиболее существенные препятствия для диагностики биоморфной проблематики.

Наиболее перспективным может стать структурно-морфологическое направление поисков биомаркеров, несмотря на многообразную биоминеральную конвергентность форм. Важнейшие элементы структуры и формы биоорганизмов в значительной степени наследуются при их фоссилизации и хорошо сохраняются в геологической среде. В то же время абиогенные углеводородные структуры не замещаются минеральным веществом, претерпевая при метаморфизме структурно-молекулярные и морфологические изменения.

Информация о древнейших организмах сохраняется вследствие их консервации (от лат. conservation — сохранение инклюзии в смолах, кристаллах, горных породах), мумификации (высыхание и изменение органического вещества без гниения и минерализации тканей), фоссилизации (fossilis — погребенный, ископаемый — превращение остатков организмов в окаменелости).

Среди фоссилий выделяются: истинные окаменелости, псевдоморфы, фитолеймы; ядра, слепки, отпечатки; следы ползания (ихнофоссилии); про-

дукты жизнедеятельности (биоминералы, копролиты); геохемофоссилии (молекулярные, геохимические, изотопные).

Для решения проблемы структурно-морфологических биомаркеров исключительно важное значение имеют эксперименты по фоссилизации организмов, как и в целом изучение механизмов процесса фоссилизации, а также мумифицирования и консервации. Особенно любопытна автофоссилизация — накопление минеральных продуктов в клетках бактерий, карбонатизация.

Весьма информативны хемофоссилии, молекулярные ископаемые — реликтовые биомолекулы и их фрагменты.

Перспективными могут быть поиски мумифицированных бактерий во флюидных включениях в минералах. Переход к методологии генетической расшифровки информации позволит привлечь аппарат теории информации: передача информации (избавление от шумов) в информационных системах путем повторения сигналов, использования многих информационных каналов.

Использование метода типоморфизма минералов, который А. Е. Ферсман предложил на основе палеонтологических подходов, также открывает новые диагностические перспективы.

Биоминералы, биоминералообразование, ключевые проблемы биоминералогии. Биоорганизм, и живущий, и фоссилизированный, — это своеобразное геологическое тело, а минералы, сформированные биоорганизмами или при их участии, принято называть биоминералами, биогенные геологические формации — биоминерализацией.

Сегодня известно свыше 300 биоминералов различного генезиса. К ним относятся биоминералы-организмы, например, кристаллические вирусы; биоминералы, сформировавшиеся в организмах (физиоминералы); биоминералы, выделяющиеся в среду как продукты жизнедеятельности организмов; биоминералы, сформировавшиеся вне организма в результате взаимодействия между продуктами жизнедеятельности организмов; биопсевдоморфные минералы и др. Около сотни биоминералов присутствуют непосредственно в живых организмах как их конструкционные компоненты (входят в состав скелетов, раковин, зубов) или как патологические образования, например, конкременты, жемчуг и т. п. Более 50 минеральных видов обнаружено в организме человека, примерно столько же — в организмах животных, более 60 — в растениях, более 30 — в простейших организмах.

Мир биоминералов довольно специфичен по составу, и это, в первую очередь, связано с химическим составом самого живого вещества. Последнее, как известно, за вычетом воды на 99 % состоит из соединений углерода, водорода, кислорода, серы, фосфора, азота. Именно эти элементы являются ведущими и в составе наиболее распространенных биоминералов, представленных преимущественно фосфатами, оксидами, сульфидами, карбонатами.

По числу биоминеральных видов ведущую роль играют фосфаты. Они вместе с оксидами, сульфидами, карбонатами и простыми веществами включают более 90 % всех известных ныне биоминералов. Можно проиллюстрировать это в виде рядов уменьшения числа минеральных видов в соответствующих кристаллохимических классах: *литоминералы* (силикаты — сульфиды — фосфаты — оксиды — сульфаты), *биоминералы* (фосфаты — оксиды — сульфиды — карбонаты). Следовательно, на кристаллохимическом уровне фосфатно-карбонатно-оксидный облик мира биоминералов отличается от силикатно-оксидного облика минерального мира литосферы.

Все кристаллосимметричные показатели биоминералов довольно близки к соответствующим показателям для совокупности литосферных минералов. Несмотря на разницу в составе, мир биоминералов и минеральный мир литосферы строятся по одним и тем же структурным законам. Однако если выделить из всей совокупности биоминералов только физиоминералы, то по всем характеристичным показателям они оказываются резко специфичными, неожиданно близкими к минеральному веществу хондритов. То же можно сказать и о кристаллосимметричных показателях. Такой первозданный «метеоритоподобный» структурный облик мира физиоминералов может быть объяснен особенностями механизмов минералообразования в живых организмах, где реакции требуют больших энергетических затрат. Высокоэнергетичность — это и есть то общее, что определяет сходство совокупностей космогенных и физиогенных минералов.

Ассоциации биогенных и абиогенных минералов кристаллографически не имеют фундаментальных различий, что наводит на мысль об отсутствии особых биомеханизмов кристаллизации, о функционировании общих кристаллизационных процессов. Это подтверждается и «подсобной» ролью кристаллического вещества в организмах: биоминералы выполняют конструкционные (скелеты), защитные (раковины), орудийные (зубы), ассенизационные, очистные (патогенные камни), ориентационные (биомagnetит) функции и служат не для поддержания физиологических механизмов жизнедеятельности, а для расширения экологической ниши организмов. Сходство кристаллографической структуры ассоциаций литосферных минералов и биоминералов подтверждает мысль В. И. Вернадского о том, что биогенный фактор участвует в создании минерального облика литосферы Земли с самых ранних этапов ее формирования.

Биоминералогия выдвигает следующие ключевые проблемы:

- биоминералообразование как один из факторов формирования и эволюции литосферы;
- роль процессов биоминералообразования в миграции, концентрации вещества и в формировании месторождений полезных ископаемых;

- поисковое знание биоминералов;
- познание механизмов минералообразования в биоорганизмах при участии организмов, онтогенеза, органоминеральных агрегатов, моделирование процессов биоминералообразования;
- биоминеральные технологии извлечения полезных компонентов из руд;
- биосинтез минералов и материалов на минеральной основе, биоминералургия, биоимитация керамик, композитов и других материалов, выращивание биокристаллов;
- биоминералы как экологические индикаторы, информационные каналы из геологического прошлого и биомаркеры;
- биостартовая и биозащитная роль минералов, биоминералы и моделирование жизни.

Козволюция минерального и биологического миров. Биологический и минеральный миры эволюционируют в тесном взаимодействии в условиях также эволюционирующей планеты Земля. Это единый коэволюционный процесс. Он начался с момента зарождения биоорганизмов и формирования биосистем.

Вследствие абиогенеза химическая эволюция породила биотическую эволюцию (более 3.5 млрд лет назад), а затем и социобиологическую эволюцию (около 1 млн лет назад).

Уверенные находки самых древних примитивных организмов относятся к 3.5 млрд лет. Имеются данные и о более древних (более 3.8 млрд лет) образованиях предположительно биогенного происхождения (включения апатита в кварце, в ассоциации с углеродистым веществом, изотопные данные). Не исключено, что первые организмы появились не позднее 4.2 млрд лет, а возможно, что биологическая или предбиологическая жизнь развивалась с момента образования Земли (4.6 млрд лет).

Обратимся к закономерностям эволюции минерального мира.

Эволюционные идеи зарождались и формировались еще на заре минералогических исследований, чему в немалой степени способствовало развитие минералогии совместно с палеонтологией в общей системе геогнозии. Это стимулировало поиски в минеральном мире тех же закономерностей, которые устанавливались при изучении древних организмов. Поэтому уже в середине века в минералогии утвердились представления о направленной изменчивости формы, строения и свойств минералов во времени. «Камни не только живут, но и страдают от болезней, впадают в старость и умирают», — говорил Д. Кардано, живший в 1501—1576 гг. В подобных утверждениях древних естествоиспытателей лежат истоки современного эволюционного учения.

К началу новейшего периода развития минералогической науки уже определился ряд основных эволюционных закономерностей. Среди них:

- принцип направленного развития минерального мира (принцип Чермака);

- принцип отражения минералами условий их образования (принцип Стенона);
- эволюционные схемы развития формы кристаллов (схема Вернера и т.п.);
- принцип последовательности образования минералов в минеральных телах и многие другие.

В эволюции минерального мира выделяются три магистральные линии — онтогенез, сингенез и филогенез минералов, которые и составляют основу современной эволюционной минералогии.

Онтогенез минералов — это генезис минеральных индивидов и агрегатов, их развитие от акта зарождения до полного разрушения, полная совокупность явлений индивидуальной истории минерала. Учение об онтогенезе минералов — онтогения — сформулировано Д. П. Григорьевым и развито его многочисленными учениками и последователями в разных странах.

Филогенез минералов — это генезис и развитие минеральных видов, а филогения — учение об эволюции минеральных видов и видообразования в геологической истории.

Сингенез минералов — генезис и развитие различных по составу и структурным соотношениям сообществ, ассоциаций минералов, а сингения минералов, следовательно, — это учение об эволюции минеральных ассоциаций, закономерностях коэволюции минеральных индивидов как одного и того же, так и разных видов.

Анализ данных по онтогении, сингении и филогении минералов позволяет наметить ряд общих эволюционных закономерностей:

- общий рост числа минералов, усложнение структуры минерального мира, увеличение его разнообразия с течением геологического времени;
- эволюция «кубического» или «кубо-ромбического» минерального мира в «моноклинный» от ранних этапов развития Земли к современному, снижение симметрии вещества на фоне сохраняющейся высокой (а может быть, и повышающейся) симметрии самой Земли;
- накопление усложненных минеральных систем в верхних частях земной коры, особенно у поверхности геоида.

Эти закономерности определяются энергетической природой важнейших эволюционных факторов. Движущей силой эволюции минерального мира является стремление развивающихся минеральных систем к равновесному состоянию в условиях закономерно непрерывной потери тепла, достигшей за 4.5 млрд лет около $7.1 \cdot 10^{29}$ кал. Потеря тепла литосферой идет с земной поверхности, поэтому и эволюционные процессы наиболее интенсивно и энергично протекают, как впервые заметил Д. В. Рундквист, у земной поверхности. Рудосфера, обязанная своим происхождением разнообразным процессам дифференциации, переотложения и концентрации ве-

щества, по этой же причине занимает самую внешнюю часть литосферы выше изограды 600—700 °С.

Особенностью эволюционных процессов в минеральном мире является то, что мы не всегда можем определить их прогрессивный или регрессивный характер. Здесь обычны прямые и обратные эволюционные схемы, которые в биологической эволюции выступают как исключение, сложные сочетания прямых и обратных схем, приводящие к интерференции.

С включением биогенного фактора в минералогенезис начинает существенно меняться и структура минерального мира в целом.

Наблюдается довольно отчетливый параллелизм, взаимообусловленность в эволюции мира минералов и мира живых организмов. Биосфера развивается, в основном, в литосферной среде, и минералы являются важными экологическими компонентами среды обитания живых организмов. С другой стороны, биогенез выступает как один из важнейших факторов минералогенезиса. Биогенные минералы отличаются от абиогенных аналогов и конституцией, и свойствами (например, самородная сера — по соотношению изотопов). С включением биогенного фактора в минералогенезис начинает существенно меняться и структура минерального мира в целом. Познание особенностей минеральной и биологической коэволюции имеет поэтому общенаучное значение.

Минеральные факторы биоэкологии и медицинской минералогии. В процессе своей жизнедеятельности человек, как, впрочем, и любой другой биоорганизм, тесно взаимодействует с окружающим минеральным миром, используя его как один из важнейших компонентов среды обитания, как источник вещества и энергии. Минералогические факторы среды обитания оказывают на здоровье человека в основном негативное воздействие (раздражающее, токсическое). Это определяется особенностями механизмов биоминеральных взаимодействий: ни один минерал не используется живым организмом в его естественном кристаллическом состоянии. Прежде чем включиться в физиологический процесс, минеральное вещество обязательно разрушается (растворяется), переводится в ионную или молекулярную форму. Естественные реакции живого организма на взаимодействующие с ним минеральные индивиды и агрегаты — разрушение или отторжение. Действуют своего рода барьерные, защитные реакции живого организма на минеральное вещество, которые и определяют сущность биоэкологического направления в минералогии.

Отсюда вытекает и принципиальная разница между минералогическим и геохимическим подходами. Минералогический подход в биоэкологических исследованиях — изучение барьерных реакций организмов на минеральные частицы, защита организмов от прямого воздействия минералов. Геохими-

ческий подход — анализ геохимического состояния окружающей среды с позиций химической «жизни» организмов.

Кроме традиционной информации о химическом составе среды, о содержании тех или иных химических элементов в различных компонентах среды необходимо знать и форму их нахождения (конденсированная, кристаллическая или некристаллическая, ионная, молекулярная, атомарная), от которой зависит характер включения в физиологический процесс и, следовательно, положительный, нейтральный или отрицательный биоэкологический эффект. Это можно проиллюстрировать, например, влиянием валентного состояния некоторых элементов в кристаллической структуре на токсичность минералов: сулема Hg_2Cl , как известно, сильный яд, тогда как каломель Hg_2Cl_2 не опасна для здоровья, минералы с трехвалентными мышьяком или сурьмой значительно токсичнее минералов с этими элементами в пятивалентном состоянии. Нитриты токсичнее нитратов, сульфиды в 30—35 раз токсичнее сульфатов, высшие окислы Pb, Ba, Fe, Ni токсичнее низших окислов и т.д. Влияние минералов на здоровье человека и вызываемый ими минерально-индуцированный патогенез определяются дистанционным, осязательным, пневмоническим, пищевым действием на организм в целом или его отдельные органы. Минерально-индуцированный патогенез провоцируется как естественными минералогическими факторами, так и техногенными, особенно связанными с функционированием горнодобывающих и горно-перерабатывающих комплексов.

Практическим выражением биоминеральных взаимодействий является медицинская минералогия — раздел минералогии, выявляющий лечебные свойства минералов и возможности использования минералов в качестве лекарственных препаратов или компонентов лекарств.

Она включает следующие аспекты:

- минеральная профилактика;
- минералогическая диагностика заболеваний;
- минералотерапия:
 - минералопсихотерапия;
 - минералофизиотерапия;
- минеральная фармакология:
 - минералы-медикаменты;
 - минералы — компоненты лекарств;
- минералы в травматологии;
- минералы в имплантатах;
- минералы в медицинском инструментарии;
- медицинская топоминералогия;
- месторождения и ресурсы лечебных минералов.

Минералогия и витасинтез. В последнее время актуальной становится проблема синтеза биосистем.

Моделирование биологических систем математическими и физико-химическими методами, так же как и использование минералов в качестве моделей биологических организмов, является одним из популярных и результативных приемов в методическом арсенале естествознания еще с рубежа XIX—XX веков. В техническом конструировании, в инженерной практике широко заимствуются структурные и функциональные элементы биосистем; на этом основано особое инженерное направление — бионика. На копировании и развитии механизмов и целей функционирования биосистем в значительной степени базируется кибернетика. В биологические организмы уверенно вводятся различные технические и электронные устройства, заменяющие утраченные, ослабевшие или больные органы, а также усиливающие деятельность нормальных органов, существенно изменяя и функциональные возможности организмов. Конструируются принципиально новые организмы — биотехнические системы, киборги. Уже много лет ведется работа по введению технических устройств в биологические системы на молекулярном уровне. Все перечисленное, конечно, еще далеко не искусственный синтез жизни, поскольку моделируются только некоторые ее функции или структуры на основе иных, небιологических веществ. Но это уже уверенные подступы к нему, создание системы плацдармов для предстоящего штурма проблемы искусственного абиогенеза. Свои пути к синтезу жизни прокладывает и еще одно экспериментальное направление, которое можно назвать биохимическим мультимутагенезом, расширив на весь биомолекулярный спектр термин “аминокислотный мультимутагенез”, где сейчас достигнуты крупные успехи. Суть его сводится к замене части биомолекул их синтетическими аналогами. Например, белки синтетические из элементарно-органических аминокислот, в которых атомы водорода заменены фтором или метильной группой, весьма существенно отличаются от их природных аналогов и, будучи включенными в живые клетки, изменяют их функциональные особенности, и могут привести к созданию новых микро-, а возможно и макроорганизмов.

Что же касается возможности в обозримом будущем искусственного или биоинженерного синтеза биологических организмов (витасинтеза), то эта проблема из мифологии и фантастики сейчас уверенно выходит на страницы научной литературы, причем не только как проблема философская или этическая, что само по себе тоже актуально, но и как проблема научная и техническая. В качестве наиболее отличительных особенностей живых биологических организмов можно назвать углеводородный белково-липидно-нуклеотидный состав, клеточную структуру, генетический код, метаболизм, саморепродуцирование.

Синтез жизни, скорее всего, будет осуществлен созданием искусственных аналогов самых простейших организмов. К этому склоняется большинство ученых, хотя не исключено, что синтез может пойти путем создания сверхпростейших организмов, не имеющих биологических аналогов, или каким-то иным путем. В числе биоорганизмов — моделей для синтеза — обычно рассматриваются самые простейшие, не имеющие клеточной оболочки, но с клеточной стенкой в виде двухслойной мембраны, живущие и размножающиеся внутри клеток организма-хозяина бактерии *Mycoplasma* всего с 500 генами, размер клеток которой 150—300 нм, *Rickettsiae* размером 300 нм, *Chlamydiae*, а также бактерия *Escherichia coli* с 4288 генами, широко известная как кишечная палочка (рис. 1.1.9).

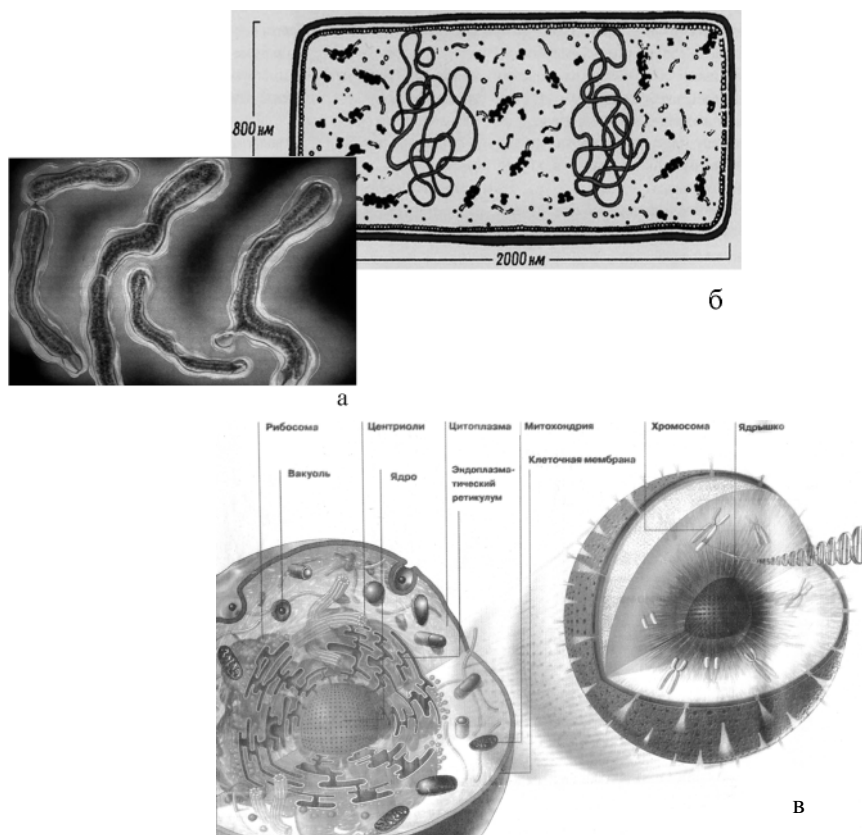


Рис. 1.1.9. Простейшие биоорганизмы *Mycoplasma genitalium* (а), *Escherichia coli* (б) и газетные синтетические монстры (в)

Американским ученым из Института генетических исследований в Роквилле методами гено-инженерного тестирования удалось установить, что только 350 генов определяют функционирование бактерии (по другим источникам — даже 300), другие 150 являются «лишними», не влияющими на жизнеспособность бактерий. Для создания искусственной модели *Mycoplasma* предстоит найти правила сочетания генов в ансамбле, соответствующем элементарным функциям клетки, синтезировать все 350 генов и распределить их на матрице ДНК в соответствующем порядке. Вполне возможно, что синтез жизни будет осуществляться и по моделям более сложных организмов, подобных *E. coli*, поскольку на их изучении создаются концептуальные основы геномики и отрабатываются приемы, методы и инструментарий геной инженерии. Недаром ее называют «мечтой нанотехнолога».

Наши исследования показали, что к витасинтезу можно подойти от абиогенных углеводородных структур, от минералогии. В синтезе жизни минералогическая информация может сыграть конструктивную роль, а может даже оказаться определяющей в конструировании ряда биокomпонентов. Ведь в природных высокоупорядоченных углеводородных структурах мы находим почти все компоненты, из которых строится биологическая жизнь. Познать механизмы их синтеза в абиогенных структурах значительно легче и дешевле, чем в биологических организмах. Поиски рациональной технологии синтеза жизни можно направить не только по биологическому, но и по минералогическому пути, т.е. по пути «оживления» тех предбиологических структур, о которых говорилось выше. Речь, естественно, идет не об оживлении углеводородных кристаллов в прямом смысле этого слова, а об установлении условий их кристаллизации, соответствующих оптимальным условиям абиогенеза, и механизмов трансформации процессов кристаллизационной репликации в биологическую.

В синтезе жизни минералогическая информация может сыграть конструктивную роль и даже оказаться определяющей в конструировании ряда биокomпонентов. Считается, что до настоящего времени в научных лабораториях не было создано искусственно из неббиологических компонентов ни одного самостоятельно живущего и репродуцирующегося биоорганизма. Похоже, что это не так. Ведь искусственный вирус был произведен на основе синтетической ДНК еще 40 лет назад, а наука, особенно молекулярная биология и геномика, совершила за это время ошеломляющий прогресс. Поэтому я не исключаю, что в закрытых лабораториях в условиях сверхсекретности уже выращивается искусственная жизнь. На это намекают время от времени и сообщения в прессе. Например, американское правительство выделило большие средства на проект участника расшифровки генома человека Крэма Вентера и лауреата Нобелевской премии Гамильтона Смита, работающих над

синтезом бактерии *Mycoplasma genitalium*. Думаю, что мы будем свидетелями создания искусственной жизни.

Это лишь некоторые витаминералогические этюды, горизонты же биоминеральных взаимодействий необъятны.

Заключение

Наиболее гомологичные биоорганизмам абиогенные углеводородные структуры кристаллизуются в сравнительно высокотемпературных и высокобарических условиях в водно-газовой минерализованной среде карбонатно-хлоридно-сульфатного магний-калий-натриевого состава в присутствии водорода, аммиака, сернистых газов, метана, углекислоты и других компонентов, в восстановительной обстановке. Примерно в таких условиях могла возникнуть и биологическая жизнь. Вероятнее всего, первые акты абиогенеза развивались не на земной поверхности, а в гидротермальных системах, занорышах пегматитов, вулканах, возможно, даже в газовых полостях застывающих расплавов, и самые простейшие биологические системы были хемоавтотрофными. Предбиосфера характеризовалась подземной локализацией. Выпестовалась и окрепла жизнь, перейдя на фотогетеротрофный путь, в теплых водяных лужах и в океане. Первичная биосфера имела очаговый островной характер, затем архипелагный, а сплошной биосферный покров Земля приобрела где-то на рубеже 3.8—3.7 млрд лет.

Очевидно, имеет смысл выделить предбиологическую стадию в истории биосферы, характеризующуюся зарождением и развитием небиологических углеводородных систем с зачатками структур и функций биоорганизмов.

1.2. КВАТАРОНЫ КАК ПРОТОБИОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕМЕНТОВ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

Проблема происхождения жизни, безусловно, относится к числу фундаментальных проблем естествознания. Она привлекает внимание специалистов в самых различных областях знания, чем вызвано появление огромного числа гипотез. Однако ясно, что в силу сложности эта проблема вряд ли будет разрешена в ближайшее время. К числу наиболее загадочных относится вопрос о первых этапах образования простейших форм и элементов живой материи, которыми являются ДНК, РНК, азотистые основания и рибозы. «Реконструкция биологической истории с момента возникновения клетки (~3.5 млрд лет назад) при всех остающихся сложностях и проблемы эволюции находятся в пределах нашего понимания и применимости имеющихся инструментов исследования. Но часть истории, предшествующая возникновению простейшего организма, т. е. моменту появления аппарата управляемого и воспроизводимого биосинтеза, находится под плотным покровом тайны» (Галимов, 2001, с. 4).

В данной работе мы предлагаем новую гипотезу формирования простейших элементов живой материи, основанную на идеях кластерной самоорганизации вещества на наноуровне.

Ранее нами (Асхабов, 2004; 2000) было показано, что модифицированное уравнение Гиббса-Томсона для зародышеобразования предсказывает существование специфических нанокластеров. Эти кластеры были названы кластерами «скрытой» фазы или кватаронами. Они представляют собой особую форму кластерной самоорганизации вещества на наноуровне и интерпретировались как предкристаллизационные кластеры. Кватароны имеют характерную квазисферическую форму и полую (до определенных размеров) структуру, образуются и существуют только в неравновесных условиях. Лишь при достижении критических размеров они трансформируются в зародыши новой фазы (кристаллические частицы). Было установлено, что кватароны и кватаронное состояние вещества проявляют ряд черт, присущих живой материи. Чтобы подчеркнуть эту их специфичность и отличие от обычных оптимизированных по энергии и геометрии жестких равновесных кластеров, кватароны иногда даже называют «живыми» кластерами и предлагают рассматривать их не только как протоминеральные, но и как протобиологические структуры, как неживые модели живого. Более того, недавно выяснилось (Асхабов, 2007), что кватароны могут играть важную роль на определенных этапах самого процесса происхождения живой материи.

Ниже излагаются основные положения сформировавшейся в рамках кватаронной концепции гипотезы абиогенеза, в которой кватароны выступают как концентраторы основных биогенных элементов и место первичного синтеза биомолекул.

Основная идея новой гипотезы заключается в том, что кватароны служат прекурсорами простейших элементов живой материи. Эта идея возникла из удивительного совпадения размеров полостей в кватаронах и каждого из азотистых соединений (аденина, гуанина, цитозина, тимина, урацила) и фосфатных групп. В таком случае естественно было предположить, что кватароны являются своеобразными реакторами («ячейками») для синтеза или селекции из окружающей среды таких соединений — составных частей (элементов) живой материи.

Хотя достоверно состав первичной атмосферы Земли неизвестен (Галимов, 2001), есть достаточно оснований для предположения о присутствии в ней в том или ином виде всех биогенных атомов и молекул.

Наиболее вероятными кватаронообразующими молекулами в атмосфере могли быть молекулы CH_4 и H_2O . По ряду причин мы отдаем предпочтение молекулам воды.

Существование кластеров (кватаронов) воды — факт давно известный. Еще в конце XIX столетия Вильсон (Wilson, 1980) установил, что водяной пар содержит электрически нейтральные кластеры водных молекул. В последующем существование кластеров воды было доказано различными экспериментальными методами, в частности, масс-спектрометрическими (Carlson, 1980). Теоретическое обоснование феномена кластеризации водных молекул в пересыщенных парах было дано нами (Асхабов, 2005) в рамках кватаронной модели образования жидкой воды.

На рис. 1.2.1 представлена зависимость между радиусом кватаронов и пересыщением пара согласно модифицированному уравнению Гиббса-Томсона.

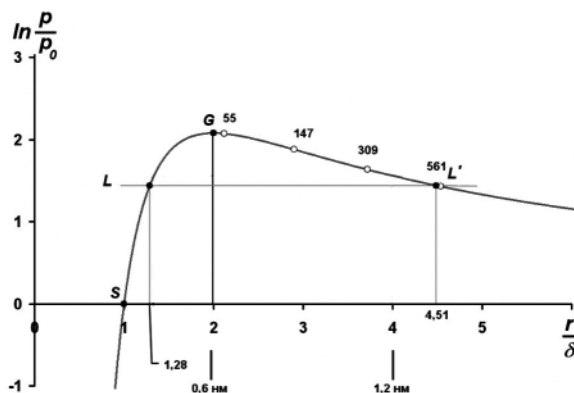


Рис. 1.2.1. Взаимосвязь между радиусом кватаронов воды и пересыщением пара [7]. S, L, G — полые кватароны, L' — плотные кластеры. Светлые кружки и числа на кривой отвечают плотным магическим кластерам икосаэдрической формы

Таким образом, даже в условиях насыщенного пара возможно образование кластеров (S), содержащих до 16 молекул, а при максимально возможном пересыщении число молекул в кватаронах (G) составляет 60—64. Такие кватароны в состоянии формировать фулереноподобные структуры с достаточно крупными внутренними полостями, радиус которых составляют от 0.3 до 0.6 нм в зависимости от пересыщения пара. В частности, для кватаронов $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ или $(\text{H}_2\text{O})_{24}$, образующих в конденсированном состоянии жидкую воду с плотностью около 1 г/см^3 радиус внутренней полости равен 0.384 нм (L). В этих полостях могут располагаться не только отдельные атомы и молекулы, но и целые их группы (рис. 1.2.2). Принимая во внимание

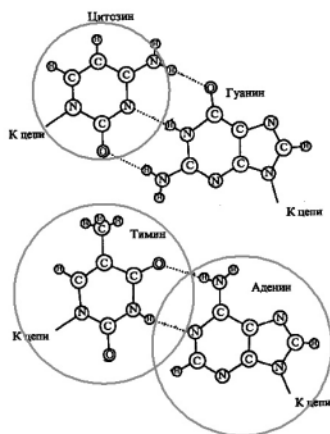


Рис. 1.2.2. Масштабная схема размещения азотистых оснований в кватаронах. Радиус верхнего круга равен 0.3 нм (минимально возможный радиус кватарона), нижнего 0.384 нм (кватароны, формирующие жидкую воду нормальной плотности)

это обстоятельство, мы предлагаем следующую схему абиогенеза:

Образование водных кватаронов в атмосфере — захват и консервация в полостях кватаронов атомов H, O, C, N и P, необходимых для формирования азотистых оснований, фосфатных групп, D-рибозы и т.д. — конденсация кватаронов с «гостевыми» атомами, молекулами (возможно с уже сформировавшимися функциональными группами) — взаимодействие и агрегация «гостевых» атомов и молекул, азотистых соединений в конденсированной водной среде, — полимеризация и формирование молекул РНК и ДНК — биосинтез белка на основе способных к саморепликации нуклеиновых кислот — возникновение доклеточной жизни — формирование одноклеточных организмов.

Надо иметь в виду, что конденсация кватаронов, радиус которых меньше 2δ , где $\delta = 0.3 \text{ нм}$ — диаметр молекулы воды, приводит к образованию структурированной воды (кватароны таких размеров не могут сливаться). По этой причине в конденсированном состоянии не только продолжается процесс синтеза функциональных групп, но и сохраняются ранее сформировавшиеся в кватаронах структурные единицы.

В этой схеме нет места маловероятным и сверхсложным процессам. Все процессы на каждом этапе протекают согласно универсальным законам физики и химии. Жизнь детерминирована и возникает в результате закономерных и неизбежных процессов эволюции физико-химической системы опреде-

ленного состава, находящейся в неравновесных условиях. Этот процесс может повторяться многократно и во многих местах. Возможно, это происходит и сейчас там, где создаются подходящие условия.

Любопытно, что эта модель частично снимает проблему чрезвычайно малой вероятности спонтанной самосборки таких сложных биополимеров, как РНК и ДНК, в ходе случайных взаимодействий отдельных элементов. Процесс самосборки из-за явлений предварительной самоорганизации перестает быть полностью случайным. Это уже сборка не из отдельных химических элементов, а из готовых «кирпичиков» и «блоков».

Предложенная кватаронная гипотеза происхождения жизни имеет много общего с существующими теориями (живая материя родилась на Земле, а не где-то; необходимо наличие воды; неслучайность процесса и т.д.). Подробный сравнительный обзор этих теорий — (Юшкин, 2002). Вместе с тем, она принципиально отличается от них в части самых начальных стадий процесса, механизма и места первичной концентрации химических элементов, синтеза и сборки полимерных молекул. Гипотеза не требует упорядоченных твердых (кристаллических) структур ни в качестве прекурсоров, ни в качестве матрицы. В этом смысле наша гипотеза резко отличается от недавно предложенной так называемой ЛОН-гипотезы (Life Origination Hydrate Hypothesis) (Островский, 2007). Согласно этой гипотезе основные процессы, лежащие в ее основе, протекают глубоко в земной коре, внутри кристаллической матрицы гидратов метана. Хотя ключевая идея этой гипотезы о необходимости детерминированной «геометрической матрицы, которая содержит полости разных размеров, соответствующих размерам функциональных групп молекул ДНК и РНК» (Островский, Кадышевич, 2007, с. 188), представляется исключительно важной и перекликается с нашей гипотезой. Собственно появление ЛОН-гипотезы в некоторой степени послужило побудительным мотивом для детального обсуждения роли кватаронов в происхождении жизни.

Ключевые условия возникновения жизни связаны с наличием атмосферы определенного химического состава и воды, сначала в паровой, а затем в жидкой фазе, т. е. химические основы для формирования элементов живой материи закладываются в атмосфере, а, собственно, их сборка с формированием больших полимерных молекул (ДНК, РНК) происходит уже в жидкой фазе. Важно, что в подвижной жидкой среде сохраняется ближний порядок и отсутствует дальний. В противном случае образование сложных молекул типа РНК, ДНК или АТФ было бы крайне затруднено. По крайней мере, в твердой среде трудно представить, каким образом могут оказаться в одном месте в одно и то же время четыре различных азотистых соединения, которые образуют упорядоченные полимерные цепи из чередующихся мономеров. Кроме того, жид-

кая вода — это как раз та среда, в которой нуклеиновые кислоты способны «жить» и развиваться.

Интересно, что процессы, указанные в приведенной выше схеме, могут многократно повторяться не то что в геологической истории, но даже за вполне разумные промежутки времени. В этом смысле предлагаемая гипотеза может быть подвергнута экспериментальной проверке. По существу, известные эксперименты С. Миллера (Miller, 1953; 1961) идеологически довольно близки к возможной схеме экспериментальной проверки нашей гипотезы.

В данной гипотезе пока неизвестно, что определяет присущую живой материи монохиральность. Причину, по-видимому, следует искать в особенностях строения структурированной воды (возможное наличие в ней винтовой оси) и механизме взаимодействия полимерных молекул. Другой не совсем ясный вопрос связан с обеспечением соответствующего химического состава (качественно и количественно) и термодинамических условий в атмосфере в архейском периоде, в котором, как считается, возникла жизнь на Земле.

В заключение отметим, что предлагаемая нами схема последовательных эволюционных событий, приводящая к возникновению жизни (на основе углерода), универсальна и не зависит от места ее происхождения во Вселенной.

Выражаю искреннюю благодарность академикам Н. П. Юшкину и Э. М. Галимову, побудившим интерес автора к проблеме происхождения жизни на Земле.

Глава 2

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО ВЕЩЕСТВА

2.1. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТРИЦ КРЕМНЕЗЕМА

Введение

Среди известных в настоящее время минералов можно выделить ряд твердых веществ, не обладающих, в привычном для нас понимании, кристаллической структурой. В широком спектре объектов, не проявляющих рентгеновской дифракции, выделяется тип твердых тел, обладающих надмолекулярной организацией. Наиболее известным представителем подобных трехмерно структурированных объектов является благородный опал. В то же время элементы надмолекулярной организации выявлены во многих других природных объектах (стеклах, твердых углеводородах, коллоидах и т. д.). Структурные единицы таких материалов находятся в нанометровом диапазоне, в связи с чем их изучение представляет фундаментальный интерес для развития нового направления минералогической науки — наноминералогии. Несмотря на то, что в настоящее время экспериментально получают достаточно большое количество наноструктурированных веществ, ряд вопросов, связанных с определением условий их образования, остается нерешенным, не существует и общепризнанной теории надмолекулярной организации вещества. Особый интерес к таким веществам связан с тем, что их физические свойства (абсорбционная активность, катализ, оптические свойства и т. д.) значительно отличаются от своих кристаллических аналогов. Эти свойства, в свою очередь, находятся в зависимости от условий получения и механизма формирования рассматриваемых объектов. По этой причине разработка методов синтеза надмолекулярно-организованных материалов и расшифровка механизма их образова-

ния имеет важное теоретическое и практическое значение. Решение указанных проблем представляет интерес как в плане моделирования процессов надмолекулярной кристаллизации, так и кристаллообразования в целом.

Целью работы являлось установление общих закономерностей образования монодисперсных сферических частиц кремнезема и формируемых ими опаловых матриц. Для достижения поставленной цели требовалось определить оптимальные условия подготовки тетраэтоксисилана к реакции гидролиза, изучить влияние условий синтеза (температуры, концентрационных соотношений, pH, присутствия примесей) на размер, морфологию и дисперсность частиц кремнезема.

Практическое значение полученных результатов определяется повышенным интересом к процессам надмолекулярной кристаллизации, который в свою очередь обусловлен широким применением искусственных наноструктурированных материалов в промышленности, для получения нанокомпозитных материалов, инвертированных матриц с полупроводниковыми свойствами, оптических фотонных кристаллов и т. д. Полученные результаты важны для теоретической интерпретации процессов образования надмолекулярных фаз в природе. С этой целью было проведено более 120 экспериментов по синтезу и осаждению золь кремнезема, полученных по реакции гидролиза тетраэтоксисилана, с использованием различных температурных условий и методов подготовки ТЭОС, а также исследования полученных объектов с помощью растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии, полуколичественного спектрального анализа, ИК-спектроскопии, светорассеяния, атомно-силовой микроскопии.

Экспериментальная часть

В настоящее время экспериментально удается получать в виде монодисперсных частиц целый ряд неорганических веществ. Однако имеющиеся экспериментальные данные носят в основном эмпирический характер и не опираются на четко установленные общие закономерности их формирования. В связи с этим возможности управляемого синтеза монодисперсных частиц заданного размера и морфологии весьма ограничены.

Наиболее известным представителем природных объектов, обладающих надмолекулярной структурой, является благородный опал, в связи с чем изучение механизмов и условий формирования надмолекулярных структур проводилось нами на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК). Известно, что формирование надмолекулярных структур кремнезема происходит в два этапа, а именно: а) образование золь из монодисперсных частиц и б) осаждение их в регулярную структуру. Для формирования золь из монодисперсных частиц реакция должна удовлетворять следу-

ющим условиям (Денискина и др., 1987; Калинин, Сердобинцева, 2000): а) высокая скорость зародышеобразования и ее резкая зависимость от пресыщения; б) относительно низкая скорость роста сфер; в) разграничение этих процессов во времени. Наиболее важным этапом в синтезе надмолекулярных структур является получение однородных по размерам монодисперсных сферических частиц кремнезема. К настоящему времени существует ряд методов получения частиц кремнезема, позволяющие реализовать эти условия на практике (Денискина и др., 1987). Широко известен метод получения иризирующего опалового материала, предложенный Даррахом и Гаскиным (Gaskin, Darragh, 1970). Несколько иной метод синтеза МСЧК в интервале размеров 300—500 нм предложили Аскер и Виньял (Asker, Winyall, 1977). В основу данной работы положен метод, разработанный Стобером с соавторами (Stober et. al., 1968). Согласно этому методу МСЧК получают при гидролизе эфира ортокремневой кислоты — тетраэтоксисилана (ТЭОС) в органических растворителях (этиловый, пропиловый, метиловый, бутиловый спирты). В качестве стабилизатора используется гидроокись аммония или аммиак.

Наибольшая трудность в синтезе монодисперсных частиц кремнезема по данному методу связана с нестабильностью поведения тетраэтоксисилана в реакции гидролиза. Для решения этой проблемы были предложены различные методы подготовки ТЭОС к реакции гидролиза (Рябенко и др., 1977; Самойлович, 1999), что позволяло получать монодисперсные частицы кремнезема в интервале размеров (200—350 нм). В некоторых случаях размер увеличивался путем многоступенчатого дорастивания. С целью увеличения интервала размеров формирующихся частиц кремнезема и повышения степени их монодисперсности, нами были проведены эксперименты, направленные на выявление оптимальных условий синтеза, а также на совершенствование методов подготовки тетраэтоксисилана. С этой целью эксперимент был проведен при различных температурах (10, 20 °С), значениях pH (7.5—10) и соотношениях компонентов системы $C_2H_5OH - NH_3 - H_2O - TEOC$ (табл. 2.1.1), представленных на тройной диаграмме (рис. 2.1.1). В результате исследования полученных золь кремнезема была предложена комбинированная методика подготовки ТЭОС к реакции гидролиза, основанная на комбинации методик Е. А. Рябенко с соавторами (1977) и С. М. Самойлович (1999).

Высокие требования к чистоте исходных реагентов позволили выделить процесс их очистки отдельно.

Необходимый в качестве стабилизатора аммиак был представлен его водным раствором классификации осч (ГОСТ 24147-80), с плотностью: $\rho(NH_4OH) = (0.909 \pm 0.001) \text{ кг/дм}^3$, что соответствует $(24.4 \pm 0.3) \text{ вес. \%}$ содержания основного вещества.

Таблица 2.1.1

Исходные концентрации компонентов системы:
ТЭОС – C₂H₅OH – NH₃ – H₂O при C(ТЭОС) = 0.280 ± 0.016 моль/дм³

№ пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C(C ₂ H ₅ OH), моль/дм ³	16.0± 0.4	15.9± 0.4	15.8± 0.4	15.5± 0.4	15.3± 0.4	15.2± 0.4	15.1± 0.4	15.0± 0.4	14.9± 0.4
C(NH ₄ OH), моль/дм ³	0.030± 0.004	0.050± 0.004	0.100± 0.004	0.125± 0.004	0.150± 0.004	0.190± 0.005	0.200± 0.005	0.250± 0.006	0.285± 0.006
C(H ₂ O), моль/дм ³	1.50± 0.21	1.75± 0.13	1.90± 0.10	2.00± 0.08	2.35± 0.09	2.50± 0.09	2.75± 0.09	2.90± 0.09	3.00± 0.09

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
14.8± 0.4	14.5± 0.4	14.4± 0.4	14.2± 0.4	14.0± 0.4	13.5± 0.4	13.0± 0.4	12.7± 0.4	11.5± 0.5	7.40± 0.12	3.20± 0.06
0.320± 0.017	0.400± 0.011	0.480± 0.013	0.500± 0.015	0.650± 0.018	0.800± 0.025	0.950± 0.027	1.15± 0.03	1.60± 0.05	3.15± 0.05	4.75± 0.11
3.40± 0.10	3.80± 0.15	4.40± 0.18	4.80± 0.19	5.40± 0.20	6.40± 0.26	7.40± 0.27	8.60± 0.3	11.4± 0.6	21.6± 0.5	31.8± 1.1

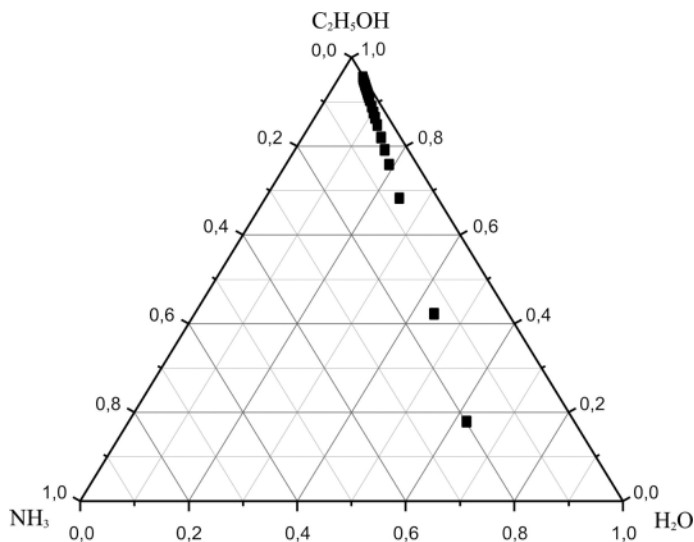


Рис. 2.1.1. Область синтеза монодисперсных сферических частиц кремнезема при C(ТЭОС) = (0.280 ± 0.016) моль/дм³ на тройной диаграмме Гиббса-Розебома системы C₂H₅OH – NH₃ – H₂O – ТЭОС

Исходный этиловый спирт был высушен над безводным сульфатом меди и перегнан дважды в интервале температур (78—79) °С, при температуре кипения чистого вещества 78,33 °С. Плотность полученного спирта: $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (0.801 \pm 0.001) \text{ кг/дм}^3$, что соответствует $(97.5 \pm 0.3) \text{ вес. \%}$ содержания этанола.

Поступающий в продажу тетраэтоксисилан был вначале дважды перегнан в температурном интервале (166—174) °С, а затем подвергнут фракционной перегонке, в результате которой были получены две фракции (166—168) °С и (168—174) °С. Предварительно очищенный подобным образом тетраэтоксисилан был обработан 0.5 % водным раствором аммиака в течение 20 минут, с соотношением эфир: водный раствор аммиака — 5 : 1, а затем водой в таком же объемном соотношении (Камашев, Асхабов, 2000; Камашев, 2001).

Вследствие неустойчивости подготовленного тетраэтоксисилана (Денискина и др., 1987), полученный таким образом ТЭОС был использован в течение двух суток. Количественный выход, а также коэффициенты преломления до и после очистки ТЭОС приведены в табл. 2.1.2.

Таблица 2.1.2

**Количественный выход и значения коэффициентов преломления (n)
ТЭОС после разгонки по фракциям до и после его подготовки**

Температурный интервал, °С	Выход фракции, объемных %	n	
		до обработки	после обработки
Комнатная	ТЭОС, (166—176)°С	1.382	1.384
160—168	70	1.3840	1.3836
168—174	25	1.385	1.384

В результате гидролиза ТЭОС, подготовленного согласно предложенной методике, монодисперсные сферические частицы кремнезема были получены в широкой области соотношения компонентов системы: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{ТЭОС}$ равной: $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 91.0\text{—}68.8 \text{ моль/дм}^3$, $\text{C}(\text{NH}_3) = 1.4\text{—}7.1 \text{ моль/дм}^3$, $\text{C}(\text{H}_2\text{O}) = 7.3\text{—}24.1 \text{ моль/дм}^3$ соответственно, при $\text{C}(\text{ТЭОС}) = 0.28 \text{ моль/дм}^3$. Получены золи кремнезема, содержащие монодисперсные частицы диаметром от 200 до 600 нм, без применения многоступенчатого доращивания частиц.

Проведенный полуколичественный спектральный анализ показал наличие в полученных образцах примесей Cu, Ti, Cr, La, Zn, Mg, Ca, Zr, Ba, Fe, Al. Поскольку содержание примесей d-элементов составляет значения одного порядка, даже если они и оказывают воздействие на монодисперсность и морфологию частиц (Фролов, 1982), то это влияние систематическое. Следовательно, установленный в экспериментах, проведенных по предложенной

нами комбинированной методике подготовки тетраэтоксисилана, широкий интервал размеров частиц кремнезема связан не столько с присутствием катионов переходных металлов, сколько с тем фактом, что в результате реакции предварительного гидролиза происходит образование промежуточных соединений (гидроксидисилоксанов), дальнейший гидролиз которых и приводит к образованию более монодисперсных частиц кремнезема в широком интервале размеров.

Таким образом, предложенная нами комбинированная методика синтеза надмолекулярных структур кремнезема позволяет получать монодисперсные частицы диаметром от 200 до 600 нм в интервале соотношения компонентов системы: $C_2H_5OH - NH_3 - H_2O - TEOC$, равном: $C(C_2H_5OH) = 91.0 - 68.8$ моль/дм³, $C(NH_3) = 1.4 - 7.1$ моль/дм³, $C(H_2O) = 7.3 - 24.1$ моль/дм³ соответственно, при $C(TEOC) = 0.28$ моль/дм³.

После получения зольей, содержащих монодисперсные сферические частицы кремнезема, следующим этапом синтеза надмолекулярных структур является их осаждение в упорядоченную матрицу. Осаждение частиц в интервале размеров от 100 до 1000 нм должно подчиняется уравнению Стокса (2.1.1), которое основано на учете гравитационных сил, оставляя без внимания взаимодействие частиц друг с другом.

$$W_{ос} = \frac{d^2 g (\rho_t - \rho)}{18\mu} \quad (2.1.1)$$

где d — диаметр частицы (м); g — ускорение свободного падения (м/с²); ρ_t — плотность твердой частицы (кг/м³); ρ — плотность среды (кг/м³); μ — вязкость среды (н·с/м²).

Осаждение частиц кремнезема проводилось в длинных (800 мм) стеклянных трубках с внутренним сечением 1 мм и фиксированием продвижения границы: дисперсная среда: коллоидный раствор во времени. Полученные результаты, в сравнении с рассчитанными теоретически, представлены в табл. 2.1.3.

Таблица 2.1.3

Средние значения скоростей осаждения сферических частиц

№ пробы	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
*W _{ср.} мм/сут.	2.07	2.15	4.21	7.36	10.9	12.9	24.9	23.4	24.9	27.5
**W _{ср.} мм/сут.	0.27	0.25	0.50	1.78	2.71	4.96	5.47	7.62	21.4	—

* Рассчитано по уравнению Стокса

** Получено экспериментально

В экспериментах по осаждению немонодисперсных частиц нами было отмечено разделение суспензии на страты, проявляющееся с определенной периодичностью в зависимости от соотношения компонентов системы: $C_2H_5OH - NH_3 - H_2O - TЭОС$ что, очевидно, указывает на дискретность формирующихся частиц кремнезема (Камашев, 2002). Сравнение экспериментальных и рассчитанных теоретически значений скоростей осаждения показывает, что в случае относительно малых (менее 600 нм) размеров частиц значения значительно ниже расчетных.

С одной стороны, снижение скорости осаждения может являться результатом образования в сгущенной суспензии различных плоских агрегатов из сферических частиц (поскольку для маленьких сфер кремнезема и соответствующих им низких концентрациях потенциал определяющих ионов, силы электростатического отталкивания относительно малы), присоединением которых и осуществляется процесс роста надмолекулярного кристалла. Увеличение размеров частиц и соответствующее ему увеличение pH раствора препятствует агрегации, и мы имеем экспериментальные скорости осаждения, близкие к рассчитанным теоретически.

С другой стороны, используемая в расчетах по уравнению Стокса плотность частицы может быть завышенной, вследствие иерархической структуры коллоидных частиц. Последнее приводит к включению физически адсорбированной и химически связанной воды в структуру сферической частицы, что в свою очередь приводит к снижению плотности и, как следствие, отличию экспериментальных данных от расчетных. Наличие физически адсорбированной и воды в виде гидроксил ионов подтверждается методами дериватографического анализа. На кривых ТГ, помимо потери воды в интервале 100—150 °С, имеет место потеря в интервалах 350—400, 550—600, 750—800 и 900 °С (табл. 2.1.4), что можно интерпретировать как отрыв химически связанной воды от структур разного порядка. Общее содержание воды в полученных образцах после низкотемпературной сушки составляет около 15 % от массы.

Анализ формирующихся надмолекулярных структур в зависимости от скорости осаждения МСЧК показал, что оптимальной скоростью осаждения монодисперсных частиц кремнезема, при которой происходит образование упорядоченных опаловых матриц, является значение не более 10 мм в сутки, превышение которой приводит к нарушениям в структуре (рис. 2.1.2). Это связано с тем, что в случае больших скоростей осаждения происходит образование высокой концентрации дисперсной фазы в зоне роста надмолекулярного кристалла более 48 мас. % (Сердобинцева, Калинин, 2000), что увеличивает дефектность образующейся матрицы.

В настоящее время существует множество гипотез как относительно механизма формирования сферических частиц кремнезема, так и механизма их

Таблица 2.1.4

**Потеря веса образцов опалового материала
по данным термогравиметрии**

Температурный интервал, °С	Потеря веса, мг	Потеря веса, %
20÷200	12.0	9.23
200÷350	2.4	1.85
350÷435	1.0	0.77
435÷500	1.6	1.23
500÷550	0.6	0.46
650÷710	1.0	0.77
810÷865	1.4	1.08
865÷1000	1.0	0.76

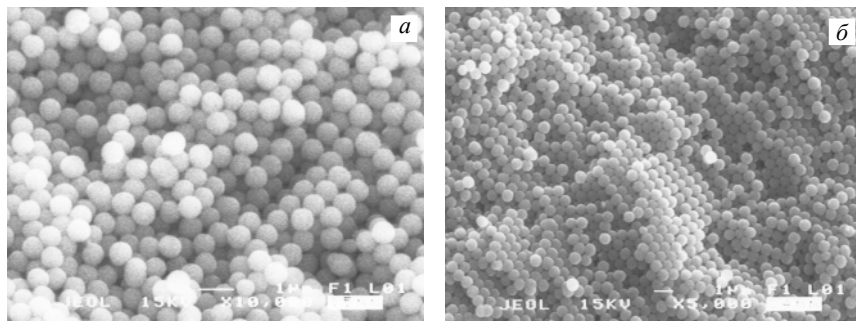


Рис. 2.1.2. Пример надмолекулярной структуры, сформировавшейся в условиях высоких «пересыщений» ($W_{oc} > 10$ мм/сут), вследствие «больших» размеров частиц — *a* и «маленьких» ($W_{oc} < 10$ мм/сут) — *б*

надмолекулярной организации (Денискина и др., 1987). Известно, что сферические частицы кремнезема являются вторичными образованиями (Денискина и др., 1987; Davydov et. al., 2000) и, в свою очередь, состоят из более маленьких частиц (рис. 2.1.3). В то же время полученные нами результаты по осаждению свидетельствуют о наличии еще одного уровня агрегации. Таким образом, на основании имеющихся и полученных экспериментальных данных нами предложена иерархическая модель образования сферической частицы кремнезема (рис. 2.1.4). Согласно предложенной модели, образующиеся в результате конденсации разветвленные полимерные цепочки полисилокс-

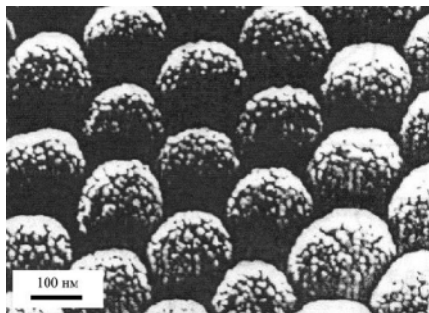


Рис. 2.1.3. СЭМ изображение поверхности опаловой матрицы, состоящей из 220 нм сферических частиц кремнезема, после травления HF (Davydov, 2000)

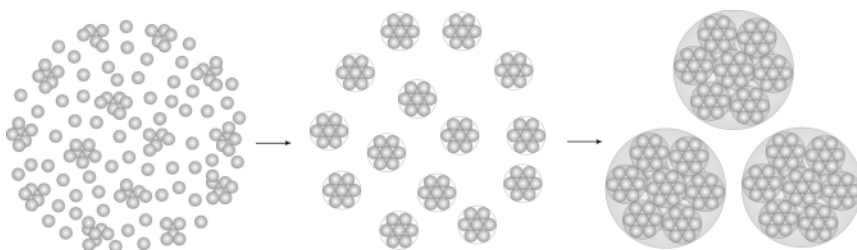


Рис. 2.1.4. Схема образования сферических частиц кремнезема по принципу иерархической агрегации (Камашев, 2003)

санов за счет стремления поверхностной энергии к минимуму сворачиваются в первичные сферические частицы кремнезема диаметром 2.5—3.0 нм. Агрегация подобных первичных частиц приводит к образованию вторичных сфер диаметром 10—50 нм, дальнейшая агрегация которых приводит к образованию собственно сферических частиц кремнезема (200—600 нм), из которых, в свою очередь, складывается надмолекулярная структура. Наблюдаемый интервал в размерах вторичных и конечных сфер кремнезема обеспечивается за счет влияния на размер первичного зародыша концентрации исходных компонентов системы.

Таким образом, тот факт, что размеры частиц не образуют непрерывного ряда и имеют дискретный характер, а также имеют значительно более низкие, относительно расчетных, скорости осаждения, объясняется иерархической структурой агрегатов аморфных сферических образований. Проведенный статистический анализ размеров сферических частиц кремнезема на основе электронно-микроскопических снимков показал наличие дискретного распределения их размеров, проявляющегося с определенной периодичностью. Подтверждена колебательная зависимость размеров от концентрации компонентов системы гидролиза в области малых (менее 400 нм) частиц.

Способность соединения образовывать коллоидные растворы напрямую зависит от его растворимости. Чем она меньше, тем легче образуется коллоидный раствор (Чухров, 1955). Таким образом, основной реакцией синтеза коллоидных частиц является взаимодействие двух компонентов реакции с образованием малорастворимого третьего. Зависимость размеров коллоидных частиц от концентрации компонентов реакции была предложена П. П. Веймарном (1906) и представляет собой параболу (рис. 2.1.5). Полученные нами зависимости размеров образующихся частиц кремнезема от концентрации воды в системе (как одного из участников реакции гидролиза) носят колебательный характер (Камашев, 2002), что отличает их от зависимости П. П. Веймарна, особенно в области низких концентраций (рис. 2.1.6).

Связано это, на наш взгляд, с характером распределения по размерам образующихся в результате реакции гидролиза частиц кремнезема. Действительно, в процессе иерархической агрегации значения размеров конечных сфер кремнезема не могут образовывать непрерывного ряда, что и наблюдается экспериментально. Однако общий характер зависимости вполне сопоставим с предложенной П. П. Веймарном, которая обладает тонкой колебательной структурой, проявление которой особенно сильно в области низких концентраций и размеров частиц. Это связано, по-видимому, с маленьким шагом дискретности (размер первичного зародыша порядка 2.5 нм), вследствие чего она нивелируется в области больших по размерам сферических частиц кремнезема.

Согласно имеющимся в настоящее время данным структурных исследований природного благородного опала установлено, что его образование происходит в условиях щелочных ($\text{pH} > 7$) сред (Калинин, Сердобинцева, 2003), а также что наиболее характерным типом структурирования сферических частиц кремнезема в опаловую матрицу является их упорядочение по принципу плотнейших упаковок. Проведенные нами эксперименты по синтезу и осаждению монодисперсных сферических частиц кремнезема в различных условиях показали наличие прямой зависимости типа упаковки от концентрации воды, ионов аммония и размеров частиц. Подобная зависимость типа упаковки формирующейся надмолекулярной структуры от условий осаждения яв-

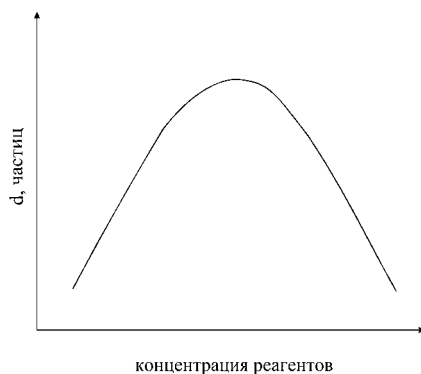


Рис. 2.1.5. Зависимость размеров частиц от концентрации исходных реагентов по П. П. Веймарну (1906)

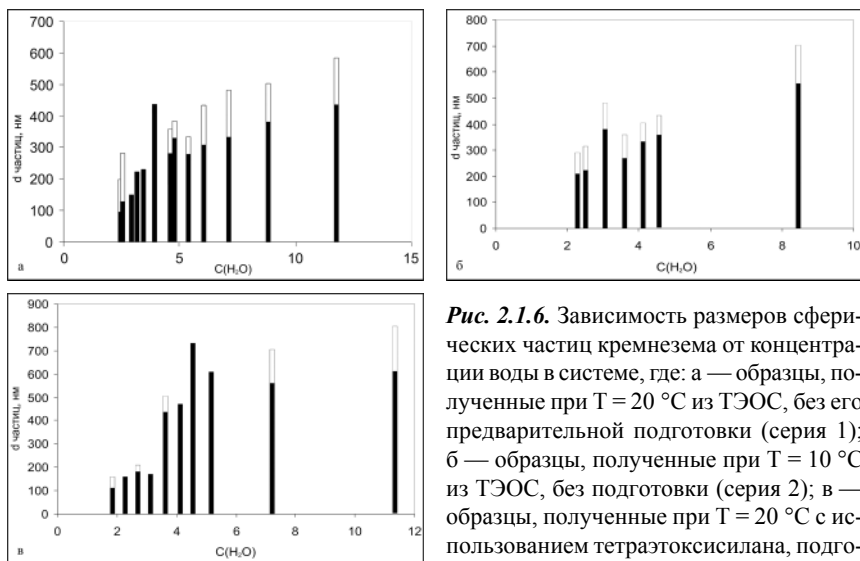


Рис. 2.1.6. Зависимость размеров сферических частиц кремнезема от концентрации воды в системе, где: а — образцы, полученные при T = 20 °C из ТЭОС, без его предварительной подготовки (серия 1); б — образцы, полученные при T = 10 °C из ТЭОС, без подготовки (серия 2); в — образцы, полученные при T = 20 °C с использованием тетраэтоксисилана, подготовленного по предложенной нами комбинированной методике (серия 3)

ляется следствием различных скоростей осаждения частиц кремнезема и pH среды (Камашев, 2001) (рис. 2.1.7).

Действительно, при высоких значениях pH среды осаждения мы имеем сферические частицы кремнезема, окруженные плотной оболочкой противоионов, что вызывает их электростатическое отталкивание. В результате при осаждении частиц на поверхность надмолекулярного кристалла сферические частицы кремнезема, окруженные плотным слоем противоионов, занимают такие положения в структуре, которые обусловлены отталкиванием оседающих частиц от поверхности аналогично заряженных глобул, находящихся в структуре. Как следствие, мы имеем максимальное заполнение пространства по принципу плотнейших упаковок.

Ситуация меняется при низких значениях pH и маленьких размерах (менее 400 нм) частиц кремнезема, что приводит к уменьшению общей поверхности коллоидных частиц и еще большему снижению концентрации противоионов и, как следствие, силы их электростатического отталкивания. При медленном осаждении данных частиц на поверхность надмолекулярной структуры между ними и частицами на поверхности могут образовываться связи, препятствующие осаждению частиц в наиболее выгодных позициях, что приводит к снижению коэффициента заполнения частицами пространства.

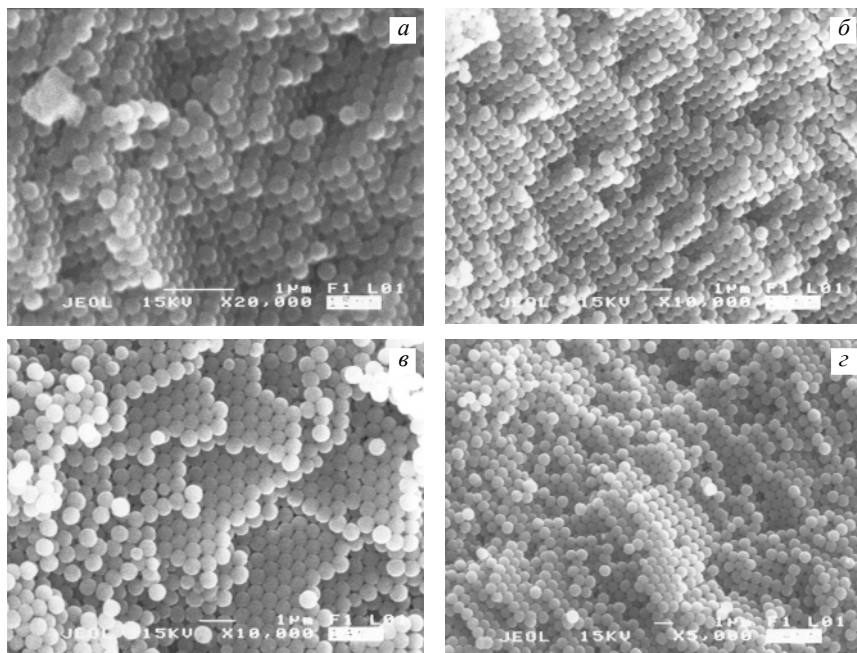


Рис. 2.1.7. Изменение типа упаковки сферических частиц кремнезема в надмолекулярную матрицу с увеличением концентрации ионов аммония и гидроксил ионов в системе, а следовательно, и пересыщения в реакции гидролиза ТЭОС. От кубической примитивной не плотнейшей (а, б) к примитивной гексагональной (в, г)

Известно, что формирование благородного опала в природе происходит в условиях, близких к нормальным. Следовательно, полученные нами данные, с учетом некоторых ограничений, связанных с условиями проведения синтеза, могут быть использованы для определения на основе анализа типа упаковки сфер кремнезема в опаловой матрице, кислотно-щелочных условий формирования благородного опала в природе.

Согласно полученным данным, тип упаковки сферических частиц в опаловых матрицах зависит от pH золя и размеров сфер кремнезема. При pH 7.5—8.0 реализуется преимущественно примитивная кубическая упаковка частиц. Повышение pH до 8.5—9.0 приводит к образованию гексагональной упаковки при соответствующем увеличении размеров частиц. При более высоких значениях pH формируется плотнейшая упаковка, характерная для природного благородного опала.

В зависимости от условий синтеза форма образующихся частиц кремнезема достаточно разнообразна (рис. 2.1.8) и трактуется нами с позиций их

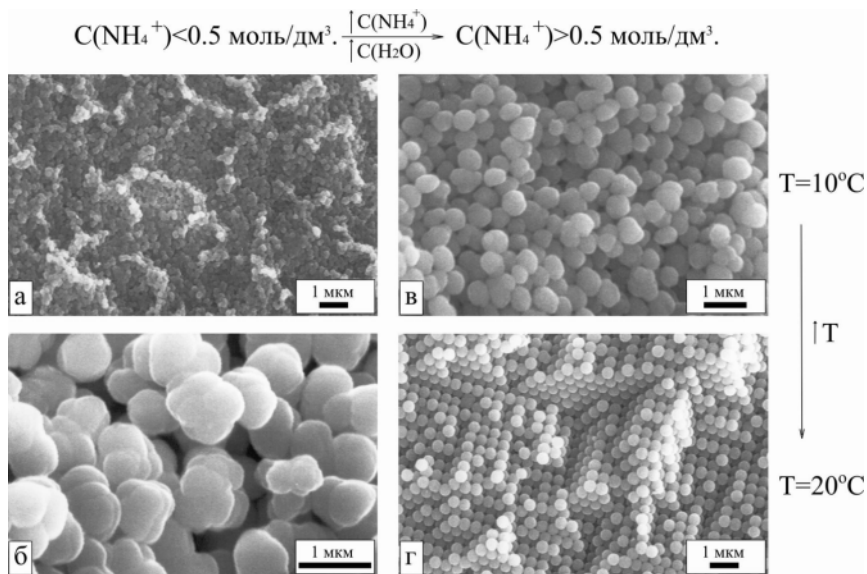


Рис. 2.1.8. Зависимость формы и организации частиц от концентрации аммиака в системе и температуры реакции синтеза

иерархической структуры, на основе которой предложены вероятные механизмы образования наблюдаемых экспериментально форм частиц кремнезема (Камашев, 2002) (рис. 2.1.9), которые удовлетворительно описываются в рамках их иерархического строения.

Заключение

В результате проведенных исследований по синтезу надмолекулярных структур кремнезема и их физико-химическому исследованию нами была предложена комбинированная методика синтеза надмолекулярных структур кремнезема, основанная на комбинации известных методов подготовки ТЭОС к реакции гидролиза, которая позволяет получать монодисперсные частицы диаметром от 200 до 600 нм в интервале соотношения компонентов системы: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, равном: $C(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 91.0 - 68.8 \text{ моль/дм}^3$, $C(\text{NH}_3) = 1.4 - 7.1 \text{ моль/дм}^3$, $C(\text{H}_2\text{O}) = 7.3 - 24.1 \text{ моль/дм}^3$ соответственно, при $C(\text{ТЭОС}) = 0.280 \pm 0.016 \text{ моль/дм}^3$, с хорошей воспроизводимостью.

Размеры частиц кремнезема, образующиеся в результате гидролиза тетраэтоксисилана, не образуют непрерывного ряда и имеют дискретный характер, что в совокупности с колебательным характером зависимости размеров сферических частиц кремнезема от концентрации компонентов системы сви-

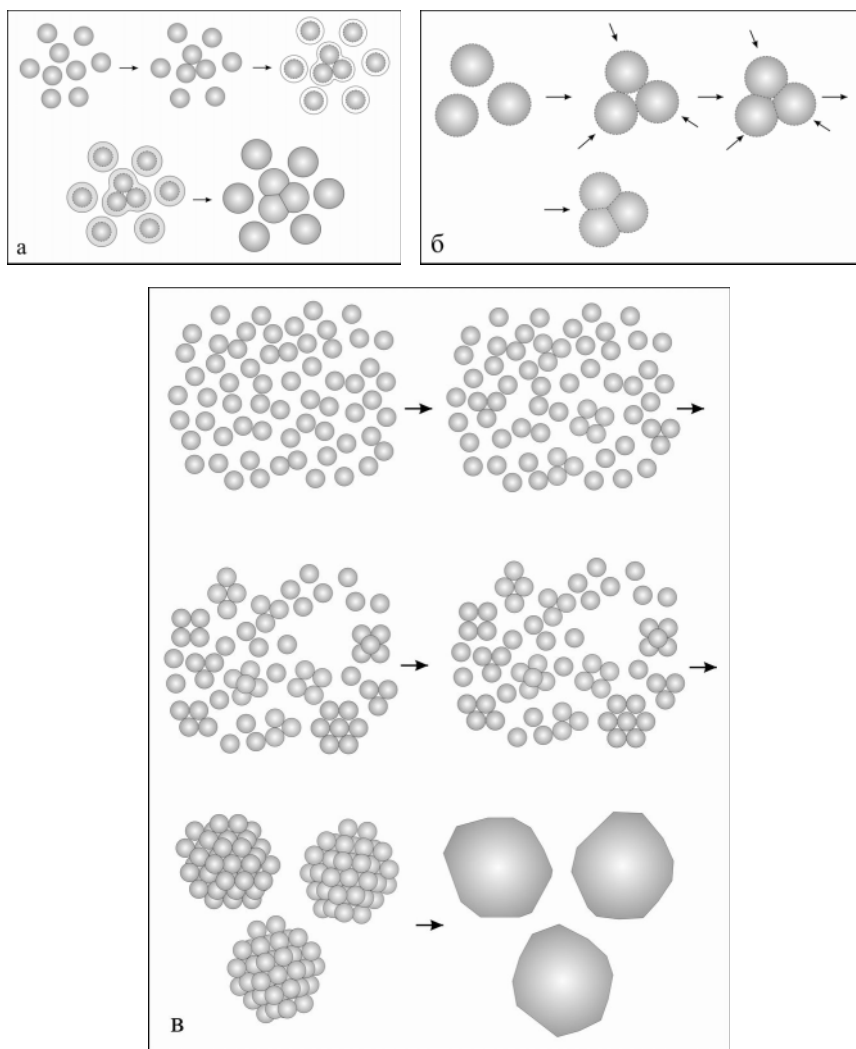


Рис. 2.1.9. Вероятный механизм образования частиц кремнезема на основе их иерархического строения: а, б — агрегированные, в — плохоокатанные

детельствует, по нашему мнению, об иерархической структуре агрегатов аморфных сферических образований. При этом оптимальная скорость осаждения частиц кремнезема, необходимая для упаковки монодисперсных сферических частиц кремнезема в надмолекулярную структуру, составляет менее 10 мм/сут, при более высоких скоростях происходит нарушение упорядоченной структуры, что связано, по нашему мнению, с высоким содержанием дисперсной фазы в зоне роста надмолекулярного кристалла. Примеси катионов переходных d-элементов в получаемых надмолекулярных структурах находятся в одних пределах как для образцов опаловых матриц, полученных из тетраэтоксисилана, прошедшего подготовку, так и без нее. Таким образом, если катионы металлов и оказывают влияние на морфологию и монодисперсность частиц кремнезема, то это влияние систематическое. Следовательно, преимущества комбинированной подготовки тетраэтоксисилана связаны с тем, что в результате предварительного гидролиза происходит образование промежуточного соединения, дальнейший гидролиз которого приводит к образованию более монодисперсных систем.

Тип упаковки сферических частиц в структуру зависит от pH золя и размеров сфер кремнезема. При pH 7.5—8.0 реализуется преимущественно примитивная кубическая упаковка частиц. Повышение pH до 8.5—9.0 приводит к образованию примитивной гексагональной упаковки. Дальнейшее увеличение pH > 9 дает нам плотнейшую упаковку, характерную для природного благородного опала.

Автор выражает особую признательность А. М. Асхабову за ряд ценных идей и замечаний.

2.2. МЕРА НЕРАВНОВЕСНОСТИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИОМИНЕРАЛОВ

Рост биоминералов в биологических системах отличается от абиогенной кристаллизации тех же химических соединений как по условиям синтеза, так и по размерам образующихся кристаллов. В живой клетке происходят сложные цепочки химических превращений органических и неорганических веществ, в результате которых в пространстве, окружающем клетку, создаются условия для синтеза неорганических и органических кристаллических соединений — биоминералов. Хорошо известно, что биоминералы в живом организме выполняют разные функции: служат защитой, слагают скелет для поддержки мягких тканей, являются временным хранилищем веществ, или отходами метаболизма. Причем для физиогенных биоминералов размеры кристаллитов определяются теми функциями, которыми живой организм в результате естественного отбора наделил данные органоминеральные агрегаты. В последнем случае зарождение и рост кристаллов непосредственно контролируются клеткой. Кристаллиты патогенных биоминералов, являющихся, как правило, частично или полностью отходами жизнедеятельности самого организма или чужеродной культуры, не ограничиваются в размерах и растут до тех пор, пока не изменятся физико-химические условия синтеза. Биогенное минералообразование, достигающее больших масштабов в природе в результате деятельности микроорганизмов, происходит по тем же элементарным механизмам, что и в высшем биологическом организме. Таким образом, установление причин и механизмов роста биоминералов является актуальной задачей минералогии, биологии и медицины.

В биоминералообразовании тесно переплетены процессы зарождения и роста кристаллической фазы, поэтому анализ неравновесных термодинамических условий синтеза затруднен. Однако есть важная характеристика функционирования клетки — ее метаболизм. Скорость обмена веществом клетки с питательной средой служит важным показателем степени неравновесности процесса жизни клетки, обуславливающим размеры кристаллитов биоминералов. Важно отметить одно обстоятельство: скорости процессов метаболизма клетки и роста биоминералов могут сильно различаться. По существу, биоминералообразование — процесс медленный и вторичный, но его результат оказывается весьма существенным для биологического организма. Сложный химический состав питательной среды и широкий спектр биохимических реакций в клетке не позволяют напрямую рассчитать величину отклонения от равновесия. Однако в значительно более простом абиогенном синтезе кристаллов тех же соединений удастся оценить степень не-

равновесности физико-химической системы в зоне роста кристалла. Элементарные процессы на поверхности растущего кристалла не столь разнообразны, как химические реакции в живой клетке, и поэтому сравнительные эксперименты по абиогенному синтезу могут служить моделью биоминералообразования.

Ранее нами был предложен способ оценки меры неравновесности физико-химической системы через расчет локального производства энтропии (Ракин, 2006). На примерах роста кристаллов из раствора и расплава были получены формулы для вычисления локального и удельного производства энтропии. Известно, что в линейном неравновесном режиме открытая термодинамическая система стремится к стационарному состоянию, для которого, согласно теореме И. Пригожина, производство энтропии достигает минимума (Пригожин, Кондепуди, 2002). Для таких систем производство энтропии учитывает все процессы, идущие в системе, и, по существу, является интегральной мерой отклонения от равновесия. Для нелинейных систем, в которых возникают диссипативные структуры, производство энтропии не достигает минимума, но стремится к некоторому стационарному состоянию.

Производство энтропии при образовании диссипативных структур Тьюринга в диффузионно-кинетической системе

Пусть в диффузионной колонке длиной 10 см происходит диффузия двух компонентов X и Y. Третий компонент — растворитель — не участвует в химических превращениях. Введем четвертый компонент — A, участвующий в химических реакциях, который может поступать или выноситься из системы через твердую или газовую фазу таким образом, что концентрация его поддерживается постоянной 2 моль/л по всей длине колонки. Рассмотрим следующие “элементарные” реакции в системе:



Выберем начальные условия модели следующим образом: исходное распределение компонента X неравномерное, при среднем значении концентрации 2 моль/л, а компонента Y — равномерное, с концентрацией 3 моль/л (рис. 2.2.1, а). Пусть коэффициенты диффузии компонентов X и Y соответствуют 10^{-6} и $5 \cdot 10^{-6}$ см²/с и сравнимы с коэффициентами диффузии растворимых солей в воде, а площадь сечения колонки 1 см².

Константы реакций k_1 и k_2 примем равными 10^{-5} и $2 \cdot 10^{-6}$ л²·моль⁻²·с, а k_3 и k_4 — 10^{-5} и $6 \cdot 10^{-6}$ л·моль⁻¹·с.

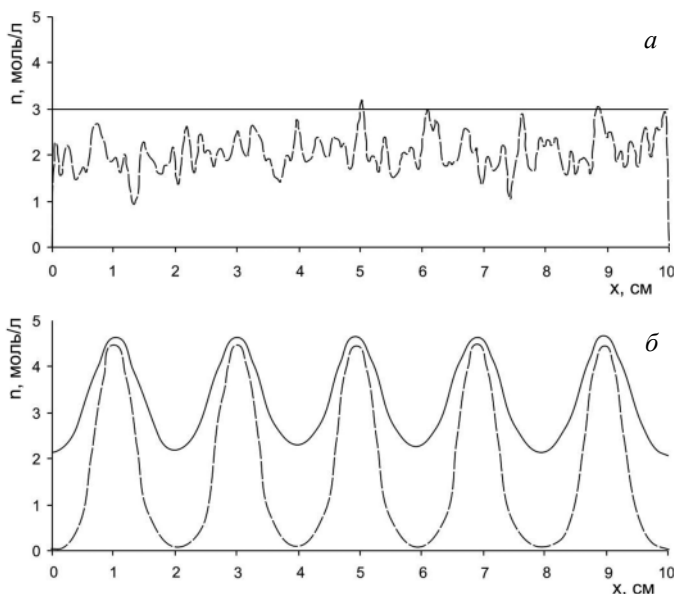


Рис. 2.2.1. Начальное (а) и стационарное (б) состояние системы.
Пунктирная линия — распределение компонента X, непрерывная — Y

Согласно “элементарным” химическим реакциям (2.2.1-2) развитие системы описывается дифференциальными уравнениями:

$$\dot{n}_1 = D_1 n_1'' + k_1 [A] n_1^2 - k_2 n_1^3 - k_3 n_1 n_2, \quad (2.2.3)$$

$$\dot{n}_2 = D_2 n_2'' + k_3 n_1 n_2 - k_4 n_2^2, \quad (2.2.4)$$

в которых точка над символом означает производную по времени, а два штриха — вторую производную по координате, $[A]$ — концентрация компонента А. Численное моделирование эволюции системы при нулевом градиенте концентраций на краях закрытой с обеих сторон колонки приводит к стационарному состоянию — структуре Тьюринга, изображенной на рис.2.2.1,б.

В зависимости от случайного начального распределения компонента X формируются от 1 до 5 волн по длине колонки, но наиболее вероятны 3 волны.

Рассчитаем производство такой системой термодинамической энтропии. Локальное производство энтропии в неравновесном процессе одномерной диффузии и химической реакции выражается в виде

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_r = - \sum_k J_k \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \sum_\lambda \frac{A_\lambda}{T} v_\lambda. \quad (2.2.5)$$

Удельное производство энтропии такой системой составляет:

$$P^* = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{V} \int_V \sigma dx. \quad (2.2.6)$$

В производстве энтропии кроме изотермической диффузии двух компонентов вносит вклад и перекрестная диффузия компонентов X, Y и растворителя. Это условие выражается формулами:

$$\sigma_D = -\frac{J_1}{T} \mu'_1 - \frac{J_2}{T} \mu'_2 - \frac{J_3}{T} \mu'_3, J_k = \sum_j L_{kj} F_j, \quad (2.2.7)$$

поскольку потоки в линейном режиме можно связать линейными функциями с термодинамическими силами с помощью феноменологических коэффициентов.

В уравнениях (2.2.7) градиенты (обозначенные штрихом) и потоки не являются независимыми, а связаны уравнениями Гиббса-Дюгема и неподвижности центра масс.

$$n_1 \mu'_1 + n_2 \mu'_2 + n_3 \mu'_3 = 0 \text{ и } J_1 V_1 + J_2 V_2 + J_3 V_3 = 0,$$

где n_i — концентрация, V_i — парциальный молярный объем компонента i . Учтем, что градиент химического потенциала и поток четвертого компонента A по условиям модели равны нулю.

Кроме того, с точностью до компонента A можем записать:

$$n_1 + n_2 + n_3 \approx n_0 = N/V \text{ и } V_1 X_1 + V_2 X_2 + V_3 X_3 \approx V/N,$$

где n_0 — общее число молей двух компонентов и растворителя, X_i — мольная доля компонента. Учитывая последние четыре выражения, формула (2.2.7) может быть преобразована к виду, в котором термодинамические силы выражены через химические потенциалы растворенных компонентов:

$$\sigma_D = F_1 J_1 + F_2 J_2, \quad (2.2.8)$$

где

$$F_1 = -\frac{1}{T} \left[\mu'_1 + \frac{n_1 V_1}{n_3 V_3} \mu'_1 + \frac{n_2 V_1}{n_3 V_3} \mu'_2 \right], F_2 = -\frac{1}{T} \left[\mu'_2 + \frac{n_2 V_2}{n_3 V_3} \mu'_2 + \frac{n_1 V_2}{n_3 V_3} \mu'_1 \right] \quad (2.2.9)$$

Но потоки, согласно обобщенному эмпирическому уравнению Фика, можно записать в виде

$$J_1 = -D_{11} n'_1 - D_{12} n'_2, J_2 = -D_{21} n'_1 - D_{22} n'_2. \quad (2.2.10)$$

Перекрестные коэффициенты диффузии в нашей системе приняты равными $D_{12}=D_{21} = -5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и на порядок меньше основных коэффициентов диффузии.

Химические потенциалы компонентов и их градиенты зависят от обоих компонентов и растворителя. С учетом малых концентраций двух компонен-

тов по сравнению с растворителем можно считать химические потенциалы функциями мольных долей в приближении идеального раствора:

$$\mu_k = \mu_{0k} + RT \ln X_k, \quad (2.2.11)$$

где $X_1 + X_2 + X_3 + X_4 = 1$ и

$$X_3 = 1 - (X_1 + X_2 + X_4) \approx 1. \quad (2.2.12)$$

Из уравнения Гиббса-Дюгема можно получить три формулы для компонентов $k=1, 2, 3$:

$$n_1 \frac{\partial \mu_k}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \mu_k}{\partial n_2} + n_3 \frac{\partial \mu_k}{\partial n_3} = 1 \quad (2.2.13)$$

На основании формулы Льюиса и приближения (2.2.12) для основных и перекрестных инкрементов химпотенциала получены упрощенные формулы:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} = \frac{RT}{n_1}, \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} = \frac{RT}{n_2},$$

$$\frac{\partial \mu_3}{\partial n_1} = \frac{\partial \mu_3}{\partial n_2} = -\frac{RT}{n_0},$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} = -\frac{RT(n_1 + n_2)}{n_1 n_0},$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} = -\frac{RT(n_1 + n_2)}{n_2 n_0}.$$

Используя известные из термодинамики выражения

$$\mu'_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} n'_1 + \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} n'_2 \text{ и } \mu'_2 = \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} n'_1 + \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} n'_2$$

для градиентов химического потенциала компонентов X и Y , получим окончательные формулы:

$$\mu'_1 = RT \left[\frac{n'_1}{n_1} - \frac{(n_1 + n_2)}{n_2 n_0} n'_2 \right] = RT B_{11}, \mu'_2 = RT \left[\frac{n'_2}{n_2} - \frac{(n_1 + n_2)}{n_1 n_0} n'_1 \right] = RT B_{22}.$$

Для термодинамических сил формулы в принятых обозначениях выглядят как

$$F_1 = -R \left[B_1 \left(1 + \frac{n_1^2}{n_3^2} \right) + \frac{n_2 n_1}{n_3^2} B_2 \right], F_2 = -R \left[B_2 \left(1 + \frac{n_2^2}{n_3^2} \right) + \frac{n_2 n_1}{n_3^2} B_1 \right]. \quad (2.2.14)$$

Таким образом, вклад диффузии выражается формулой (2.2.8) в которой потоки выражены формулами (2.2.10), а силы — (2.2.14).

Вклад химических реакций (2.2.1-2) в скорость производства энтропии можно вычислить, учитывая, что

$$v = (R_{\lambda f} - R_{\lambda r}) A_{\lambda} = RT \ln \frac{R_{\lambda f}}{R_{\lambda r}}.$$

Для производства энтропии при химической реакции получим выражение:

$$\sigma_r = \sum_{\lambda} \frac{A_{\lambda}}{T} v_{\lambda} = R(R_{1f} - R_{1r}) \ln \frac{R_{1f}}{R_{1r}} + R(R_{2f} - R_{2r}) \ln \frac{R_{2f}}{R_{2r}}, \quad (2.2.15)$$

в котором скорости прямых и обратных реакций выражаются формулами:

$$R_{1f} = k_1 [A] n_1^2,$$

$$R_{1r} = k_2 n_1^3,$$

$$R_{2f} = k_3 n_1 n_2,$$

$$R_{2r} = k_4 n_2^2.$$

Подставив соответствующие выражения в формулу (2.2.5), получим локальное производство энтропии в виде:

$$\sigma = F_1 J_1 + F_2 J_2 + R(R_{1f} - R_{1r}) \ln \frac{R_{1f}}{R_{1r}} + R(R_{2f} - R_{2r}) \ln \frac{R_{2f}}{R_{2r}}.$$

Расчеты значений удельного производства энтропии на литр объема системы в ходе формирования стационарной структуры приведены на рис.2.2.2. Значительные колебания производства энтропии на начальном этапе сменяются достижением постоянного значения после установления стационарного состояния. Причем величина производства энтропии в стационарном состоянии зависит от частоты диссипативной макроструктуры, сформировавшейся в данной системе (рис. 2.2.3). Упрощающие условия, использованные нами

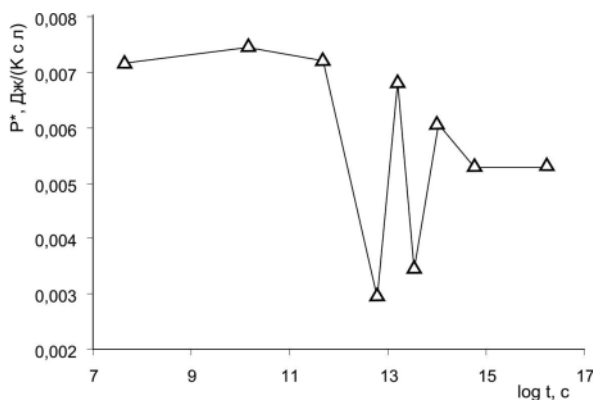


Рис. 2.2.2. Колебания удельного производства энтропии во времени

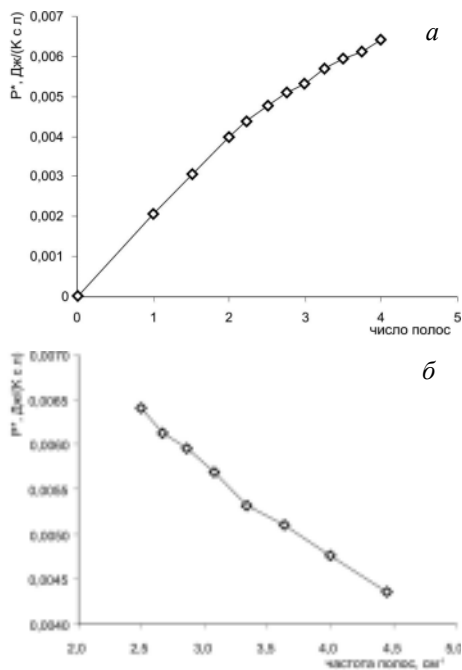


Рис. 2.2.3. Зависимость степени неравновесности открытой диссипативной системы от сложности структуры: а) — от числа полос в колонке в расчете на длину колонки 10 см, б) — от пространственной частоты

линейной шкала зависимости производства энтропии от легко измеряемой физической переменной — характерного размера структуры — придает особую значимость данной “меры неравновесности” физико-химической системы. Квантование периодической диссипативной структуры (от одной до 5 волн в данной модели) приводит к квантованию общего производства энтропии открытой системой.

Производство энтропии как мера неравновесности при описании процессов кристаллизации в диффузионной кальцево-фосфатной системе

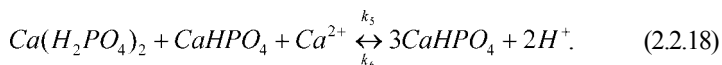
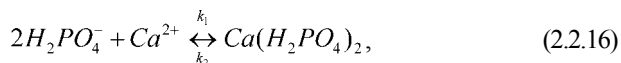
Ранее нами было установлено, что в гелевых средах при несимметричной схеме диффузии формируются структуры Лизеганга из аморфного фосфата кальция двух типов (Ракин, 2003). Причем в гелевой колонке в разных ее частях и не одновременно происходит кристаллизация трех кристаллических разновидностей фосфата кальция: брушита, октакальцийфосфата и гидроксипапати-

при получении формулы для производства энтропии при диффузии компонентов, позволили облегчить расчеты, но, к сожалению, незначительно. Известно, что перекрестные коэффициенты диффузии многих веществ в многокомпонентных растворах часто на порядок меньше собственных коэффициентов диффузии. Численные расчеты показывают, что влиянием перекрестной диффузии как в уравнениях Фика (2.2.10), так и в формулах для термодинамических сил (2.2.9) можно пренебречь. Тем более что вклад химической реакции в производство энтропии, как правило, значительно превышает вклад диффузии в наиболее активно развивающихся частях системы. Важно отметить, что производство энтропии в первом приближении линейно зависит от пространственной частоты структуры (рис. 2.2.3) или ее характерного размера. Близкая к

та. Особая сложность задачи связана с тем, что кристаллы брушита специфического габитуса формируются в тех частях геля, где pH составляет более 7 (область термодинамической стабильности гидроксипапатита), а гидроксипапатит вероятно может формироваться в условиях, когда водородный показатель ниже 6 (область стабильности брушита).

Можно предположить, что синтез неравновесных кристаллических фаз тесно связан с кинетикой химических реакций между аморфными фазами, и момент зарождения неравновесной кристаллической фазы тесно связан со степенью неравновесности системы на данном участке системы. Проверим эту гипотезу расчетами локального производства термодинамической энтропии в кальциево-фосфатной распределенной гелевой системе.

Рассмотрим модель физико-химической системы, включающую одномерную диффузию компонентов в колонке и три химические реакции между компонентами



Выбор такой модели базируется на расчетных экспериментах имеющих большую степень сходства с физико-химическими опытами над кальциево-фосфатной системой (рис.2.2.4) (Ракин, Каткова, 2003).

Запишем скорости химических реакций в виде

$$\begin{aligned} R_{1f} &= k_1 n_1^2 n_2, R_{1r} = k_2 n_3, \\ R_{2f} &= k_3 (n_2 n_3 - \text{ПР}), R_{2r} = k_4 n_4^2, \\ R_{3f} &= k_5 n_2 n_3 n_4, R_{3r} = k_6 n_4^3, \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

где ПР — критическое произведение концентраций, начиная с которых реакция (2.2.17) начинает идти, n_{1-4} —

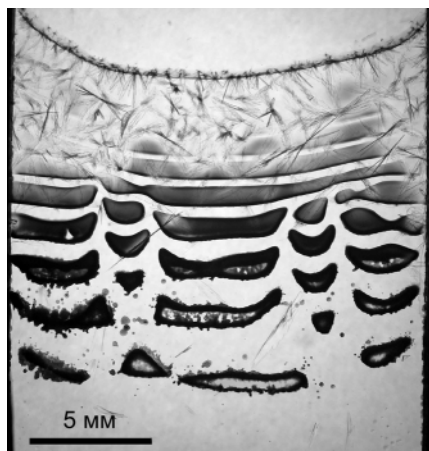


Рис. 2.2.4. Кристаллизация фосфатов кальция в геле при встречной диффузии реагентов. Эксперимент в оптической кювете толщиной 1 мм. 90 часов от начала эксперимента. В верхней части геля образуется пластинчатый брушит, а в нижней части — глобулярный октакальцийфосфат

молярные концентрации компонентов соответственно дигидрофосфат-иона, иона кальция, монокальцийфосфата и дикальцийфосфата.

Диффузионные и кинетические коэффициенты модели, при которых наблюдается наибольшее приближение к физико-химическому опыту, приведены ниже.

$$\begin{aligned} D_1 &= 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}, & k_1 &= 0.4 \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \\ D_2 &= 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}, & k_2 &= 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}, \\ D_3 &= 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}, & k_3 &= 0.8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}, \\ D_4 &= 1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}, & k_4 &= 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}, \\ D_5 &= 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}, & k_5 &= 0.2 \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \\ \text{PR} &= 0.03 \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}, & k_6 &= 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \end{aligned}$$

где D_5 — коэффициент диффузии ионов гидроксония в гелевой среде. Локальное производство энтропии в диффузионно-кинетической системе будем определять суммой членов, отвечающих за диффузию компонентов и химические реакции между ними, и не учитывать термический и другие термодинамические эффекты в кальциево-фосфатной системе. Такое ограничение связано с незначительностью вклада этих процессов в производство энтропии.

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_R = - \sum_k \frac{J_k}{T} \nabla \mu_k + \sum_j \frac{A_j}{T} v_j. \quad (2.2.20)$$

При расчете диффузионной составляющей производства энтропии следует иметь в виду, что градиенты и диффузионные потоки пяти компонентов и самого растворителя, находящихся в системе, не являются независимыми согласно уравнению Гиббса-Дюгема и условию неподвижности центра масс. Кроме того, существуют перекрестные диффузионные процессы, но, учитывая, что перекрестные эффекты вносят незначительную коррективу в полученный результат, упростим задачу до расчета собственного диффузионного вклада компонентов. Влияние гелевой матрицы на диффузию растворенных компонентов отражается в пониженных значениях коэффициентов диффузии. По этой же причине уравнение неподвижности центра масс можно не использовать: матрица геля в значительной степени ограничивает подвижность растворителя, но в меньшей степени влияет на растворенные компоненты.

Таким образом, будем рассчитывать диффузионный вклад в локальное производство энтропии через собственные коэффициенты диффузии и градиенты концентрации компонентов:

$$\sigma_D = - \sum_k \frac{J_k}{T} \mu'_k = R \sum_k \frac{D_k}{n_k} n_k'^2. \quad (2.2.21)$$

Ионы водорода (ионы гидроксония) принимают активное участие в химических реакциях и диффузии, однако в формулы скоростей химических реак-

ций (2.2.19) их концентрация не входит в явном виде. Упрощенные химические реакции модели (2.2.16—18) не позволяют учесть ряд реакций с участием водорода, поэтому ограничимся только указанными реакциями и диффузией ионов водорода. Принимая во внимание малый коэффициент диффузии дикальцийфосфата (кластеров аморфной фазы), соответствующим диффузионным слагаемым в формуле (2.2.21) также пренебрежем.

Вклад скоростей химических реакций (2.2.19) в производство энтропии запишем в виде:

$$\sigma_R = \sum_j \frac{A_j}{T} v_j = R \sum_j \ln \left(\frac{R_{jf}}{R_{jr}} \right) (R_{jf} - R_{jr}). \quad (2.2.22)$$

Здесь вклад реакции (2.2.17) имеет смысл учитывать только в тех областях гелевой колонки, где скорость прямой реакции R_{2f} принимает положительное значение.

Выполнен численный расчет диффузионно-кинетической модели с параметрами, приведенными выше. Проанализированы серии распределений концентрации компонентов в гелевой колонке (рис.2.2.5,а) и проведены расчеты локального производства энтропии по глубине гелевой колонки (рис.2.2.5,б). Вклад диффузионной составляющей в производство энтропии в целом сравним со вкладом химических реакций, однако в некоторых областях геля — на краях полос Лизеганга — химические реакции протекают наиболее интенсивно, их вклады существенно различны. Прямая реакция (2.2.17) только инициирует образование кластеров дикальцийфосфата и протекает непродолжительное время — только при формировании очередной полосы Лизеганга. Поэтому основную роль в системе играют две реакции — (2.2.16) и (2.2.18) и обратная реакция (2.2.17), которую можно объединить с обратной реакцией (2.2.18) при расчетах производства энтропии согласно выражению (2.2.22).

Важно отметить, что на краях полос, сформированных аморфным осадком дикальцийфосфатного состава, достаточно долго наблюдается высокое значение производства энтропии, а главным образом в этих областях формируется сферокристаллический октакальцийфосфат, содержащий в небольших количествах гидроксиапатит (рис. 2.2.6). Причем, как показывают результаты численного эксперимента, этот эффект продолжается столько же, сколько идет активный рост сферокристаллов. Результаты многочисленных химических экспериментов показывают, что в течение активного роста сферокристаллов октакальцийфосфата значение pH среды кристаллизации составляет менее 6. Однако, известно, что область термодинамической стабильности структуры октакальцийфосфата приходится на интервал pH 6—6.6, а гидроксиапатита — pH>7 (Корбридж, 1982; Чайкина, Никольская, 1973). Таким образом, сферокристаллы октакальцийфосфата с примесью гидро-

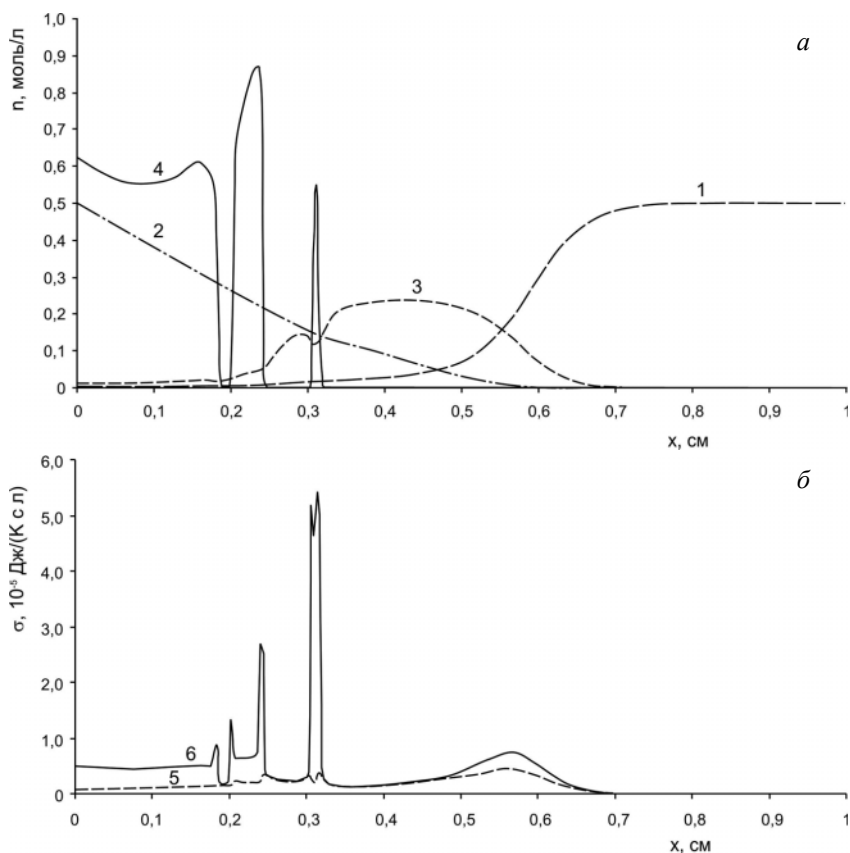


Рис. 2.2.5. Распределение компонентов (а) и удельное производство энтропии (б) в гелевой колонке к 110 минуте вычислительного эксперимента. Кривые отражают распределения: 1 — H_2PO_4^- , 2 — Ca^{2+} , 3 — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 4 — CaHPO_4 , 5 — вклад диффузии в удельное производство энтропии (6)

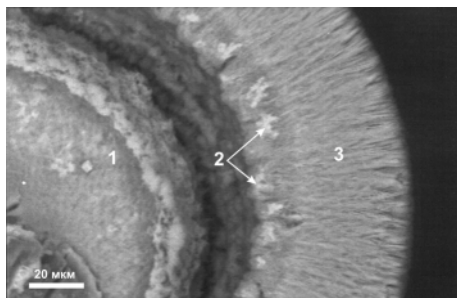


Рис. 2.2.6. Строение глобулы октакальцийфосфата. 1 — аморфное ядро глобулы, имеющее состав, приближающийся к октакальцийфосфату, 2 — микрокристаллы гидроксиапатита, 3 — пластинчатые кристаллы октакальцийфосфата

ксиапатита формируются в области термодинамической устойчивости структуры брушита.

В области интенсивно протекающей реакции (2.2.16) — согласно рис. 2.2.5, б — на глубине 5—7 мм от границы гель-раствор также наблюдается небольшой всплеск производства энтропии. Важно, что именно в этой области происходит зародышеобразование и рост особого, треугольно-подобного брушита (рис. 2.2.7). Его правильно называть «неравновесным», поскольку окис-

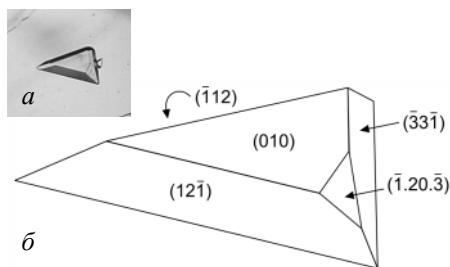


Рис. 2.2.7. Треугольно-подобный уплощенный кристалл брушита, зародившийся в гелевой колонке при недостатке кальция в растворе (а), и результат его кристаллографической расшифровки (б)

лительно-восстановительная обстановка в геле (рН7) не соответствует термодинамическому полю его стабильности. Благодаря высокой скорости роста, кристаллы брушита практически успевают вырасти до размеров 1—2 мм и останавливаются в росте, после того как волнообразный всплеск высокой скорости реакции (2.2.16) (рис. 2.2.5, б) минует местоположение растущего кристалла. Габитус таких кристаллов брушита сформирован как равновесными, так и неравновесными гранями. После того как

фронт реакций (2.2.27) и (2.2.28) достигает области расположения кристалла «неравновесного» брушита и рН окружающего кристалл раствора опускается ниже 6, в область термодинамической стабильности брушита со стороны неравновесных граней начинается скелетный рост брушита иного «равновесного» габитуса (рис. 2.2.8), характерного для поля термодинамической стабильности брушита ($4 < \text{pH} < 6$). Важно отметить, что как изометричный, треугольно-подобный «неравновесный» брушит, так и скелетный «равновесный» зарождается и растет в тех частях физико-химической системы, где производство энтропии относительно невелико по сравнению с участками гелевой среды, где растут сферокристаллы октакальцийфосфата. После окончания процесса в гелевой колонке обнаруживаются кристаллы брушита разного габитуса, выросшие в разное время и в разных условиях (рис. 2.2.9).

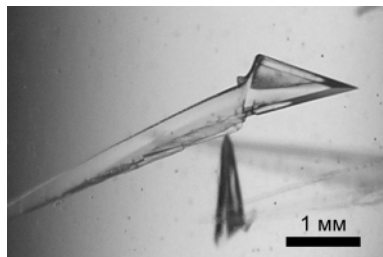


Рис. 2.2.8. Качественная смена режима роста кристалла брушита при равномерном повышении индекса Ca/P и уменьшении рН среды кристаллизации



Рис. 2.2.9. Фрагмент гелевой колонки в пробирке с кристаллами брушита двух морфологических типов

Треугольноподобные кристаллы брушита описаны в работах (LeGeros, LeGeros, 1972; Ohta et al. 1979; Ohta, Tsutsumi, 1982). В частности, в работе (Ohta et al. 1979) описаны кристаллы длиной до 6 мм, на которых представлены грани простых форм: $\{010\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}21\}$, $\{11\bar{2}\}$ и $\{\bar{1}10\}$. В результате проведения морфологических исследований кристаллов неравновесного брушита на гониометре, а также анализа изображений мелкодисперсных кристаллов из отфильтрованного, закристаллизованного и высушенного осадка в контрольных экспериментах показали, что на кристаллах брушита чаще представлены те же грани простых форм, упомянутые ранее в работе (Ohta et al. 1979): призм — $\{\bar{1}21\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{11\bar{2}\}$ и диэдров — $\{010\}$, $\{100\}$, $\{101\}$. Иногда на кристаллах наблюдаются быстрорастущие грани $\{\bar{3}3\bar{1}\}$ и контактирующие с ними несингулярные грани с большими индексами (рис. 2.2.7). Во внешнем облике треугольно-подобных таблитчатых кристаллов брушита не обнаруживаются элементы симметрии, характерные для структуры брушита — $2/m$. По морфологическим признакам треугольно-подобные кристаллы брушита можно отнести только к моноэдрическому классу симметрии. В рамках такого представления можно интерпретировать пластины брушита, наблюдаемые в раскристаллизованном осадке, как «двойники», сросшиеся по плоскости $(0\bar{1}0)$. Ось симметрии «двойникования» структуры совпадает с направлением наиболее быстрого роста кристаллов — $[\bar{1}0\bar{1}]$ и лежит в плоскости $(0\bar{1}0)$. На «сдвоенных» кристаллах наблюдается только один внешний элемент симметрии — ось срастания второго порядка, совпадающая с кристаллографическим направлением $[101]$ и несвойственная структуре брушита. На таких кристаллах призма $\{\bar{1}21\}$ представлена двумя гранями $(\bar{1}10)$, $(\bar{1}12)$, а остальные простые формы имеют только по одной грани. Во внешнем облике плоскогранных кристаллов, выросших в геле при небольших пересыщениях, проявляется плоскость симметрии, совпадающая с плоскостью (010) . Однако каждая из призм $\{\bar{1}21\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{11\bar{2}\}$ на таких кристаллах представлена только двумя гранями. Кроме них на крупных кристаллах встречаются только грани диэдра (010) . Такая резко проявляющаяся асимметрия облика кристаллов брушита связана с преимущественным ростом кристаллов в одном направлении (без центра симметрии). Поэтому при росте кристаллов в направлении $[\bar{1}0\bar{1}]$ фор-

мируются наиболее медленно растущие грани $(12\bar{1})$, $(1\bar{2}\bar{1})$, $(\bar{1}12)$ и $(\bar{1}\bar{1}2)$, а в диаметрально противоположном направлении $[\bar{1}0\bar{1}]$ кристалл демонстрирует быстрорастущие грани $(\bar{1}10)$ и $(\bar{1}\bar{1}0)$, или $(\bar{3}3\bar{1})$ и $(\bar{3}\bar{3}\bar{1})$, окруженные несингулярными гранями и криволинейными поверхностями (рис. 2.2.7). Обнаруженное понижение симметрии кристаллов брушита, растущих в диффузионных анизотропных условиях, согласуется с принципом П. Кюри, но проявляется весьма резко.

Асимметрия облика неравновесных кристаллов брушита обусловлена, по нашим представлениям, высокой чувствительностью скорости роста относительно медленно растущих граней призм $\{\bar{1}21\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{\bar{1}12\}$ и диэдров $\{100\}$, $\{101\}$ к градиентам концентрации в среде кристаллизации и способностью легко срастаться в «двойниковом» положении (при совпадении осей $[101]$ структуры) по плоскостям вхождения в структуру кристаллизационной воды и также формировать незакономерные сростки. Важно напомнить, что при синтезе кристаллов в геле по несимметричной схеме (Ракин, 2003) каждый кристалл растет в непрерывно и индивидуально меняющихся условиях. В несимметричной схеме синтеза точка постоянного индекса Са/Р перемещается от границы гель-раствор вглубь геля. Кристалл брушита, зародившийся и росший первое время в треугольно-подобном таблитчатом облике, затем оказывается при большем отношении концентраций ионов кальция и фосфат комплексов в растворе, избытке ионов кальция по сравнению со стехиометрическим количеством, и меняет свою форму (рис. 2.2.8). Направление быстрого роста $[\bar{1}0\bar{1}]$ остается прежним, но существенно меняется ограничение. Удлинение скелетного отростка на рис. 2.2.8 в точности соответствует кристаллографическому направлению $[\bar{1}0\bar{1}]$. Такая смена формы роста характерна для всех кристаллов треугольно-подобного облика и косвенно коррелирует с достижением некоторого критического отношения Са/Р в растворе и снижением значения рН раствора ниже 6.

Различие в производстве энтропии в областях, где растут сферокристаллы октакальцийфосфата и кристаллы брушита, довольно значительно — достигает 10 и более раз, что может наглядно иллюстрировать различие в условиях кристаллизации неравновесных фаз фосфата кальция разного стехиометрического состава. При высоких скоростях диффузии веществ в реакционную зону (в нашем случае — порядка 10^{-7} моль·см⁻³·мин⁻¹) процесс зарождения и роста той или иной кристаллической фазы зависит от многих факторов, учитываемых при расчете производства энтропии, и в первую очередь от кинетики химических реакций. При этом текущее значение показателя рН среды кристаллизации на данном участке не является решающим фактором для начала кристаллизации той или иной фазы. По всей видимости, соотношения

компонентов на данном участке среды кристаллизации и скорости реакций в данный момент времени, сопоставимые со скоростями кристаллизации того или иного кристалла, определяют вид самого соединения. Анализ условий кристаллообразования осложняется, если реакции характеризуются высоким порядком или автокаталитическим свойством.

Однако, интегрально мера неравновесности позволяет разделять условия кристаллизации той или иной полиморфной или стехиометрической фазы. Благодаря последнему обстоятельству сферокристаллы октакальцийфосфата зарождаются и растут в областях с высоким производством энтропии, а брусчат — с низким. В тех частях физико-химической системы, где отмечаются аномально высокие значения локального производства энтропии, следует ожидать кристаллизации особых соединений, имеющих невысокую скорость зародышеобразования.

Все вышесказанное относится и к биоминералам, начало и весь процесс кристаллизации которых связаны с деятельностью живой клетки. Во-первых, зарождение кристалла биоминерала предпочтительно в непосредственной близости от клеточной мембраны в слизистой оболочке, окружающей клетку, где наибольшая скорость диффузии и начинается ряд важных для клетки биохимических реакций. В этой области должен фиксироваться максимум локального производства энтропии системой питательная среда — биологическая культура. Во-вторых, скорость роста кристалла биоминерала контролируется скоростью обменных процессов между клеткой и питательной средой, а продолжительность роста ограничена эффективностью путей массопереноса к живой клетке. Кристаллы биоминералов, вырастая, ограничивают питание клеток и угнетают их развитие, приводя к гибели. По нашему мнению, наилучшей иллюстрацией сказанному служит кристаллизация хорошо известного фрамбоидального пирита в колонии сульфатредуцирующих бактерий, хотя некоторые авторы придерживаются иной точки зрения (Кизильштейн, 2007). Строгие, «калиброванные» размеры кристаллов пирита обусловлены непосредственно размером бактерии — около 1 мкм, и здесь, вероятно, решающее значение имеют биопленки, отделяющие один кристалл пирита от другого в фрамбоиде. Можно высказать гипотезу, что каждая бактериальная клетка «выращивает» свой кристалл пирита в пределах своей слизистой оболочки в области максимального локального производства энтропии, и происходит это до тех пор, пока разросшийся кристалл не перекроет пути поступления к клетке питательного вещества (рис. 2.2.10).

Таким образом, локальное или удельное производство энтропии можно рассматривать в качестве меры неравновесности физико-химической системы. Однако расчет меры неравновесности зависит от вида формулы, полученной в рамках той или иной модели. Во всех случаях в химических системах

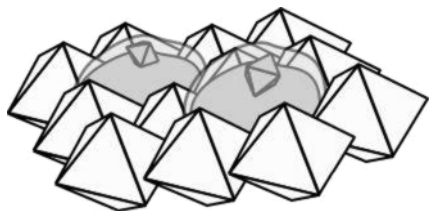


Рис.2.2.10. Модель формирования фрам-
боидального пирита

ность сравнивать динамику разных процессов, пользуясь единой «шкалой», которая к тому же приблизительно линейно зависит от линейного масштаба формирующейся структуры.

степень неравновесности оказывается пропорциональной квадрату скорости реакции (скорости роста кристалла). Остальные физико-химические параметры, входящие в формулу определяются табличными значениями или условиями опыта. При использовании скорости производства энтропии в качестве меры неравновесности появляется возмож-

Глава 3

БИООРГАНИЗМЫ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ

3.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ В БИОМИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

Большой интерес представляет исследование аминокислотного состава в патогенных биоминеральных образованиях (уролиты, холелиты, ринолиты и др.), в связи с тем что можно получить важную информацию для решения проблемы генезиса и профилактики литиазов в организме человека. Полагая, что состав аминокислот и их концентрации в твердых образованиях отражают особенности обменных процессов, происходящих в живых организмах. Кроме того, актуальность исследований аминокислотного состава мочевых, желчных и других камней заключается в том, что до настоящего времени не установлены групповые составы аминокислот в гликопротеидах, являющихся средой кристаллизации биоминералов в различных органах и тканях человека. Изучая механизмы кристаллизации, в данной работе мы попытались проанализировать возможные трансформации аминокислот до конечных компонентов, непосредственно ответственных за формирование минеральной фазы.

Структурообразующие компоненты биоминеральных образований

Ранее при исследовании аминокислотного состава в биоминеральных образованиях на приборе Т-339М (анализатор аминокислот) было установлено (Каткова, Симаков, 1990), что аминокислотный состав мочевых и желчных камней характеризуется своими особенностями. Результаты проведенных анализов показали, что количественное содержание отдельных аминокислот в патогенных биоминеральных образованиях зависит от строения и минераль-

ного состава конкремента. Было выявлено, что пролин фиксируется в оксалатных, мочекислых и желчных камнях, но не обнаружен в фосфатных уролитах; общая сумма аминокислот в холестериновых, фосфатных и оксалатных камнях, как правило, меньше, чем в мочекислых уролитах; содержание аминокислот может колебаться в значительных пределах в камнях одного и того же минерального состава. Особенно наглядно это свойство проявляется в холелитах.

Исследования особенностей аминокислотного состава в конкрементах были продолжены на газовом хроматографе GC-17A. В качестве объектов исследований использовались уролиты, холелиты и ринолит. Некоторые образцы, ранее исследованные на аминокислотном анализаторе, через десять лет были изучены повторно. Извлечение аминокислот из проб осуществлялась по методике, описанной для определения D- и L-энантиомеров (Шанина, Бушнев, 2005). Из D-энантиомеров нами был обнаружен только D-аланин в составе фосфатных и оксалатных уролитов. Известно, что D-изомеры аланина и ряда других аминокислот содержатся в клеточных стенках бактерий и антиномицинов (Березов, Коровкин, 1998). Остальные аминокислоты представлены L-формами. Анализы показали (Каткова, Шанина, 2007), что в составе аминокислот фосфатных уролитов преобладают глутаминовая, аспарагиновая кислоты, лейцин или глицин. Основу камней, содержащих мочевую кислоту, по результатам последних исследований составляют аспарагиновая, глутаминовая кислоты и лейцин. На спектрах аминокислот оксалатсодержащих камней с различными типами структурной упорядоченности наибольшие максимумы соответствуют аланину, глутаминовой и аспарагиновой кислотам, что согласуется с результатами, полученными ранее В. И. Катковой, А. Ф. Симаковым (1998). Было выявлено, что среди аминокислот в холелитах количественно преобладает глицин. В желчи кроме холевой кислоты, желчные кислоты присутствуют обычно в виде парных кислот, например, в виде гликохолевой и тауринхолевой кислот. По нашим данным, на долю глицина в одном из образцов приходится 69 %, что может свидетельствовать об избыточном синтезе гликохолевой кислоты в печени.

На основании анализа полученных результатов было выявлено, что спектры аминокислот в конкрементах из различных органов хотя и имеют определенную специфику, в общем близки между собой. Для твердых образований, формирующихся в организме человека, характерны высокие содержания глутаминовой и аспарагиновой кислот, общая сумма которых составляет около 30 %. Полагаем, что моноаминодикарбоновые кислоты в среде биокристаллизации являются показателем интенсивности процессов окисления органических соединений. Путем реакций прямого и восстановительного аминирования кетокислот синтезируются три аминокислоты: аланин, аспарагиновая и

глутаминовая кислоты (Филиппович, 1969). Таким образом можно объяснить повышенные концентрации моноаминодикарбоновых кислот в биоминеральных образованиях.

Обращает на себя внимание высокое содержание аминокислот в ринолите (носовой камень) по сравнению с другими патогенными твердыми образованиями, сформированными в организме человека (рис. 3.1.1). Проведенные

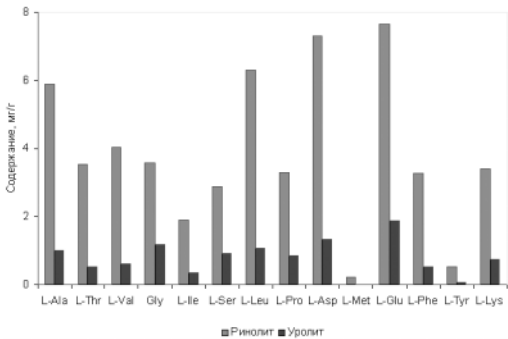


Рис. 3.1.1. Содержание аминокислот (мг/100 г сухого вещества) в апатитсодержащих патогенных твердых образованиях (ринолит, уролит)

исследования показали, что содержание аминокислот не всегда взаимосвязано со степенью кристалличности патогенных твердых образований. Например, рентгеновская дифрактограмма носового камня, соответствующего апатиту (рис. 3.1.2), характеризуется большей интенсивностью и набором рефлексов, чем дифрактограмма апатита мочевого камня (рис. 3.1.3). Исследования морфологии поверхности

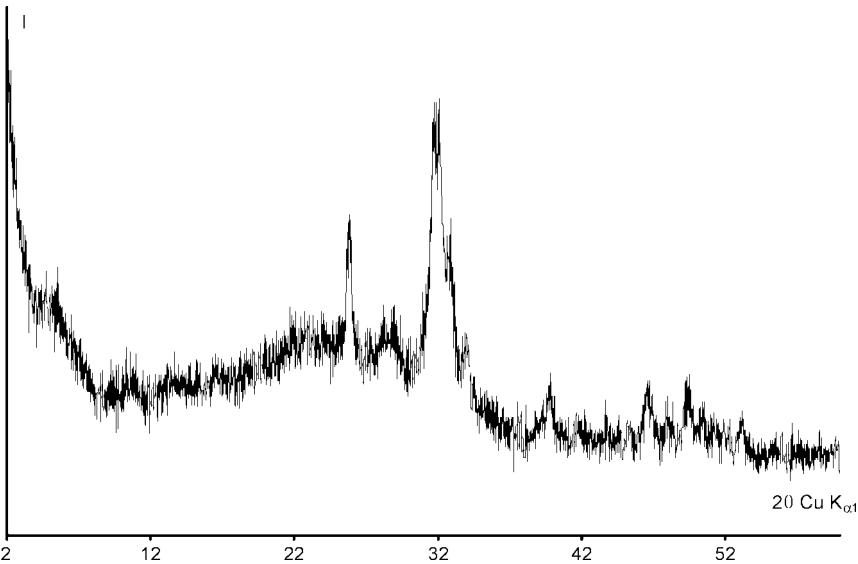


Рис. 3.1.2. Дифрактограмма ринолита (гидроксилапатит)

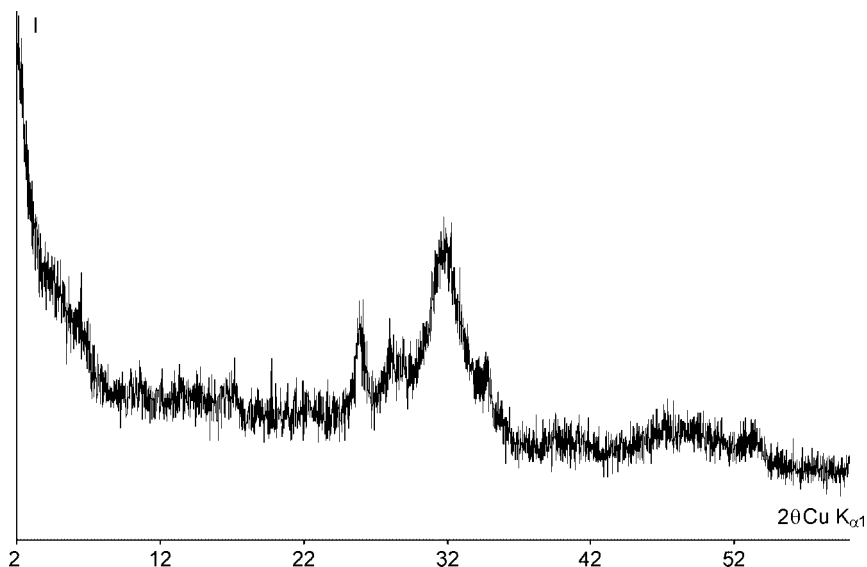


Рис. 3.1.3. Дифрактограмма фосфатного уролита (гидроксилапатит)

сколов риолита методом РЭМ выявили, что на микроснимках отсутствуют какие-либо кристаллы с характерными морфологическими и структурными проявлениями (рис. 3.1.4, а, б). Полагаем, что в структуре апатита из риолита реализована надмолекулярная упорядоченность субэлементов, подобно структурной организации апатита в твердых тканях зубов человека (Каткова, 2007).

Хочется отметить, что незначительные отличия в спектрах аминокислот, полученных на газовом хроматографе GC-17A и анализаторе Т-339М, можно объяснить различием используемых методик, неоднородностью состава орга-

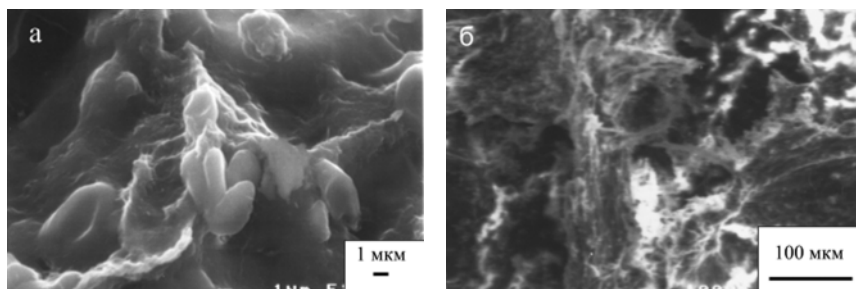


Рис. 3.1.4. Морфология поверхности (а) и волокнисто-спутанная микроструктура риолита (б)

нической составляющей конкрементов. Интересно заметить, что в основных продуктах питания содержание глутаминовой кислоты по сравнению с другими аминокислотами выше на порядок: (хлеб — 2300; макароны — 3220; молоко — 509; колбаса — 2066; рыба — 2800 мг/100 г) (Скурихин, 1991). В суточном количестве урины наибольшие концентрации характерны для глицина и гистидина, затем глутамина, аланина и серина (Березов, Коровкин, 1998).

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что качественный состав и количественное содержание аминокислот в биоминеральных образованиях зависят от методики определения (аминокислотный анализатор, газовый хроматограф).

Спектры аминокислот уролитов характеризуются преобладанием глутаминовой и аспарагиновой кислот, чаще лейцина, чем глицина, а на спектрах холелитов наибольшие максимумы принадлежат глицину, моноаминодикарбоновым кислотам. Распространенность, высокие концентрации кислых аминокислот и глицина свидетельствуют о том, что они выполняют структурообразующую функцию в процессе кристаллизации минералов.

На основании полученных результатов можно сказать, что аминокислоты в составе органической составляющей не следует считать важным маркером в генезисе патогенных биоминералов.

Глицин — источник биоминеральных образований

Простые органические соединения редко участвуют в обменных процессах организмов непосредственно. Изначально они используются как исходный материал для синтеза многих соединений. Аминокислота глицин (гликокол), или аминокусусная кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, по справочным данным, образуется при гидролизе белков и синтезируется в организме, является предшественником биологически активных соединений: пуринов, порфиринов, глутатиона, креатина, гликолевой и гиппуровой кислот. Кроме того, он является одним из важнейших ингибирующих трансммиттеров в системах внутриклеточной сигнализации. Перечисленные соединения являются ответственными за физиологическое состояние организма человека.

Известно, что содержание органического вещества в биоминеральных образованиях колеблется в значительных пределах и основу составляет белок. В составе белков современных организмов обнаружено более 20 аминокислот, из которых теоретически может быть построено астрономическое число разнообразных белков. В зависимости от формы молекул различают волокнистые (фибропротеины) и глобулярные белки. Волокнистые белки обычно в организмах выполняют опорные (структурные) функции. Фибропротеины входят в состав таких белков, как кератин, коллаген, эластин, конхиолин.

Основу белковой составляющей в апатитсодержащих физиогенных органо-минеральных агрегатах человека составляет глицин (17—35 %), который способствует образованию тройной спирали коллагена. При исследовании шлифов эмали зубов человека было установлено (Каткова, 2006), что чередование радиально направленных светлых нитевидных кристаллов (эмалевых призм) и полуконцентрических полос Ретциуса, придает эмали сферолито-зональное строение. Различаются зоны разного порядка. Анализы показали, что основой белкового вещества дентина являются глутаминовая кислота, глицин, пролин, аланин, гидроксипролин. Например, судя по предварительным результатам исследований, содержание глицина в молочных молярах может быть весьма различным.

Исследовав аминокислотный состав конхиолина в раковине и жемчуге, А. А. Кораго (1981) отметил, что особенно велико в них содержание глицина. Из приведенных в таблице относительных содержаний аминокислот следует, что на долю глицина в жемчуге из северо-западных районов России приходится 36—46 % от общего количества аминокислот. Содержание глицина в конхиолине раковины морской жемчужины составляет 31 % (Кораго, 1981). Раковины моллюсков, жемчуг состоят из карбонатов кальция. В жемчуге карбонат кальция представлен главным образом арагонитом, а в раковинах — как арагонитом, так и кальцитом. Сочетание слоистости и радиальнолучистой структуры характерно и для жемчуга, и для раковин. Нами был проведен аминокислотный анализ стенки раковины и тела аммонита из юрских отложений. Исследования состава аммонитов показали, что по процентному содержанию аминокислот глицин превышает остальные аминокислоты (22—37 %). Субиндивиды арагонита призматического слоя раковины образуют лучистую структуру.

Все аминокислоты, в частности и глицин, могут декарбоксилироваться под действием микробных декарбоксилаз с образованием угольной кислоты и углекислого газа. Баланс между их концентрациями зависит от pH среды. При взаимодействии угольной кислоты с ионами кальция образуются карбонаты (кальцит, арагонит, фатерит).

Значительные содержания глицина (20—30 %) характерны для патогенных биоминеральных образований сферолитозонального типа строения (уролитов, холелитов). Глицин является основой белкового вещества в холелитах (рис. 3.1.5). В одном из исследованных пигментных камней методом АСМ была выявлена сложная надструктурная организация вещества, сходная по своей иерархии соподчиненным структурам эмали зуба (рис. 3.1.6, а, б). Мы полагаем, что в формировании сферолитов холестерина глицин может играть решающую роль. Образование холестерина может происходить по следующей схеме: гликохолевая кислота → глицин + холевая кислота; с другой стороны глицин → ацетил СоА → изопrenoиды → холестерин.

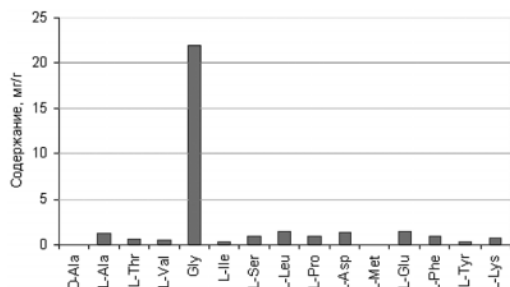


Рис. 3.1.5. Содержание аминокислот в пигментном холелите

В зарождении кристаллов мочевой кислоты основополагающая роль тоже принадлежит глицину. Синтез пуринов связан с метаболизмом глицина, а мочевая кислота образуется при ферментативном распаде пуринов.

Анализы на содержание аминокислот в оксалатсодержащих конкрементах показали (Каткова, Симаков, 1998), что в камне кристаллического строения содержание глицина составляет 3 %, а в камнях сферолито-зонального типа — 9 %. В фосфатных камнях, в которых органическое вещество не образует непрерывных концентрических зон, фиксируется 5—7 % глицина.

Исследуя процессы биоминералообразования в гелевой среде при участии *Aspergillus*, нами были получены кристаллы одноводного оксалата кальция — уэвеллита из глицина. В процессе ферментации грибковой микрофлорой превращения глицина завершаются образованием щавелевой кислоты. Присутствие оксалат-ионов и кальция в кристаллизационной системе приводят к формированию кристаллов уэвеллита размером около 80 мкм. Методом монокристалльной съемки было подтверждено, что отдельные зерна одноводного оксалата кальция представляют собой монокристаллы.

Известно, что фибриллярный белок эластин содержит глицин, аланин, валин и пролин, которые составляют почти 70 %, а в коллагене преобладает также глицин (35 %), за ним следуют пролин, аланин и гидроксипролин. Согласно данным литературы и полученным результатам исследований состава аминокислот, в физиогенных органоминеральных агрегатах (твердые ткани зубов, раковины моллюсков и аммонитов) преобладают фибриллярные белки. Высокие концентрации глутаминовой, аспарагиновой кислот, глицина и незначительные содержания пролина в конкрементах являются одним

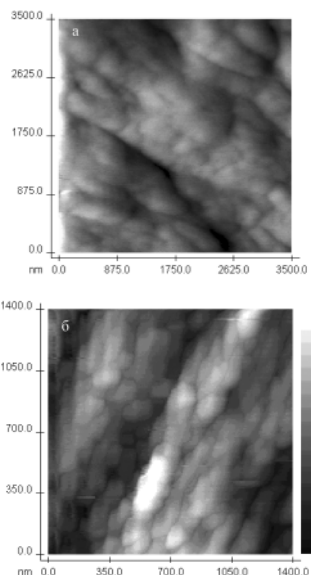


Рис. 3.1.6. АСМ-изображение: (а) пигментного холелита и (б) эмали (подросток 14 лет)

из доказательств участия глобулярных белков в формировании патогенных биоминералов.

Проведенные исследования патогенных и физиогенных биоминеральных образований свидетельствуют о том, что по составу аминокислот между двумя группами больше сходства, чем различий (Каткова, Симаков, 1998; Каткова, Шанина, 2007). Количественные содержания глицина и общая сумма аминокислот в биоминеральных образованиях могут испытывать значительные колебания независимо от их генезиса, что, в свою очередь, свидетельствует о сложной динамике процессов преобразования органического вещества в среде кристаллизации.

На основании вышеизложенного следует, что глицин является структурообразующим элементом не только органических соединений, физиогенных органоминеральных агрегатов, но и одновременно основным из источников органической и минеральной составляющих в патогенных твердых образованиях. Его незаменимость как компонента структуры можно объяснить следующим образом.

Во-первых, считается, что глицин — один из абиогенных аминокислот, образовавшихся из простых элементов (CO_2 , N_2 , H_2 , CH_4), который создает предпосылки для формирования пребиотического «бульона», протоорганизмов и коэволюции живого и минерального миров.

Во-вторых, глицин, являясь одной из составляющих среды кристаллизации в живых организмах, создает условия для роста новообразованных минералов. Одновременно, в процессе биохимических трансформаций глицин может быть источником органической (CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ NH_4^-) и минеральной компонент (PO_4^{3-}) в минералообразующих соединениях для образования физиогенных (апатит, кальцит) и патогенных биоминералов (узеллит, уэдделлит, апатит, струвит, мочева кислота и ее соли, и др.) в живом организме.

Минералообразование при участии *Aspergillus niger*

Ранее нами были проведены эксперименты с целью получения кристаллического осадка в силикагеле в процессе жизнедеятельности микроорганизмов с использованием органических и неорганических веществ (Каткова, 1996; Каткова, 2000; Каткова, Каблис, 2003). Интерес к грибковой микрофлоре был проявлен в связи с тем, что при исследовании микроструктуры биоминеральных образований (уролиты, холелиты, стоматолиты) различного минерального состава были выявлены структурные элементы, интерпретируемые нами как споры, друзы и гифы (Каткова, 1996).

Чтобы изучить принципы взаимодействия органической и минеральной составляющих и их структуризации в биокристаллы, были проанализированы два вида кристаллизационных гелевых систем, отличающихся друг от

друга составом питательной среды для поддержания жизнедеятельности грибковой микрофлоры. Экспериментальные системы содержали фосфат- и нитрат-ионы, а также ионы кальция и грибковую культуру *Aspergillus niger*, жизнедеятельность которой поддерживалась в одной из них на углеводной, а в другой — на белковой среде. Следует отметить, что состав органических веществ, образующихся в процессе ферментации углеводов и белков, в рамках данных исследований не контролировался. Предполагаемый ход биохимических реакций с образованием конечных продуктов обмена углеводов и белков при участии *Aspergillus niger* описан на основании полученных минеральных фаз.

В результате проведенных экспериментов было замечено, что в обеих системах в первые же сутки в нижней части гелевого столбика формируются кристаллы абиогенного брусита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Затем, по мере увеличения грибковой массы, нередко часть кристаллов брусита в системе I типа частично растворяется, а по истечении более суток зарождаются кристаллы уэвеллита ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и или уэдделлита ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При наличии обеих фаз в гелевом столбике преобладает уэвеллит.

Известно, что у организмов превращения глюкозы в пировиноградную кислоту сопровождается с фосфорилированием глюкозы с последовательным образованием глюкозо-6-фосфата, фруктозо-1,6-дифосфата и протекает в несколько этапов с одновременным образованием АТФ (рис. 3.1.7).

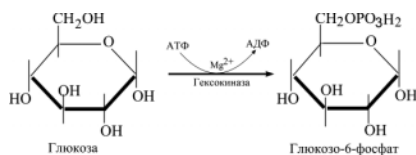
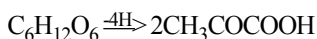


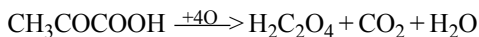
Рис. 3.1.7. Фосфорилирование глюкозы

Полагаем, что набор ферментов, выделяемый грибковой микрофлорой для поддержания необходимого уровня неорганического фосфора в среде кристаллизации, препятствует взаимодействию ионов кальция и фосфора.

Конечным продуктом гликолиза является пировиноградная кислота, с образованием которой заканчивается анаэробная фаза. Далее пируват может подвергаться различным превращениям и, по нашим опытным данным, завершается образованием щавелевой кислоты.



Пировиноградная кислота



Щавелевая кислота

Таким образом, методом встречной диффузии реагентов — ионов кальция и оксалата — формируются кристаллические образования уэвеллита и уэдделлита. Формирование биогенных фосфатов в системе I типа (октакальцийфосфата и апатита) наблюдалось в редких случаях виде единичных агрегатов.

Следует заметить, что формирование абиогенных фосфатных минералов в кристаллизационной системе II типа будет происходить независимо от присутствия биоты. В этом случае кроме брушита возможно зарождение сферических образований рентгеноаморфных абиогенных фосфатов кальция (октакальцийфосфата — $(\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, апатита — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). Полученные данные свидетельствуют о том, что по мере увеличения численности грибковой микрофлоры в биосистеме субстрат подвергается фосфорилированию (рис. 3.1.8).

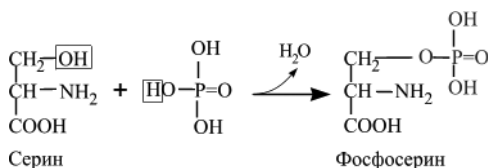


Рис. 3.1.8. Фосфорилирование серина

Решающая роль в кристаллообразовании может принадлежать превращениям глицина: Серин $\leftrightarrow$ Глицин $\leftrightarrow$ Треонин.

Аминокислоты (серин и глицин) легко превращаются в пируват под действием сериндегидратазы (Березов, Коровкин, 1998). Присутствие кристаллов уэвеллита в гелевой среде свидетельствует о ферментации пировиноградной кислоты до щавелевой.

Некоторая часть аминокислот подвергается окислительному дезаминированию. При окислительном дезаминировании аминокислот (преобладающий тип реакций большинства аэробных микроорганизмов) образуется перекись водорода, которая подвергается дальнейшему расщеплению под действием каталазы на воду и кислород. Схематически эти реакции с участием кофакторов могут быть представлены в следующем виде (рис. 3.1.9).

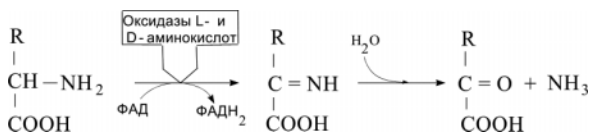
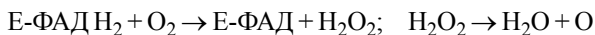


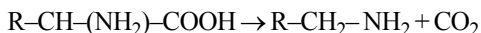
Рис. 3.1.9. Окислительное дезаминирование аминокислоты

Восстановленные флавиннуклеотиды оксидаз L- D-аминокислот могут непосредственно окисляться молекулярным кислородом. При этом образуется перекись водорода, которая подвергается дальнейшему расщеплению под действием каталазы на воду и кислород (Березов, Коровкин, 1998):



Полагаем, что свободный кислородный ион, выделенный за счет распада $\text{Н}_2\text{О}_2$, оказывает химическое структурообразующее воздействие на силикагель (кристаллизационная среда), в результате чего формируется мелкокристаллический кварц.

Декарбоксилирование аминокислот, свойственное микроорганизмам, образует продукты реакции — биогенные амины и двуокись углерода.



В результате ферментативного воздействия белкового субстрата в среде кристаллизации могут присутствовать следующие продукты обмена: фосфопептиды, щавелевая кислота, аммиак, атомарный кислород, двуокись азота.

По данным рентгеновской дифрактометрии, было установлено, что в силикагеле были получены фосфатные агрегаты, состоящие из октакальциевого фосфата и аморфного апатита. Результаты микрозондовых анализов показали, что атомные соотношения Са/Р в апатитсодержащих агрегатах варьируют от 1.55 до 2.16. Методом ИК-спектроскопии в составе полиминеральных агрегатов идентифицирован NH_4 -содержащий карбонатапатит (рис. 3.1.10). На ИК-спектрах исследованных образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для группы PO_4^{3-} с низкой симметрией: 1080, 1040, 970, 640, 610, 570 и 470 см^{-1} . В области $1380\text{—}1385 \text{ см}^{-1}$ фиксируется узкая полоса, которая может принадлежать колебаниям NH_4 -групп. Полосы поглощения, относящиеся к аммонийной группе, различаются по интенсивности. Уменьшение интенсивности полосы соответствует присутствию группы $[\text{CO}_3]^{2-}$. На отдельных

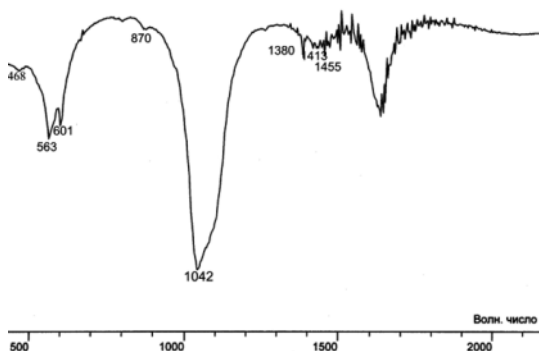


Рис. 3.1.10. ИК-спектр поглощения NH_4 -содержащего карбонатапатита, сформированного в силикагеле

ИК-спектрах уширенные, слабой интенсивности полосы поглощения с максимумами 1435, 877 см⁻¹ обусловлены колебаниями С–О связей.

Таким образом, на основании экспериментально полученных биоминеральных фаз можно сказать, что аминокислоты в системе II-го типа подверглись дезаминированию, декарбоксилированию и фосфорилированию с последующим образованием следующих биоминералов: Са-дефицитного NH₄-содержащего карбонатапатита, октакальцийфосфата, узвеллита, кварца. Было установлено, что ферментация белков с участием *Aspergillus niger* в кристаллизационной среде приводит к формированию большего числа биоминеральных фаз, чем ферментация углеводов.

Выводы

На основе объектов исследований установлено, что для всех генетических и структурных типов твердых образований, формирующихся в живых организмах, характерно преобладание глутаминовой, аспарагиновой кислот, глицина и лейцина, выполняющих структурообразующую функцию в процессе кристаллизации минералов.

Процессы взаимодействия органического и минерального компонентов с участием микроорганизмов чрезвычайно сложны, поэтому наиболее перспективным является экспериментальное моделирование, позволяющее анализировать процессы биоминералообразования как в организме человека, так и в природе.

В рамках проблемы происхождения жизни биоминералообразование можно рассматривать как структурную коэволюцию минеральной и органической компонент на стадии становления биосферы.

3.2. ПРОЦЕССЫ БИОГЕННОГО МАРГАНЦЕОБРАЗОВАНИЯ НА ДНЕ ОКЕАНА И В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Роль биогенного фактора в процессе минералообразования в последнее время широко обсуждается с различных позиций. Микроорганизмы, во-первых, рассматриваются как «накопители» элементов, необходимых для формирования ряда минералов в определенных условиях, во-вторых, изучается их воздействие на вещество минералов в результате образования биопленок на поверхности последних, в-третьих, микроорганизмы сами формируют некоторые минералы в процессе своей жизнедеятельности. Не вызывает сомнений и существенное влияние микроорганизмов на процессы выветривания.

Оксиды марганца — это одни из наиболее распространенных и важных в практическом значении объектов, в образовании и трансформации которых активную роль играют микроорганизмы. Характерной особенностью оксидов марганца является совместное присутствие как хорошо окристаллизованных разновидностей, так и тонкодисперсных фаз с крайне низкой степенью упорядоченности, что до сих пор не нашло достаточно строгого научного объяснения. Мы попытались рассмотреть формирование рентгеноаморфных наноразмерных оксидов марганца с позиций биогенного минералообразования.

Наиболее широкое распространение тонкодисперсные оксиды марганца имеют в океанических железомарганцевых конкрециях и корях выветривания. Объектами наших исследований были рудные наноразмерные фазы пелагических железомарганцевых конкреций Тихого океана, марганценосных кор выветривания Среднего Тимана (Ворыквинская площадь) и Полярного Урала (Парнокское железомарганцевое месторождение).

Океанические железомарганцевые конкреции

Влияние биогенного фактора на образование и рост железо-марганцевых конкреций обсуждается с различных позиций с момента их открытия экспедицией на судне Челленджер в 1873—1876 гг. по настоящее время и, в принципе, ни у кого не вызывает сомнения. Меняются лишь представления о степени важности и форме этого участия.

Самым очевидным участием биогенных образований в формировании конкреций является их использование в качестве ядер. Это настолько широко распространенный процесс, что среди основных морфологических типов выделяется отдельный биоморфогенный тип, в который объединяются конкреции, образующие инкрустации по экскрементам и ходам червей илоедов, а так же наросты на зубах рыб, ушных раковинах и слуховых косточках

китов. С червями-илоедами ряд исследователей связывают и накопление конкреций в результате их деятельности и выталкивания на поверхность осадков. Однако большинство исследователей связывает локализацию конкреций на поверхности осадок—вода существованием двойного электрического слоя, особенно проявляющегося на выступающих обломках.

Находки остатков микрофлоры, имеющие послойную локализацию, свидетельствуют об активном участии микробиологических процессов в формировании железомарганцевых конкреций. В пределах барьера суша—море материал начинает поглощаться живыми организмами. В результате формируются металлоорганические комплексы, которые представляют собой широко распространенную форму нахождения в океанской воде железа, меди и цинка. Несколько обособленное положение занимает марганец, образующий чаще неорганические растворимые соединения. На уровне критического карбонатакопления весь объем накопленных микроэлементов переходит в растворенное состояние. В этой области полностью разрушаются структуры организмов, рассматриваемых как аккумуляторы и транспортеры микроэлементов от мест их поставки в океан к участкам формирования железомарганцевых конкреций.

Некоторая часть мягкого органического вещества достигает дна, попадая в самые верхние слои осадка, где происходит его окисление. Это приводит к понижению окислительно-восстановительного потенциала среды, что в свою очередь ведет к диагенетическому перераспределению марганца и формированию марганцевых минералов (тодорокита).

Бактерии играют определенную роль в образовании основных минералов конкреций. Например, по данным Ф. В. Чухрова с соавторами (Чухров и др., 1978), образование вернадита возможно лишь при быстром окислении Mn^{2+} до Mn^{4+} . Абиогенное окисление атмосферным кислородом воды, которое протекает очень медленно, не приводит к возникновению вернадита. Его выделение становится возможным лишь в результате каталитического окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} бактериями.

Микроорганизмы могут жить на поверхности конкреций и создавать суперструктуру, накапливая окислы железа и марганца. Отмечено, что слои конкреций с многочисленными органическими остатками растут гораздо быстрее (Harada, Nishida, 1979).

Для тонкодисперсных оксидов марганца (асболан, тодорокит, бузерит, бернессит, вернадит и др.) характерны процессы фазовых трансформаций, наблюдающиеся как в природе, так и при экспериментальных исследованиях. В большинстве случаев структурные преобразования протекают при незначительных изменениях физико-химических параметров среды. Этому способствует однотипная структурная основа оксидов марганца (совокупность ок-

таэдрических Mn^{4+} -слоев). Трансформации в пределах одного или близких структурных типов (слоистый или псевдослоистый тип) осуществляются при удалении межслоевой воды в результате старения вещества или повышения температуры. Однако в природе наблюдаются структурные трансформации и между оксидами марганца существенно различных структурных типов. Примером служит замещение тодорокита, относящегося к туннельному структурному типу, вернадитом (слоистый структурный тип) в океанических железомарганцевых конкрециях. Такое замещение требует значительной структурной перестройки, и его невозможно представить в виде твердофазовой реакции. Этот процесс должен проходить через стадию растворения тодорокита, что трудно осуществить чисто химическим путем. Однако вполне вероятно биогенное замещение, т.е. участие микроорганизмов в данном преобразовании (Чухров, Горшков, Дриц, 1989).

Вернадит может образовываться и путем структурной трансформации тодорокита при участии микроорганизмов. Экспериментально такое замещение было осуществлено Г. А. Дубининой с использованием марганцеокисляющего микроорганизма *Metallogenium* (Дубинина, 1976). Тодорокит обрабатывался средой с данным микроорганизмом и аспорогенным грибом *Mycelium Sterilium*. Состав питательной среды: вода дистиллированная — 1000 мл, крахмал гидролизованный — 0.01 %; опыты проводились в колбах по 0.5 л, в каждую из которых вносили по 100 мл среды и по 200 мг тодорокита (температура 28 °C), в условиях статического культивирования микроорганизмов и на качалках для создания оптимального для биогенной кристаллизации вернадита режима снабжения кислородом. Срок экспозиции 3—10 суток. В конце опытов осадок или наросты на стенках колбы были сконцентрированы фильтрованием, отмыты дистиллированной водой и высушены на воздухе. Изучение осадков с помощью аналитической электронной микроскопии показало присутствие достаточно хорошо окристаллизованного вернадита в осадках, начиная с экспозиции трех суток. Проведенные опыты указывают на легкость замещения тодорокита вернадитом и убедительно свидетельствуют о биогенном характере этого процесса. Следует подчеркнуть, что природный вернадит, сформированный за счет тодорокита, не содержит железа, в отличие от вернадитов гипергенных корок и конкреций.

В исследованных нами при помощи электронного сканирующего микроскопа образцах железомарганцевых конкреций были обнаружены все вышеперечисленные проявления биогенного фактора (Лысюк, 2006). Во-первых, во внутренних зонах конкреций нами были обнаружены в больших количествах остатки планктонных организмов, при этом довольно часто наблюдается замещение таких остатков оксидами марганца в виде покрывающих их пленок (рис. 3.2.1).

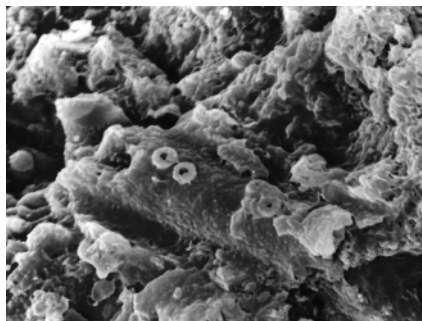


Рис. 3.2.1. Минерализация планктонного организма в конкреции

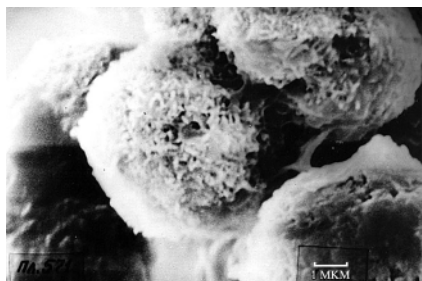


Рис. 3.2.2. Наноразмерные кристаллы тодорокита, слагающие чехол бактерии

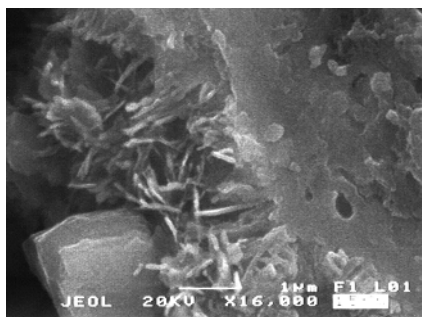


Рис. 3.2.3. Слой fossilизированных цианобактерий во внутренних зонах конкреций

бактерий. Состав бактериальной массы составляет (в %): MnO — 28.34; Fe_2O_3 — 17.14; SiO_2 — 7.11; CaO — 2.41; TiO_2 — 1.90; Na_2O — 1.74; Al_2O_3 — 1.73; MgO — 1.30; P_2O_5 — 1.25; SO_3 — 1.25; CoO — 0.68; NiO — 0.53; K_2O —

В железомарганцевых конкрециях одной из наиболее распространенных минеральных фаз являются рентгеноаморфные фазы оксидов марганца. Электронно-микроскопические исследования показали, что данные фазы представляют собой минерализованный гликокаликс. Экспериментальные исследования по высокотемпературным фазовым трансформациям позволили нам диагностировать данную фазу как тодорокит, а анализ электронно-микроскопических снимков позволяет связать его происхождение с деятельностью бактерий (рис. 3.2.2).

Еще одним проявлением бактериального фактора в процессе роста конкреций и формировании марганцевых тонкодисперсных минералов является обнаруженное нами наличие цианобактериального мата (рис. 3.2.3) в межслоевом пространстве конкреций (Лысюк, 2004). Состав цианобактериального мата (в %): MnO — 48.35; Fe_2O_3 — 6.23; MgO — 8.67; Al_2O_3 — 5.05; SiO_2 — 4.45; NiO — 3.63; Na_2O — 2.30; CuO — 2.19; CaO — 1.31; K_2O — 0.68.

Электронно-микроскопические исследования внутренних зон конкреций показали широкое развитие биопленок в межслоевом пространстве конкреций (рис. 3.2.4). Такие биопленки сложены бактериями веретенообразных, палочковидных, кокковидных форм и нитчатыми чехлами

0.50. Таким образом, состав цианобактерий и массы, слагающей биопленки, соответствует оксидам марганца.

На поверхности конкреций также обнаружено наличие большого количества различного вида бактериальных форм (рис. 3.2.5), что свидетельствует об их участии в современном процессе минералообразования на дне океана (Лысюк, 2003).

О существенном влиянии биогенного фактора в процессе формирования железомарганцевых конкреций свидетельствуют многочисленные находки тонкодисперсных самородных металлов. Находки самородных металлов и интерметаллических соединений в океанических осадках и железомарганцевых конкрециях отмечались в работах Г. Н. Батурина и др. (Батурин, Дубинчук, 1983, 1984), Е. Ф. Шнюкова и др. (Шнюков и др., 1984), Л. Е. Штеренберга и др. (Штеренберг и др., 1981). Наличие самородных металлов в конкрециях можно интерпретировать с позиций их космогенного, магматогенного, вулканогенно-гидротермального, терригенного, диагенетического или биогенного происхождения. Наиболее распространенными самородными металлами конкреций являются железо, медь, цинк, алюминий, золото, серебро, платина и их соединения.

Содержание золота в конкрециях Тихого океана находится в пределах от 0.1 до 11 мг/т и в целом ниже, чем в океанических осадках (Батурин и др., 1984). Коэффициент накопления золота в конкрециях относительно вмещающих осадков различных типов колеблется от 0.5 до 1.5, что свидетельствует об

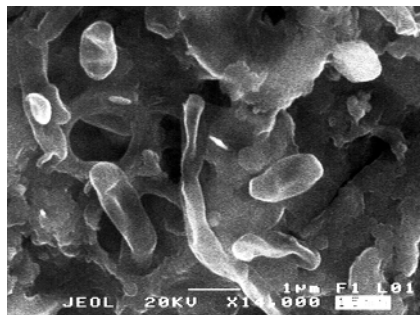


Рис. 3.2.4. Бактериальная пленка межслоевого пространства конкреций

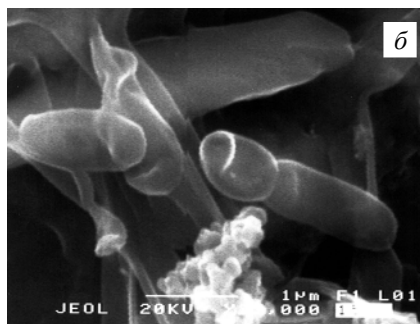
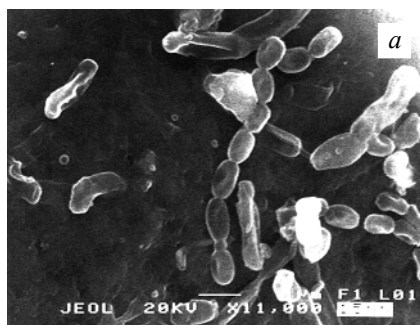


Рис. 3.2.5. Бактериальные формы на внешней поверхности конкреций: а — цепочки бактерий; б — вид отдельных бактерий

инертности золота в процессе формирования конкреций. Причинами низких содержаний золота в железомарганцевых конкрециях океанов являются его геохимическая инертность, низкое содержание в глубоководных окисленных осадках, а также значительная величина ионного радиуса золота (Батурин и др., 1986).

Железомарганцевые конкреции на больших площадях дна в центре Тихого океана показывают повышенные содержания Pt, а отношение в них Pt/Pd на несколько порядков выше, чем в морской воде. Содержание Pt в конкрециях находится в пределах $0,14—0,2 \cdot 10^{-6}$ г/т. По сравнению с континентальной корой наблюдается обогащение конкреций Pt более чем в 100 раз. Наиболее вероятны два источника Pt: 1) за счет осаждения из морской воды, адсорбции в свободном состоянии и в виде тетрахлоридных комплексов донными осадками; 2) за счет поступления из космоса в виде частиц железных метеоритов, содержащих значительные количества Pt (Halbagh e. a., 1989).

Сульфидные минералы в конкрециях (пирит, халькопирит, пирротин, троилит, ковеллин, борнит) обычно ассоциируют с органическими остатками и формируются в результате возникновения восстановительных микроочагов, обусловленных бактериальной деятельностью. С биохимическими процессами преобразования органического вещества связывается и наличие минералов никеля в конкрециях (тэнит, бунзенит, никелин, виоларит) (Батурин, Дубинчук, 1984).

В рудных зонах железомарганцевых конкреций нами были обнаружены включения самородных металлов. В образцах конкреций наиболее распространенными являются включения медно-красных и латунно-желтых металлических образований в виде пластинок, чешуек, дендритов, диагностируемых нами по результатам микрозондовых исследований как самородная медь и интерметаллические соединения меди и цинка (латунно-желтые зерна). Реже встречаются соединения железа с медью и чистое железо. Помимо этого были обнаружены единичные зерна самородного алюминия и цинка (Лысюк, 1991).

Марганцевые руды кор выветривания Среднего Тимана

Формирование многих крупных марганцевых месторождений связано с гипергенными процессами на поверхности или вблизи нее, в зонах выветривания. Гипергенное окисление и обогащение марганецсодержащих пород или ремобилизация существовавших прежде марганцевых залежей в ходе выветривания могут дать начало концентрированным рудным залежам, имеющим экономическое значение.

В последнее время значительно возрос интерес к марганцевым рудам кор выветривания. Это вызвано тем, что с данным типом руд связаны повышен-

ные концентрации ряда элементов, в частности кобальта, титана, никеля, свинца и т. д.

Марганцевые минералы кор выветривания, как правило, представляют собой наноразмерные соединения. Характерной особенностью таких фаз является неустойчивость структур, взаимные фазовые переходы и трансформационные процессы с образованием новых фаз под воздействием различных факторов (времени, температуры, среды и т. д.). Изучение минералогических и кристаллохимических особенностей различных оксидов и гидроксидов марганца позволяет выявить определенные связи между ними и на этой основе наметить схемы возможных трансформаций одних минералов в другие, например, при процессах старения вещества, замещения.

В последние годы в результате специализированных поисковых работ на северо-востоке европейской части России выявлены значительные ресурсы марганцевых руд, связанные с корами выветривания.

Марганцевые руды Светлинской площади на Среднем Тимане связаны с корами выветривания девон-палеогенового возраста, развитыми по карбонатным породам рифейского субстрата. Верхняя зона коры выветривания представлена пластами пестроцветных каолиновых глин мощностью до 30 м. Глинистая масса умеренно жирная, пластичная, плотная с чередованием тонких прослоев (1—5 мм) серого, зеленовато-серого, желтовато-коричневого, голубого цвета. Содержание оксида марганца (MnO) в таких прослоях составляет 0.97—3.68 %. Начиная с глубины 21 м появляются включения обогащенных марганцем пород. Марганцовистые включения имеют цвет от темно-бурого до черного, диаметром 3-5 см, встречаются в виде линз и слоев мощностью до 20 см. Содержание MnO в таких зонах достигает 9.82 %. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что эти марганецсодержащие фазы рентгеноаморфны (типа вад-псиломелан).

Рядом скважин в верхней части коры выветривания вскрываются пласты от шоколадно-коричневых до черных глин. По данным рентгенолюминесцентного анализа, максимальное содержание марганца в них составляет 14.53 %. В шоколадных глинах довольно часто встречаются обломки массивных, хорошо окристаллизованных черных марганцевых руд. Размер обломков колеблется от 1.5 до 7.5 см. Шоколадные глины, по рентгеновским данным, сложены рентгеноаморфными фазами. Из кристаллических фаз марганца определены (в незначительном количестве) романешит и пиролюзит. Обломки массивных руд имеют гетит-пиролюзитовый минеральный состав.

С возрастанием глубины глинистая пачка переходит в более плотные и темноокрашенные породы (в основном бурого и серо-коричневого цвета) сиаллитового состава. Эта зона отличается включениями большого количества каменистого железистого щебня, содержание которого в породе может

достигать 40—60 %. В виде включений встречаются также обломки доломита размером 10—12 см. В сиаллитовой зоне существенно возрастает концентрация марганецсодержащих включений и прослоев. Чаше обогащенные марганцем породы образуют линзы мощностью до 20—30 см. Пограничная область между марганцевыми линзами и сиаллитом выполнена темно-бурыми суглинками с содержанием MnO порядка 9 %. Содержание MnO в самих линзах достигает 20.5 %. По данным дифрактометрического анализа, основным минералом — концентратом марганца — является романешит, а так же, в подчиненном количестве, рентгеноаморфные фазы (на их присутствие в исследуемых образцах указывает наличие высокого аморфного фона на дифрактограммах).

Электронно-микроскопическими исследованиями (Лысюк, 2004) были обнаружены наноразмерные марганцевые фазы. Анализ внешней формы и химического состава этих фаз позволил произвести их идентификацию и рассчитать химические формулы. В результате были выделены как мономинеральные микро- и наноразмерные фазы, так и фазы, составляющие твердые растворы. Во-первых, в алюмосиликатной массе хорошо выделяются моноклинные зерна манганита $(\text{Mn}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})\text{OON}$ с грубой отдельностью. Размер зерен составляет 10—25 μm . Широко распространены кристаллики четкой кубической огранки размером до 5 μm . Расчет состава показал, что данные кубические образования представляют собой твердый раствор гаусманит-якобсит $\text{Mn}(\text{Mn}_{1.82}\text{Fe}_{0.18})_2\text{O}_4$.

Нами были обнаружены марганецсодержащие фазы, представляющие собой твердый раствор фаялит-хеттит-гетит с примесью романешита $0.99(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.1})\text{OON} + 0.01\text{BaMn}_5\text{O}_{10}$. Данная фаза встречается в двух видах — в виде чешуйчатых выделений и зерен гексагональной формы. Изучение распределения в продольном сечении гексагональных зерен показало, что их центральные части обогащены железом, а в краевых зонах концентрируются марганец и кальций. Такие зерна находятся в окружении наноразмерных волокнистых оксидов марганца, внешний вид которых свидетельствует об их биогенном происхождении.

Об активном участии микроорганизмов в формировании оксидов марганца континентальных отложений свидетельствуют электронно-микроскопические исследования широко распространенных почковидных агрегатов марганца. Нами исследовался характер внешней (выпуклой), внутренней (вогнутой) частей поверхности агрегата, а также его поперечного среза. Анализ электронно-микроскопических снимков показал, что выпуклые поверхности «почек» имеют микроглобулярную структуру с размером микроглобул порядка 0.5 μm (рис. 3.2.6, а). Каждая микроглобула данной структуры сложена отдельными овальными образованиями, размер которых, по данным анализа элект-

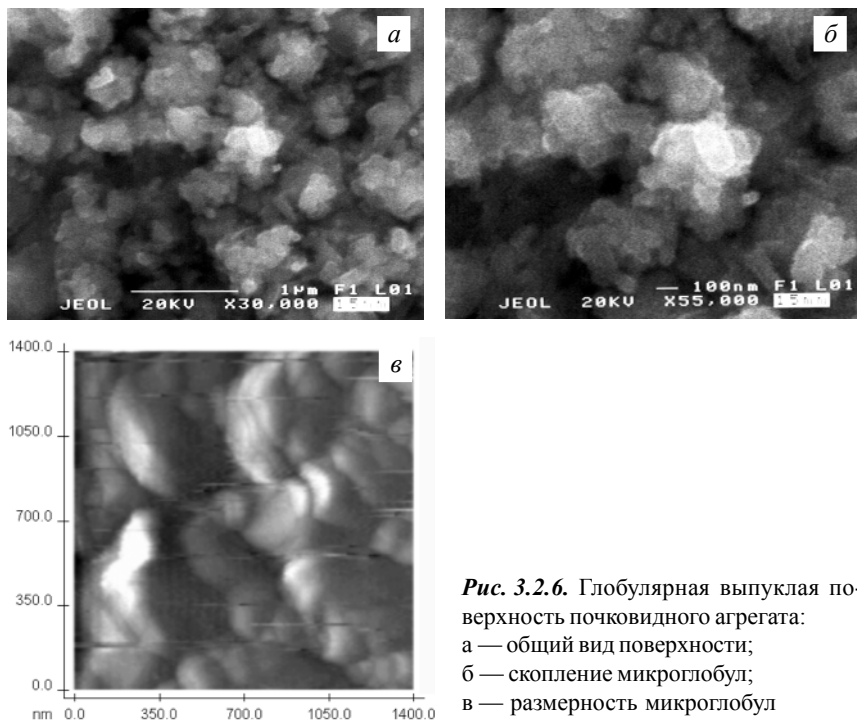


Рис. 3.2.6. Глобулярная выпуклая поверхность почковидного агрегата:
 а — общий вид поверхности;
 б — скопление микроглобул;
 в — размерность микроглобул

ронно-микроскопических снимков и атомно-силовой микроскопии, находится в пределах 100—200 nm (рис. 3.2.6, б, в). Состав микроглобул, %: MnO — 75.66; SiO_2 — 2.17; Al_2O_3 — 1.69; Fe_2O_3 — 0.62; MgO — 0.55; CaO — 0.52; K_2O — 0.51. Расчет состава позволил определить фазу, слагающую микроглобулы, как вернадит $(\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{K}_{0.01}\text{Al}_{0.02}\text{Si}_{0.03})\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Поверхность вогнутой части «почки» полностью заполнена фоссилизированным цианобактериальным матом (рис. 3.2.7, а, б). Состав бактериальной массы, %: MnO — 72.72; CaO — 0.50; Al_2O_3 — 0.37; K_2O — 0.35; SiO_2 — 0.34. По расчету состава минеральная масса диагностируется нами как пиролюзит $(\text{Mn}_{0.97}\text{Ca}_{0.01}\text{K}_{0.01}\text{Al}_{0.01})\text{O}_2$. Применение метода атомно-силовой микроскопии позволило определить размеры отдельных клеток цианобактерий, которые составляют около 200 nm в длину и порядка 70 nm в диаметре (рис. 3.2.8). Поверхность поперечного среза «почки» представляет собой чередование микроглобулярных слоев со слоями, выполненными цианобактериями. Такой характер внутренней структуры агрегата, на наш взгляд, убедительно свидетельствует о биогенной природе его формирования. Биогенный фактор объясняет и тонкодисперсность оксидов марганца данного типа, что

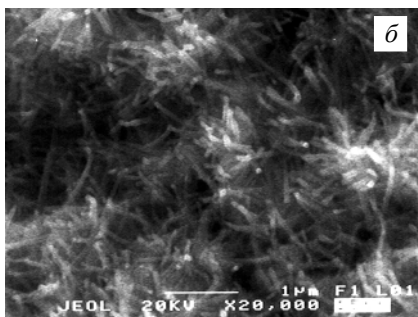
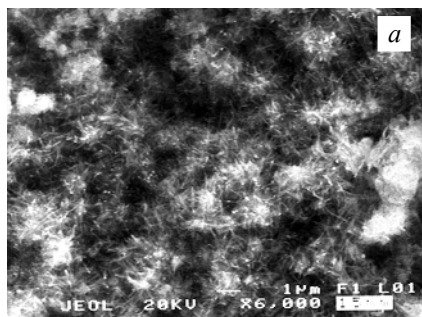
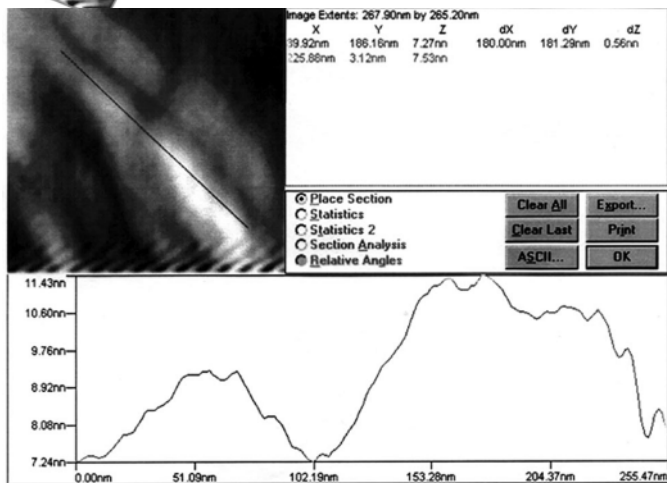
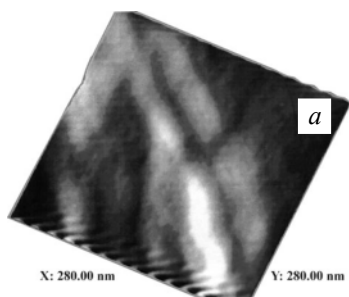


Рис. 3.2.7. Характер внутренней вогнутой поверхности почковидного агрегата:
а — общий вид поверхности; б — фоссилизованные цианобактерии



б

Рис. 3.2.8. Клетки фоссилизованных цианобактерий почковидного агрегата (атомно-силовая микроскопия): а — клеточное строение цианобактерий (общий вид); б — размерность клеток цианобактерий

выражается в очень слабой его окристаллизованности, вплоть до полной рентгеноаморфности.

Остатки бактериальных структур, сложенные минерализованным гликокаликсом, являются типичной структурной формой рентгеноаморфных, тонкодисперсных оксидов марганца, также как и их микроглобулярная структура. На основании расчета химического состава и пропорций между катионами можно предположить, что гликокаликс представляет собой рентгеноаморфную разновидность вернадита ($\text{Mn}_{0.82}\text{Fe}_{0.1}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.01}\text{Al}_{0.02}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Наноразмерность оксидов марганца может быть связана и с тем, что они являются продуктом жизнедеятельности цианобактерий, которые образуют вокруг себя чехлы из обогащенных марганцем компонентов. При этом наноструктуры оксидов марганца представляют собой волокнистые агрегаты (рис. 3.2.9, а, б). Состав чехла, по данным микрозондового анализа, %: MnO — 82.98; MgO — 4.16; Fe_2O_3 — 1.53; CaO — 0.13.

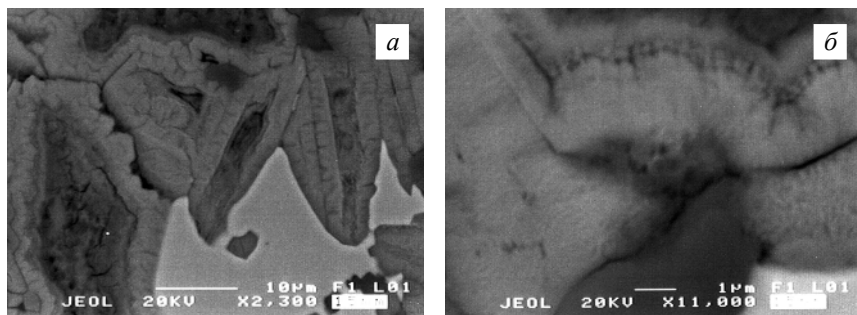


Рис. 3.2.9. Фоссилизированные цианобактерии марганценосных кор выветривания: а — разрез чехлов цианобактерий; б — волокнистые наноструктуры оксидов марганца

В марганцевых рудах кор выветривания Среднего Тимана было обнаружено большое количество зерен монацита, которые представляют собой светлые образования округлой и неправильной формы. Размеры монацитов в среднем не более 8 мм. Микрозондовый анализ выявил некоторые различия в их составе. Ряд зерен отличаются присутствием Sm и Th и имеют формулу $(\text{La}_{0.27}\text{Ce}_{0.42}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.12}\text{Sm}_{0.02}\text{Th}_{0.03})_{0.99}[\text{P}_{1.06}\text{O}_4]$, основная же масса выделенных зерен соответствует составу $(\text{La}_{0.24}\text{Ce}_{0.49}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.07})_{0.85}[\text{P}_{1.04}\text{O}_4]$.

В марганценосных корах выветривания в массе рентгеноаморфных оксидов марганца обычным является наличие включений металлического железа в виде пленочек размером от 10 до 20 мкм (рис. 3.2.10, а, б, с.). Кроме этого, было обнаружено несколько зерен соединения Ni и As, размер которых не превышает 300 нм и которые мы по результатам микрозондовых исследований (состав в %: Mn — 32.12; Fe — 38.46; Ni — 19.02; As — 8.92; Si — 0.58;

Ca — 0.39) диагностируем как орселит. Следует отметить, что данные включения располагаются исключительно внутри микрозерен окристаллизованных оксидов марганца и железа (состав, %: MnO — 35.93; Fe₂O₃ — 43.45; V₂O₅ — 3.91; TiO₂ — 1.81; CaO — 0.96; SiO₂ — 0.56; Al₂O₃ — 0.51) размером порядка 10 μm , окруженных рентгеноаморфными оксидными марганцевыми соединениями волокнистой наноструктуры. Формирование самородных металлов в данном случае может быть объяснено скоплениями органического вещества, в результате которого образуются микроскопические очаги с резко восстановительными условиями.

Марганцевые руды кор выветривания Полярного Урала (Парнокское месторождение)

Рудное тело имеет зональное строение. Верхняя часть рудопроявления сложена продуктами выветривания первичных минералов и представлена в основном, марганцевыми охрами от темного, почти черного, до светло-коричневого цвета. Прослойки могут чередоваться, образуя “слоеный пирог” и различаются размерами частиц, твердостью и удельным весом. Содержание окислов марганца доходит до 70 %. Дифрактометрическое изучение этих соединений показало, что в большинстве случаев это аморфные вещества, содержащие слабо раскристаллизованный кварц. Дифрактометрические картины таких образцов идентичны и имеют характерный для аморфных веществ широкий, галлообразный эффект — “горб”, на фоне которого выделяются слабые пики кварца. Такими соединениями полностью представлена “шляпа” рудопроявления. По результатам химического и спектрального анализов она обогащена марганцем и представлена серией гипергенных минералов, в составе которых главную роль играет двуокись марганца и в том или ином количестве содержатся другие окислы. Все эти минералы условно можно объединить в одну группу — вады-псиломеланы. Возможно, что часть вадов является тонкой механической смесью разных минералов. Спектральные анализы марганцевых минералов указывают на присутствие в них ряда катионов: Ba, Li, K, Co, Zn, Pb, и др. Использование метода электронной микроскопии позволило нам диагностировать ряд тонкодисперсных марганецсодержащих фаз. Во-первых, в рудах данного типа часто встречаются пластинчатые зерна округлой формы, средний размер которых составляет 5—8 μm . Состав этих зерен соответствует асболану ((Cu, Ni)(Mn⁴⁺O₂)₂(OH)₂).

Еще одной особенностью марганцевых руд коры выветривания Парнокского месторождения является наличие в их составе тонкодисперсных фаз с повышенным содержанием свинца. Они встречаются либо в виде зерен кубической формы размером 10×11 μm , расположенных среди основной более мелкозернистой массы, либо в виде небольших прослоев и линз. Химический

состав и форма образования позволили нам диагностировать его как коронадит $Pb_{1.11}Mn_{7.88}O_{16}$. Встречаются зоны, состоящие из серии прослоев толщиной от 0.6 до 7 μm , отличающиеся по своему составу. Выделяется серия коронадитов от $(Pb_{0.43}Fe_{0.16})_{0.59}Mn_{8.41}O_{16}$ до $Pb_{0.6}Mn_{8.4}O_{16}$.

Широко распространена серия шпинелидов. Во-первых, среди (выветренной силикатно-магнетитовой) основной серой массы породы выделяются более светлые зерна неправильной формы размером до 15 μm (табл. 3.2.1). Химический состав образцов и соотношение между катионами позволили нам определить их как железомарганцевые шпинелиды (твердый раствор якобит-гаусманит). Помимо этого выделяются образования неправильной формы, светло-серого цвета и размерами примерно $90 \times 25 \mu m$. Микронзондовый анализ выявил в его составе, помимо MnO и FeO , присутствие TiO и VO . Данные образования имеют сложный состав и представляют собой твердый раствор, где основной минерал якобит частично замещен гаусманитом, ульвошпинелью и ванадиевой шпинелью (см. табл. 3.2.1).

Еще один тип шпинелидов представляет собой твердый раствор якобит-гаусманит-ульвошпинель (табл. 3.2.1). Характерной особенностью таких зерен является повышенное содержание в них Ni и As , связанное с включениями орселита, располагающихся внутри зерен.

Таким образом, в результате комплексных исследований была проведена кристаллохимическая систематизация микро- и наноразмерных марганецсодержащих минералов кор выветривания Среднего Тимана и Приполярного Урала. Были выделены как мономинеральные микро- и наноразмерные фазы, так и фазы, составляющие твердые растворы (шпинелиды). Впервые в составе марганецсодержащих кор выветривания были установлены твердые растворы фаялит-кнестит-гетит-романешит и фаялит-кнестит-романешит. Разнообразие и многочисленность типов твердых растворов в марганцесодержащих корях выветривания указывает на сложные процессы их образования, связанные прежде всего с процессами замещения при формировании руд.

Были обнаружены многочисленные бактериальные формы, представленные фоссилизированными цианобактериями и биопленками, состав которых соответствует оксидам и гидроксидам марганца, что позволяет высоко оценить роль биогенного фактора в образовании марганецсодержащих фаз.

Таблица 3.2.1

Расчет формул шпинелидов (атомные количества)

Анализ	Объекты	Mn	Fe	Ti	V	O	Сумма катионов	Количество, мол. %	Формула
1	Шпинелид (твердый p-p)	4683	7623	197	33	16715	12536	100	$(\text{Fe}_{1,82} \text{Mn}_{1,12} \text{Ti}_{0,05} \text{V}_{0,01})_3 \text{O}_4$ MnFe_2O_4 MnMn_2O_4 Fe_2TiO_4 FeV_2O_4
	Якобит	3606	7213	-	-	14425	10819	89.3	
	Гаусманит	1077	-	-	-	1436	1077	8.59	
	Ульвошпинель	-	394	197	-	788	591	4.71	
	Ванадиева шпинель	-	16	-	33	65	49	0.4	
2	Шпинелид (твердый p-p)	4756	7705	200	35	16928	12696	100	$(\text{Fe}_{1,82} \text{Mn}_{1,12} \text{Ti}_{0,05} \text{V}_{0,01})_3 \text{O}_4$ MnFe_2O_4 MnMn_2O_4 Fe_2TiO_4 FeV_2O_4
	Якобит	3644	7287	-	-	14574	10931	86.1	
	Гаусманит	1112	-	-	-	1482	1112	8.6	
	Ульвошпинель	-	400	200	-	800	600	4.73	
	Ванадиева шпинель	-	18	-	35	70	53	0.57	
3	Шпинелид (твердый p-p)	4638	8110	68	-	17088	12816	100	$(\text{Fe}_{1,9} \text{Mn}_{1,09} \text{Ti}_{0,01})_3 \text{O}_4$ MnFe_2O_4 MnMn_2O_4 Fe_2TiO_4
	Якобит	3987	7974	-	-	15948	11961	93.33	
	Гаусманит	651	-	-	-	868	651	5.08	
	Ульвошпинель	-	136	68	-	272	204	1.59	
4	Шпинелид (твердый p-p)	4567	7966	52	45	16840	12630	100	$(\text{Fe}_{1,89} \text{Mn}_{1,09} \text{Ti}_{0,01} \text{V}_{0,01})_3 \text{O}_4$ MnFe_2O_4 MnMn_2O_4
	Якобит	3920	7839	-	-	15679	11759	93.1	
	Гаусманит	647	-	-	-	863	647	5.12	

3.3. РАССЕЯННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В МИНЕРАЛАХ КРЕМНЕЗЕМА

Практически нет ни одного типа месторождений рудных или нерудных полезных ископаемых, на котором в той или иной форме не были бы обнаружены соединения углерода. Прежде всего, это углекислый газ и метан, сложные флюидные (газовые и жидкие) смеси нефтяных углеводородов, парафиноподобные вещества, битумы разного типа и консистенции, графиты и др. Среди форм нахождения органического вещества в минералах можно выделить: органическое вещество, находящееся в трещинах, кавернах и тому подобных открытых пустотах; органическое вещество, находящееся в изолированных включениях в кристаллах, образовавшихся на стадиях роста и последующей эволюции минералов; органическое вещество, распределенное в структуре минерала в форме молекулярной примеси.

Возрастающий в настоящее время интерес к изучению органического вещества объясняется рядом причин. Важнейшие из них — это получение определенной информации, характеризующей окислительно-восстановительные свойства минералообразующих сред и возможные формы переноса рудогенных элементов, использования в качестве критерия при поисках месторождений нефти и газа в осадочных породах и т. д.

Углеводородное вещество, по-видимому, играло важную роль в формировании полосчатых агатовых секрещий (Годовиков, Рипинен, Моторин, 1987; Барсанов, Яковлева, 1984). Механизм блокирования органическими примесями растущих халцедоновых волокон при формировании агатовой ритмической зональности был положен в основу математической модели образования ритмично-зональных агрегатов (Ракин, Коданев, 1999). По достижению критической концентрации примесь коагулирует в глобулы, являющиеся поверхностью зарождения очередного слоя халцедона. Очевидно, что формы органического вещества, захваченного растущим агрегатом, определяются его исходным составом и концентрацией в минералообразующих растворах, а также дальнейшими преобразованиями уже в структуре агрегата. В халцедоне органическое вещество может быть представлено конденсированными фазовыми включениями, молекулярными формами, адсорбированными поверхностью, внедренными в интерстиции решетки кремнезема, растворенными в газовой-жидких включениях. Учитывая широкую распространенность в природе кремнезема и его высокую адсорбционную способность, данные минеральные выделения можно рассматривать в качестве перспективных зондов процессов мобилизации и трансформации органического вещества в различных отложениях. Названные формы рассеянного органического вещества в их следовых количествах в составе выделе-

ний кремнезема могут быть селективно выявлены в виде органических радикалов методом ЭПР (Лютюев, 2004).

В результате экспериментов по отжигу на воздухе северотиманских агатов Б. А. Остащенко установил, что почти во всех случаях агаты приобретают окраску от светло-серых до черных тонов (Лютюев, Остащенко, Калашников, 1996). Окраска имеет зональное строение, подчиняющееся исходному чередованию серых полупрозрачных и белых слоев агатов. Окрашиванию подвержены белые слои, характеризующиеся более высокими пористостью и содержанием примесей. В спектрах ЭПР окрашенных слоев агатов зарегистрирована синглетная линия с $g = 2.0026$ и $\Delta B_{\text{гг}} = 0.1—0.25$ мТ (рис. 3.3.1). Концентрация спинов в исследованных образцах составляет от $5 \cdot 10^{15}$ спин/грамм в светло-серых зонах до $2 \cdot 10^{17}$ спин/грамм в черных зонах. Форма линии лоренцева, ее полуширина уменьшается с ростом интегральной интенсивности линии ($\sim A_{\text{гг}} \cdot \Delta B_{\text{гг}}^2$), что указывает на эффект обменного сужения сигнала. Более широкая линия ЭПР с близким g -фактором ($g = 2.0028$, $\Delta B_{\text{гг}} = 0.75$ мТ) наблюдалась в черных монокристаллах кварца с примесью углерода (Rao, Weil, Williams, 1989). Сигнал отнесен к собственно углеродной фазе, не связанной с решеткой кварца. Аналогичный спектр ЭПР ($g = 2.003$, $\Delta B_{\text{гг}} = 0.5$ мТ) наблюдался в черных опалах и в кремнях (Мицюк и др., 1974; Robat, Schwarcz, 1995; Gourier et al., 2004).

Появление данных сигналов в спектрах ЭПР после прогрева минералов связано с поликонденсацией примесной фазы органического вещества и образованием сопряженных связей.

Органическое вещество в северо-тиманских агатах присутствует также в виде взаимодействующих с кремнеземной матрицей молекулярных примесей, захваченными растущими волокнами халцедона. Методом ЭПР в халцедоне из агатовых жеод на фоне интенсивных линий матричных парамагнитных центров типа O^- регистрируются следы алкильных и, возможно, аллильных радикалов. С ними связана система линий, состоящая из центрированных к $g = 2.00$ асимметричных дублетов с $g = 2.026$, 1.982 и $g = 2.015$, 1.991

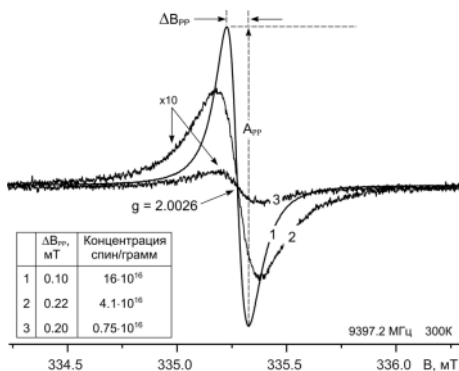


Рис. 3.3.1. Спектры ЭПР прогретого ($\sim 500^\circ\text{C}$) агата с карбонатизированным органическим веществом (Северный Тиман): черная (1), темно-серая (2) и полосчатая серо-белая (3) зоны. Форма линии лоренцева, $g_0 = 2.0026$, ширина $\Delta B_{\text{гг}} = 0.10—0.22$ мТ

(рис. 3.3.2). После облучения или кратковременного отжига при 250 °С их интенсивность повышается (рис. 3.3.3, а). Низко- и высокополевые компоненты СТС спектров ЭПР этих радикалов отличаются различной шириной линий. Такое неоднородное уширение является следствием заторможенного вращения органических молекул в матрице минерала. Аналогичный спектр ЭПР регистрируется также в относительно молодых кремнях с остатками слабокарбонатизированной органики (Gourier et al., 2004). Молекулярная принадлежность данных сигналов остается неопределенной. Возможно, они локализованы в каналах кристаллической структуры кварца и образуются в результате радиолитического распада исходных органических молекул. Термическая стабильность органических радикалов не превышает 300 °С, но они частично могут быть восстановлены искусственным облучением. После высокотемпературного отжига органические радикалы разру-

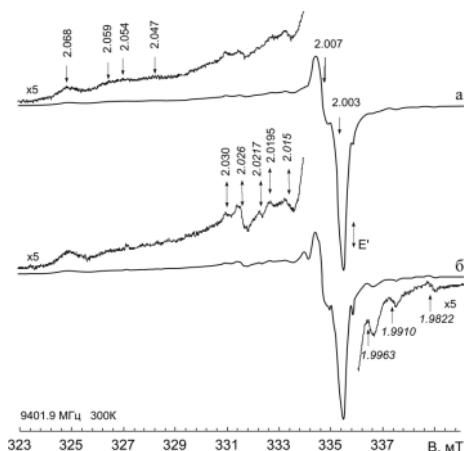


Рис. 3.3.2. Спектры ЭПР халцедона из агатов Северного Тимана в области $g = 2.0$: а — обр. А1/92; б — обр. А4/92

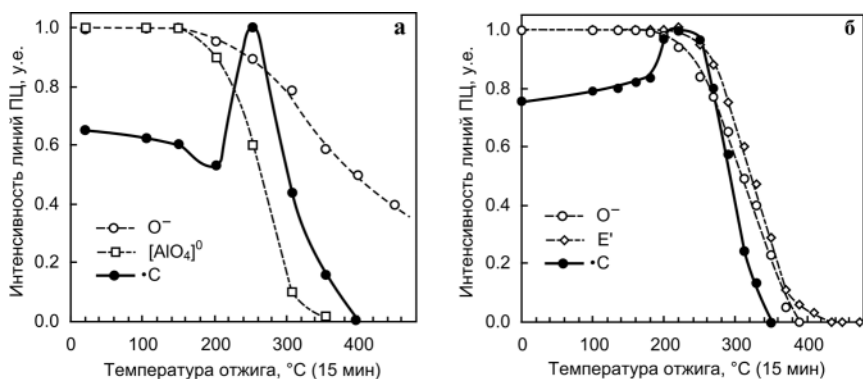


Рис. 3.3.3. Изменение интенсивностей линий матричных парамагнитных центров ($O^{\bullet-}$, $[AlO_4]^{\bullet}$, $E'^{\bullet}$) и органических радикалов ($\cdot C$) в спектрах ЭПР халцедона при прогрессирующем изохронном отжиге: а — халцедон из агатовой секреции (Северный Тиман), линия $O^{\bullet-}$ -центров $g = 2.068$, линия $\cdot C$ -радикалов $g = 2.015$; б — жильный халцедон с Полярного Урала, линия $O^{\bullet-}$ -центров $g = 2.003$, линия $\cdot C$ -радикалов $g = 2.0115$

шаются необратимо. Возможно, при этом происходит конденсация растворенных органических молекул в отдельные фазы, ответственные за появление в спектрах ЭПР обменно-суженной линии с $g = 2.0026$ и черной окраски агатовых слоев.

В некоторых образцах халцедонов Полярного Урала нами также обнаружены свободные органические радикалы, локализованные в газовой или жидкой фазах закрытых микропор халцедоновых агрегатов. Такие радикалы проявляются в спектрах ЭПР в виде ряда групп узких изотропных линий, симметрично расположенных относительно центра с $g = 2.000$ (рис. 3.3.4).

Основная группа линий, насыщающихся при относительно больших мощностях СВЧ, представляет собой кватер с распределением интенсивностей линий 1:3:3:1, обусловленный тремя эквивалентными ядрами со спином $1/2$. Радикал имеет $g_0 = 2.0023$ и величину сверхтонкого расщепления $a_0 = 2.27$ мТ, соответствующие быстро вращающемуся метильному радикалу $\cdot\text{CH}_3$ алкильного типа (Gerson, Huber, 2003). М. И. Самойлович и А. И. Новожилов (1970) зарегистрировали свободный метильный радикал с идентичными параметрами спектра ЭПР в каналах структуры берилла ($g_0 = 2.0027$, $a_0 = 2.25$ мТ). Линии метильного радикала фиксируются в спектрах ЭПР кремней (Gourier et al., 2004). И. В. Матяш с соавторами (1983) обнаружили такой радикал в кварце ртутных месторождений ($g_0 = 2.0018$, $a_0 = 2.35$ мТ). Было предположено, что формирование рудопроявлений связано с переносом ртути металлоорганическими комплексами, содержащими метильные радикалы. Поскольку этот радикал в обычных условиях нестабилен, было предположено, что он не может быть локализован в газовой-жидких включениях, но его стабилизация возможна непосредственно в кристаллической решетке кварца. Однако известно, что в силикагелевых пористых структурах метильный радикал обладает высокой стабильностью (Wolf, Fribele, Tran, 1985).

При малой мощности СВЧ в спектрах ЭПР халцедона были выделены два триплета с совпадающим центром при $g_0 = 2.0032$, но с различными величинами сверхтонкого расщепления. В некоторых образцах присутствует один триплет, в других — оба (рис. 3.3.4). Сверхтонкое расщепление в одном из

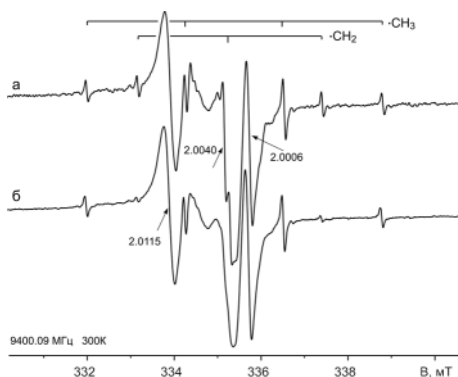


Рис. 3.3.4. Линии ЭПР свободных органических радикалов в голубом халцедоне с Полярного Урала (обр. ХЦ-32)

триплетов составляет $a_0 = 2.122$ мТ, в другом — $a_0 = 1.736$ мТ. Соотношение интенсивностей линий в триплетах — 1:2:1. Мы их связываем с этильной группой $\cdot\text{CH}_2$ в алкильных радикалах. В спектрах ЭПР образцов с линиями $\cdot\text{CH}_3$ и $\cdot\text{CH}_2$ присутствуют и другие группы линии низкой интенсивности, симметрично располагающиеся относительно $g = 2.000$, также связанные с органическими молекулами. Например, в спектрах ЭПР некоторых образцов халцедона с Приполярного Урала регистрируется низкоинтенсивный пятикомпонентный спектр аланинового радикала $\text{CH}_3\cdot\text{CHCOO}$ с постоянной сверхтонкой структуры, близкой к метильному радикалу.

В образцах, в спектрах ЭПР которых преобладают названные изотропные линии органических радикалов, а сигналы анизотропных кислородных центров слабы, также наблюдается очень узкая, легко насыщающаяся линия с $g = 2.0040$ и шириной 0.06 мТ. Часто в халцедонах регистрируется одиночная, почти симметричная линия ЭПР с $g = 2.0115$ и шириной 0.26 мТ (рис. 3.3.4). Линия насыщается при высоких мощностях СВЧ излучения, ответственные за нее радикалы продуцируются при низкотемпературном отжиге (рис. 3.3.3, б). Сигнал продуцируется кратковременным низкотемпературным отжигом (рис. 3.3.3). Судя по параметрам спектров ЭПР, эти линии, вероятно, связаны с радикалами высокомолекулярного органического вещества.

В спектрах ЭПР халцедона с Приполярного Урала встречается также синглетная линия с $g = 2.0006$ и шириной около 0.18 мТ. В ряде случаев в спектрах ЭПР выявляется центрированный относительно данной линии дублет с расщеплением 14.7 мТ и шириной компонент 0.26 мТ. Отношение суммарной интегральной интенсивности дублета и центральной линии составляет 0.01—0.02. По-видимому, дублет обязан магнитному изотопу ^{13}C ($I=1/2$). Величина СТС и g -фактор радикала близки к усредненным в пределе быстрого хаотичного вращения значениям для органических пероксильных радикалов $\text{ROO}\cdot$ (Gerson, Huber, 2003).

Отсутствие каких-либо признаков ориентационного уширения линий ЭПР метильного и этильного радикалов и других органических радикалов в полярноуральских агатах свидетельствует о свободном движении органических молекул без заметного взаимодействия с минеральной матрицей. Поэтому, возможно, в данном случае органическое вещество должно быть представлено жидкими или газовыми фазами, входящими в состав, например, газожидких включений. Обнаруженные этильные и метильный радикалы являются нестабильными состояниями органических молекул, возникающими под действием природных радиационно-термических воздействий. Общая концентрация нейтральных органических молекул во включениях должна намного превосходить содержание их наблюдаемых парамагнитных форм, поэтому минералообразующие растворы были, вероятно, сильно обогащены растворенным органическим веществом. Выявленная методом ЭПР обогащенность

халцедона полярноуральского месторождения агатов газовой-жидкими включениями с органическим веществом стимулировала дальнейшее изучение составов флюидных фаз данных образований.

Одним из интересных, относительно новых объектов на Полярном Урале являются агатовидные конкреции карбонат-кварц-халцедонового состава на месторождении «Ягодное» (рис. 3.3.5), представляющие собой первый пример относительно надежно установленной среднемезойской гидротермаль-

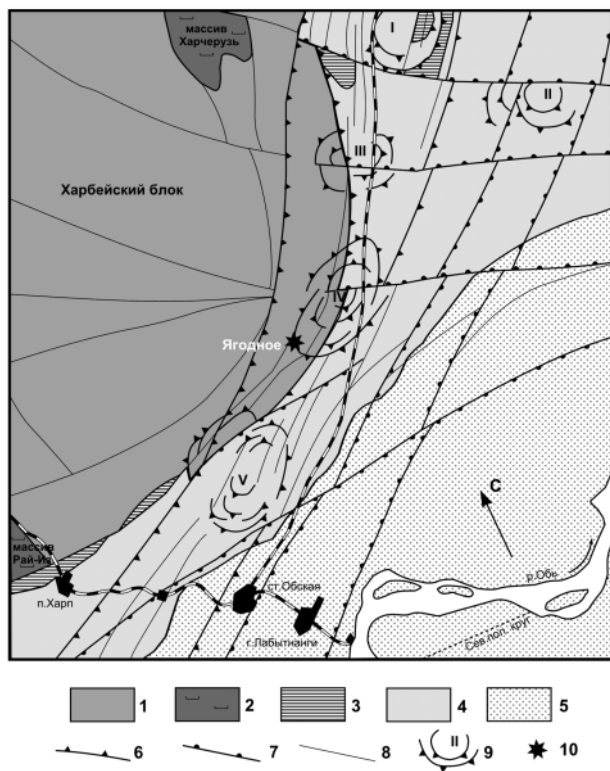


Рис. 3.3.5. Структурная схема центральной части Щучинско-Хулгинской активизированной зоны снятия (Полярный Урал) (Григорьев, Кузнецов, Рубанов, 2001).

Условные обозначения: 1 — блоки глубокометаморфизированных пород докембрийского возраста; 2 — блоки пород офиолитовой ассоциации Сыумкеу-Райизский; 3 — Харампейско-Масловский дунит-верлит-клинопироксен-габбровый полосчатый комплекс; 4 — нерасчлененные образования палеозойского возраста; 5 — зона распространения чехла мезо-кайнозойских отложений; 6 — зоны фронтальных надвигов; 7 — разломы; 8 — прочие разрывные нарушения; 9 — Лангтоюганский (I), Костальбейский (II), Яршорский (III), Лаптаюганский (IV) и Тоупогол-Ханмейшорский (V) узлы коллизийной и постколлизийной активизации; 10 — месторождение агатов «Ягодное»

ной минерализации посторогенно-плитного этапа развития региона (Силаев, Любоженко, Лютоев, 1994). Во многих случаях спектры ЭПР проб различных разновидностей кремнезема из агатовых конкреций месторождения содержат различные эквидистантные наборы узких изотропных линий, характерные для свободных в составе жидкой или газовой фаз (Лютоев 2004). Один из таких спектров ЭПР приведен на рис. 3.3.4.

Анатомия и микроструктурная морфологическая характеристика агатовидных секретий месторождения «Ягодное» даны Л. В. Ведерниковой и В. И. Силаевым (1997). Секреции в основном сложены карбонатом доломит-анкеритового состава и структурными модификациями кремнезема. Кроме этих минералов присутствуют кальцит, гидрооксиды железа, калиевые гидрослюда, цеолиты, а также микровключения барита, буровато-красного железистого силиката, черных арсенатов кальция и железа. В соответствии с видом заполняемых полостей можно выделить два главных типа форм секретий (рис. 3.3.6). Большей частью это вытянутые линзы в согласном положении по отношению к трещиноватости пород. Второй тип форм представляют разнообразные трубчатые агатовые тела в секущем по отношению к вмещающим породам положении.

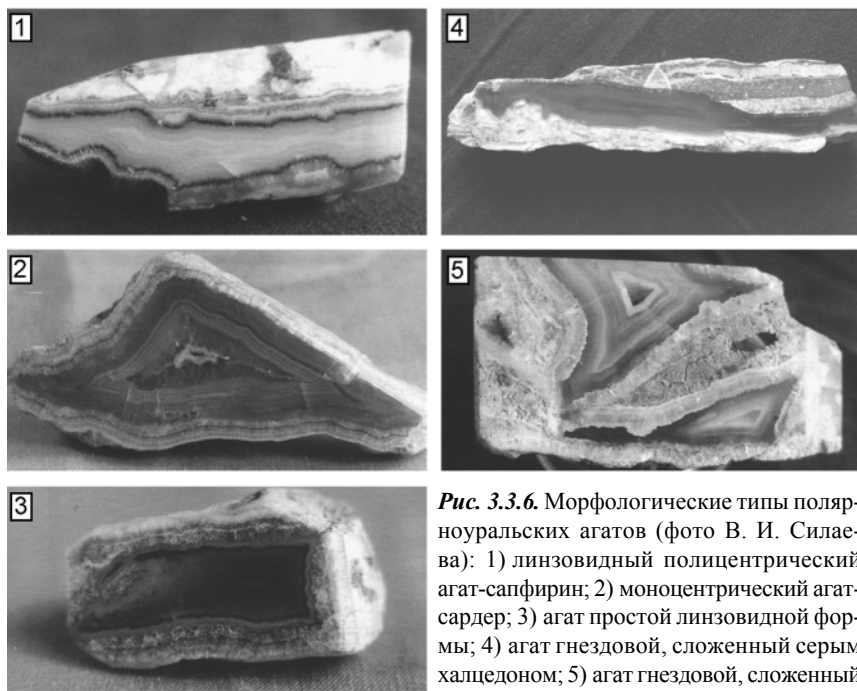


Рис. 3.3.6. Морфологические типы полярноуральских агатов (фото В. И. Силаева): 1) линзовидный полицентрический агат-сапфирин; 2) моноцентрический агат-сардер; 3) агат простой линзовидной формы; 4) агат гнездовой, сложенный серым халцедоном; 5) агат гнездовой, сложенный серым халцедоном

Судя по параметрам спектров ЭПР (рис. 3.3.7) карбонатной части секретций, ионы марганца локализованы в основном в магниевых позициях анкерит-доломита, что указывает на низкую температуру кристаллизации минерала — не выше 200—100 °С.

В составе силикатной части агатовидных секретций выявлены кристобалитовый опал, халцедон, кварцин и кварц. Кристалличность слагающих агатовые секретции слоев кремнезема оценивалась методом ИКС на основе полосы 760 см^{-1} , обусловленной, как известно, колебаниями Si-O-Si в тетраэдрах SiO_4 . Полученные данные показали, что в ряду изученных модификаций SiO_2 величина инфракрасного индекса кристалличности варьирует от величин, характерных для опала и низкого халцедона, до величин, типичных для хорошо окристаллизованных кварцина и кварца.

Спектры ЭПР цветовых разностей халцедона наиболее отчетливо различаются соотношением интенсивностей линий дырочных кислородных центров и линий свободных органических радикалов в составе газовых и жидких включений. Минимальная интенсивность тех и других линий характерна для бесцветного халцедона. Увеличение содержания парамагнитных центров происходит в следующей последовательности:

по кислородным центрам —

бесцветный агат → кремни → сапфирин → сердолик → карнеол → сардер;

по органорадикалам —

бесцветный агат → сардер → кремни → карнеол → сердолик → сапфирин.

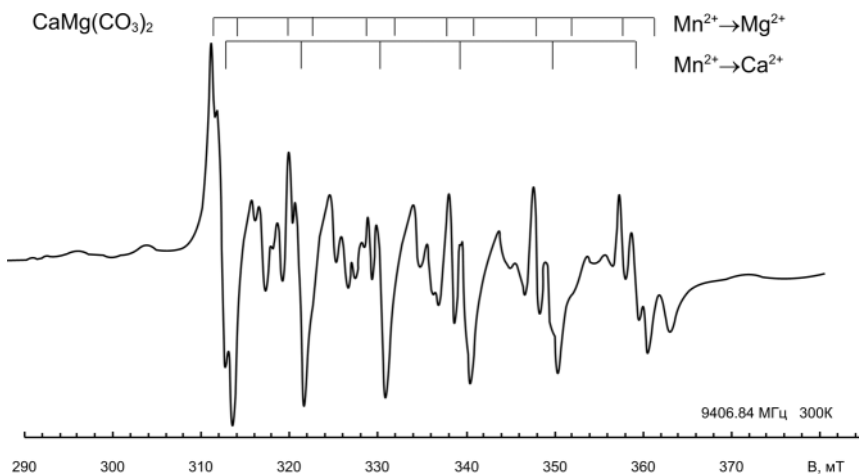


Рис. 3.3.7. Спектры ЭПР ионов Mn^{2+} в карбонатах из агатовых секретций Полярного Урала

В результате проведенных оптико- и электронно-микроскопических исследований в анкерит-кварц-халцедоновых секрциях выявлены флюидные углеводородсодержащие включения, часть из которых выделяется карминово-красным цветом (Силаев, Шанина, Лютоев, 2002). Размер и характер распределения упомянутых включений явно определяются составом и строением вмещающей минеральной матрицы. В зонах, сложенных халцедоном, размер индивидуальных вакуолей как правило не превышает 10 мкм. Однако их полосовидные сгущения могут достигать значительных размеров. Исследование состава газовой фазы из включений в минералах кремнезема (халцедон, кварц) и анкерите осуществлено методом пиролитической газовой хроматографии (Силаев, Шанина, Ивановский, 2002).

Согласно полученным данным, в состав флюидных включений входит широкий ассортимент углеводородов, общее содержание которых достигает 7 мкг/г. На долю метана (CH_4) во всех случаях приходится менее 50 %. Остальная часть углеводородов представлена более тяжелыми гомологами метана — этаном C_2H_6 , пропаном C_3H_8 , бутаном и изобутаном C_4H_{10} , также непредельными углеводородами — этиленом C_2H_4 и пропиленом C_3H_6 . Обнаружены также следовые количества еще более тяжелых углеводородов — пентана C_5H_{12} и гексана C_6H_{14} . По составу углеводородов во включениях агатовые секрции аналогичны субстратам, непосредственно участвующим в нефтеобразовании или являющимися покрышками нефтегазоносных залежей (Силаев, Шанина, Ивановский, 2002). С учетом современного представления о тектонической структуре Полярноуральского региона, выявленный факт свидетельствует в пользу предположения о тектоническом захоронении палеозойских платформенных нефтегазоносных структур под пластинами рифейских метаморфических пород.

3.4. АМИНОКИСЛОТЫ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

Приводятся результаты исследований аминокислот в различных природных объектах (торфы, глины, угли, сланцы, аргиллиты, твердые битумы, соли, асфальтены) в осадочном чехле Тимано-Печорского бассейна. Аминокислоты обнаружены во всех пробах. Наибольшие содержания установлены в современных торфах и четвертичных глинах (5—14,6 мг/г породы). Содержания аминокислот в углях, сланцах, аргиллитах составляют 0,05—0,53 мг/г породы. Среди аминокислот преобладают алифатические, кислые и гидроксильные аминокислоты. Широко развиты группы ароматических и имино аминокислот. Серосодержащие и основные соединения распространены ограниченно. По величине аминного индекса (содержание аминокислот в мг на 1 г органического углерода) литологические типы пород отличаются: торф 101—140 мг/г $C_{орг}$, сланцы 0,8—7,6 мг/г $C_{орг}$, угли 0,3—1,22 мг/г $C_{орг}$. С увеличением термической зрелости органического вещества происходит уменьшение величины аминного индекса, изменение состава доминирующих соединений. На стадиях МК₄—МК₅ отмечаются новообразования соединений. Полученные результаты позволяют говорить о широком проявлении рацемических процессов и абиогенного синтеза аминокислот в недрах при температурах более 200 °С.

Введение

Аминокислоты (АК) являются химической основой белков, азотсодержащих соединений, входящих в состав всех живых существ. Они широко распространены в современных и молодых образованиях. В морских современных глинистых илах содержания аминокислот оказались близки к спектру аминокислот планктона (Дегенс, 1971, Дроздова, 1977). Широкое исследование аминокислот в природных объектах показало снижение их концентраций и сокращение спектра индивидуального состава с погружением осадков и пород. Это явление обусловлено в основном термическим распадом аминокислотных соединений. Осознание данного явления дало новый толчок исследований аминокислот в природных объектах. Наряду с изучением химического состава аминокислот, в 50—70 гг. прошлого столетия обозначилась новая цель исследований — выявление ряда органических соединений, которые можно использовать в качестве геологического термометра (Abelson, 1963, Degens, Hunt, 1964). Были развернуты исследования различных объектов, в том числе и нефтей, с целью выявления температурного репера образования органических соединений. Были исследованы кости ископаемых позвоночных (Дроз-

дова, 1966), раковины морских моллюсков (Дегенс, Ройтер, 1967), проведен пиролиз аминокислот с последующим определением их состава (Wershaw, Bouner, 1969). Установлено снижение концентраций аминокислот с геологическим временем и при пиролизе, и в тоже время было выявлено появление их в ряде высокотемпературных природных образований: в метеоритах (Huebner, Snyder, 2006), антраксолитах, шунгитах (Юшкин, 1997, 2002), в древнейших отложениях Кольского полуострова (Сергиенко и др., 1974).

На основе положительных результатов лабораторных опытов первичного получения аминокислот в ультрафиолетовых лучах и в электрическом разряде с середины прошлого столетия в публикациях вновь поднимается проблема абиогенного происхождения жизни, аминокислот, нефти. Одним из путей решения вопроса о биологическом или абиогенном генезисе аминокислот виделось исследование стереохимического строения молекул.

Аминокислоты — органические соединения с двойной функцией: кислотной, обусловленной присутствием карбоксильной группы (COOH), и основной, связанной с наличием аминогруппы (NH_2) или иминогруппы (NH), обычно входящей в состав гетероцикла. Аминокислоты могут терять при определенных условиях карбоксильную или аминогруппы, а также образовывать стереоизомеры (Дроздова, 1977). Известно, что в составе белков живых организмов находятся только L-аминокислоты. При химическом синтезе обычно получают рацематы, состоящие из эквимольной смеси D и L-стереоизомеров. Это послужило основанием различать аминокислоты биологического и небиологического происхождения (Hoering, 1973). Для определения характера биологической природы АК было предложено отношение D-аллоизолейцина к L-изолейцину. Однако в настоящее время механизм превращения оптически активных L-форм аминокислот в D-формы еще мало изучен, нет определенного представления о путях превращения аминокислот в ископаемых объектах, не разработан последовательный ряд их преобразований в геологических условиях, не выяснены палеотемпературные и физико-химические рубежи (условия) появления стереоизомерных смесей и новообразований аминокислот.

Результаты исследований остатков белковых соединений в природных объектах показали необходимость и перспективу научных исследований в этом направлении, тем более что некоторые ученые рассматривают аминокислоты как источник нефтяных углеводородов.

Тимано-Печорский бассейн является уникальным полигоном для исследования аминокислот в природных объектах. Здесь имеются выходы древнейших кристаллических пород, выходы черных сланцев ордовика и силура на Урале, метаморфических сланцев рифея на Тимане, залежи угля в Печорском угольном бассейне, залежи нефти и нефтенасыщенных пород от ордовикских

до триасовых отложений, проявления твердых битумов, залежи мало преобразованных сланцев и торфов. Выявление закономерностей изменения состава и количества аминокислот в однотипных породах по всему катагенетическому разрезу от зоны новейших породных образований до зоны метакатагенеза, на наш взгляд, представляет определенный научный интерес.

Первоочередная задача исследования состоит в широком охвате различных генетических и катагенетических рядов нефте- и газоматеринских пород для оценки первичного насыщения аминокислотами гумусового и сапропелевого типа органического вещества (ОВ) и степени их преобразования при росте термического воздействия в эволюционном развитии осадочных накоплений бассейна. В последовательном катагенетическом ряду углей или сланцев можно наметить объективную тенденцию убыли или роста того или иного соединения, определить новообразования аминокислот.

В представленной работе впервые приводятся данные по широкому спектру природных объектов, включающие эколого-геоморфологические и катагенетические ряды, рассматривается влияние диагенеза и катагенеза на распределение аминокислот в недрах, уделено внимание их распределению в смолисто-асфальтеновых образованиях нефтей и битумов.

Объекты исследования

В данной работе исследовались различные группы природных объектов (торфы, глины, угли, углистые аргиллиты, битуминозные сланцы, соли, спорно-пыльцевые мацераты, фракции асфальтенов легкой нефти и нефракционированной тяжелой нефти, твердые битумы).

Для анализа были отобраны пробы в широком стратиграфическом диапазоне. Исследованы образцы глин и торфов четвертичных отложений Мезенской синеклизы и Северо-Уральской надвиговой зоны; угли Пермских отложений Печорского угольного бассейна; сланцы доманиковых, юрских и ордовикских отложений; карбонатные и глинистые породы с остатками фауны; соли четвертичных, пермских, ордовикских и докембрийских отложений; твердые битумы из каменноугольных и девонских отложений; нефти, отобранные из девонского коллектора (табл. 3.4.1). Породные образцы содержат различные типы органического вещества — гумусовое, гумусово-сапропелевое и сапропелевое ОВ. Уровень термической зрелости ОВ пород соответствует зонам прото- и мезокатагенеза, в пределах градаций ПК-МК₁-МК₂-МК₃-МК_{4,5}-АК₁. Содержание органического углерода ($C_{орг}$) варьирует от 1 до 10 % в глинах и аргиллитах, от 30 до 85 % в углях, от 4 до 8 % в сланцах. Углеводородный индекс ОВ пород изменяется от 30 до 900 мг УВ/г $C_{орг}$, что находится в четкой зависимости от степени его преобразования и генетического типа.

Таблица 3.4.1

Сведения о характере природных объектов и их количестве

Природные объекты	Геологические сведения и местоположение	Кол-во образцов
Торфы	современный, Выльгорт четвертичный, Мезень	3
Угли, углистые аргиллиты, антрациты	пермские угленосные отложения Воркутского угольного бассейна (Кожимское, Сейдинское, Воркутское, Воргашорское, Юньягинское месторождения)	19
Битуминозные сланцы	юрские, Айкино франские, р. Ухта ордовикские, Восточная Лемва	3
Соли	современные, озеро Текке пермские, Артемовск ордовикские, Кочмес докембрийские, Серегово	5
Битумы, асфальтены, смолисто-асфальтеновая фракция нефтей, кероген	Различные генетические ряды Тимано- Печорского Бассейна, Карелии, Сибири	20
Аргиллиты и карбонаты с фауной	юра, аммониты силур, строматолит, гряда Чернышова ордовик, брахиоподы, р.Кожим нижний девон, скв. Инзырей-1	10

Методика исследования

Определение энантиомеров аминокислот в геологических объектах выполнялось по ранее разработанной методике (Шанина, Бушнев, 2005). Сам анализ можно разделить на две части. Первая связана с выделением аминокислот из геологических объектов. Этот этап анализа включает в себя гидролиз образцов, их последующую очистку и перевод выделенных аминокислот в эфиры. Второй этап — разделение, идентификация и количественное определение D- и L-энантиомеров аминокислот.

Гидролиз. Предварительно образцы растирались и обрабатывались бидистиллированной водой при 100°C. Для извлечения связанных аминокислот образцы подвергаются кислотному гидролизу в 6M HCl при температуре 105 °C в течение 12 часов. Данная температура была выбрана с той целью, чтобы исключить риск рацемизации аминокислот. *Очистка образцов.* Полученные гидролизаты фильтруются, добавляется внутренний стандарт, в качестве которого использовался L-норвалин. Затем содержимое отгоняется на роторном

испарителе при температуре 45 °С и перерастворяется в 0.05М HCl. Очистка полученного раствора проводится на колонке, заполненной сорбентом Dowex 50W X8 (катионообменник). Для удаления ионов металлов смолу промывают 0.01М HCl. Элюирование аминокислот осуществляется с помощью 2.5М NH₄OH. Полученный раствор вновь отгоняется на ротаторном испарителе при температуре 45 °С. *Дериватизация аминокислот.* Образцы растворяют в 0.1М HCl, полученные растворы замораживают и высушивают в замороженном состоянии. Высушенные образцы этерифицируются пентафторпропионовым (PFP) ангидридом. Реакции этерификации проводят при температуре 110°С. Полученные N-PFP изопропиловые эфиры аминокислот растворяют в дихлорметане и переносят в вials для хроматографии. *Газохроматографический анализ.* Анализы выполняются на газовом хроматографе GC-17А с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения энантиомеров полученных эфиров аминокислот используется колонка Chirasil-Val (длина 50 м, внутренний диаметр 0.25 мм). В качестве газа-носителя применяется гелий. Выбор условий анализа осуществляли экспериментально. Температура испарителя — 250 °С, температура пламенно-ионизационного детектора — 275 °С. Анализ проводится при следующих условиях программирования температуры термостата колонок: 4 мин в изотермическом режиме при температуре 90 °С, затем подъем температуры до 210 °С со скоростью 4 °С/мин. Время анализа — 70 минут. Чувствительность метода по аспаргиновой кислоте составляет $7 \cdot 10^{-9}$ г.

Все реагенты, используемые в работе, имеют высокую степень чистоты (Sigma, Aldrich, Fluka компаний), для приготовления растворов используется бидистиллированная вода. Кроме того, параллельно с образцами обязательно ведется холостой опыт, чтобы исключить попадание аминокислот из используемых реагентов.

Результаты исследований

Аминокислоты обнаружены практически во всех исследованных пробах (табл. 3.4.2), их содержание варьирует от 0.013 до 14.6 мг на 1 г вещества (породы, нефти, битума, керогена). Наибольшие содержания обнаружены в современных торфах и четвертичных глинах (4.6—14.2 мг/г породы). В углях, сланцах и аргиллитах содержание аминокислот в десятки раз ниже. Породные образования по содержанию аминокислот выстраивают следующий ряд: торф > черная глина > соли > угли, сланцы, глинистые известняки > аргиллиты. От торфов и черных глин к литифицированным породам содержание аминокислот снижается более чем на 90 %. От первично накопленного органического материала в литифицированных породах остается менее 10 % АК, что составляет десятые и сотые доли миллиграмма. В фаунистических остатках содержания

Таблица 3.4.2

**Обобщенная характеристика природных объектов
по содержанию аминокислот и их групповому составу**

Объекты исследования	Содержание АК, мг/г вещества	Кол-во групп АК	Содержание D-форм АК, %	Основной групповой состав, % *	Отсутствующие группы АК
Торфы	4.63—14.23	5—7	0.6—5.37	алифатические, кислые	основные, серные
Четвертичная черная глина	7.39	7	4.2	алифатические, кислые	-
Угли	0.01—0.59	5—7	0.5—15.1	алифатические, гидроксильные, кислые	основные, серные
Соли	0.09—0.8	6—7	-	алифатические, ароматические, кислые, имино, гидроксильные	серные
Сланцы	0.04—0.17	5—6	4.4—6.9	алифатические, кислые, гидроксильные	основные, имино, серные
Аргиллиты	0.02—0.04	3—6	1.0	алифатические, гидроксильные, ароматические	кислые, основные, имино, серные
Глинистые известняки	0.03—0.05	5—7	8—46	алифатические, гидроксильные, имино	основные, серные
Аммониты	1.92—3.30	4—5	5	алифатические, гидроксильные	основные, имино, серные
Брахиподы	0.02—0.20	5—7	4—18.4	алифатические, гидроксильные, ароматические	основные, серные
Битумоиды: хлороформенный спиртобензольный	0.07—0.22 0.17—0.45	5—7 6	1.6—13.94	алифатические, гидроксильные, ароматические	серные
Асфальтены нефтей	>10	6	1.6—4.4	алифатические, гидроксильные	серные
Антроксолиты	0.47—0.70	6	-	алифатические, кислые, гидроксильные	
Шунгит	0.03	7	-	алифатические, гидроксильные	серные
Кероген	0.04	2	-	алифатические, гидроксильные	кислые, основные, ароматические, серные

Примечание. Приводятся группы аминокислот с содержанием более 20%.

аминокислот меняются в зависимости от сохранности первичного вещества раковин. В перламутровом слое аммонитов юры (образцы С. Льюрова) содержится до 3.3 мг/г, в темном слое раковины содержание снижается до 1.9 мг/г. В раковинах брахиопод силурийских и нижнедевонских толщ (коллекция Т. М. Безносовой) сохранилось от 0.2 до 0.02 мг/г породы аминокислот. В аргиллитах и известняках содержание АК находится в пределах от 0.016 до 0.048 мг/г породы.

С целью систематизации материала было дополнительно введено понятие аминовый индекс, который представляет собой содержание аминокислоты в мг на 1 г органического углерода. В различных типах пород аминовый индекс варьирует в следующих пределах (мг/г $C_{орг}$): торф — 101—140, черная глина — 92.4, сланцы — 0.8—7.6, угли — 0.3—1.22.

Содержания АК и аминовый индекс органического вещества на порядок ниже содержаний битумоидов в породах (табл. 3.4.3). Сведения о содержании битумоидов в породах представляют субкларки для осадочных пород, не претерпевших катагенеза сильнее стадии МК₄ (Вассоевич, 1973). Содержания

Таблица 3.4.3

**Сопоставление содержаний битумоидов (по Н. Б. Вассоевичу, 1973)
и аминокислот в породах**

Породы	Возраст	Битумоид (ХБА)		Аминокислоты	
		%	млн. т/км ³	%	млн. т/км ³
Аргиллиты	пермь	0.06	1.25—1.5	0.004	0.09
Алевриты	пермь	0.03	0.6—0.75	< 0.003	< 0.07
Карбонаты	пермь	0.03	0.75—0.85	0.003	0.07
Угли	пермь	0.8	12—15	0.06—	1.38 —
	пермь			0.004	0.1
Горючие сланцы	четвертичные	1	20—24	0.74—	17 —
	юра			0.017	0.39

аминокислот в породах Тимано-Печорского бассейна представлены средними величинами из трех-четырех определений. Характеристика углей и сланцев дана для образцов различной преобразованности ОВ. Из таблицы видно, что в осадочных толщах Тимано-Печорского бассейна, особенно в угленосных и горючесланцевых породах, сохраняются значительные массы аминокислот.

Значительное накопление аминокислот наблюдается в смолисто-асфальтовых образованиях нефтидов. В легких нефтях и битумоидах АК не обнаружены. Выявлена их связь с тяжелыми фракциями нефтей, битумоидов и ант-

раксолитами. На 1 г смолисто-асфальтеновой фракции битумоидов приходится от 0.1 до 0.6, а иногда до 10 и более мг аминокислот. В антраксолитах Восточной Сибири (коллекция Т. К. Баженовой) аминокислоты сохранились в количествах 0.5—0.7 мг/г. Выявлены аминокислоты в шунгитах и керогенах. Концентрация АК в керогене Восточной Сибири достаточно высокая — 0.039 мг на 1 г керогена при резком сокращении группового состава (табл. 3.4.2).

Во всех образцах обнаружены различные группы аминокислот: алифатические, гидроксильные, кислые, основные, ароматические, серные и имино. В породах среди аминокислот преобладают три группы (в % от суммы АК): алифатические (25—71 %), гидроксильные (13—44 %) и кислые (10—30 %). Нейтральные и гидроксильные аминокислоты присутствуют во всех исследованных образцах. Основные и серные АК часто отсутствуют. Иногда из спектра выпадают имино, ароматические и кислые; обычно они составляют 6—15 % от всей суммы аминокислот и редко достигают 20—30 %. Часто наблюдается совместное присутствие АК с высокой температурой плавления или разложения (T разложения алифатических АК >280 °C) и соединений с пониженной температурой разложения (T разл гидроксильных АК ~ 230 °C).

Индивидуальный состав аминокислот представлен широким спектром. Установлены нейтральные — глицин (Gly), аланин (Ala), валин (Val), лейцин (Leu), изолейцин (Ile); гидроксильные — треонин (Thr), серин (Ser); кислые — аспарагиновая кислота (Asp), глутаминовая кислота (Glu); основные — лизин (Lys); ароматические — тирозин (Tyr) и фенилаланин (Phe); серные — метионин (Met); иминокислота: пролин (Pro) и их стереохимические формы. Процентное содержание от суммы всех выявленных аминокислот варьирует от следовых значений до 33 %. Большей частью индивидуальные компоненты в общем объеме от содержащихся в природном объекте аминокислот составляют 4—10 %. Лизин и треонин практически всегда имеют низкий процент (< 10 %); серин, глицин и аланин часто составляют более 20 % от общего объема аминокислот в природных объектах. Встречается высокая доля фенилаланина (19—30 %). Именно сочетание этих индивидуальных соединений представляет основной состав аминокислот в природных объектах. Часто основной состав представлен только двумя или тремя аминокислотами: Gly-Ala, Ser-Gly, Ser-Val, Phe-Ser, Ser-Ala-Gly, Ser-Gly-Glu, Gly-Ser-Leu, Glu-Gly-Asp, Asp-Ser-Gly. Встречается многокомпонентный состав, в котором на каждую из индивидуальных аминокислот приходится от 10 до 18 %. Основные сочетания следующие: Asp-Glu-Gly-Ala; Ser-Leu-Phe-Gly, Phe-Ser-Gly-Asp и др.

Аминокислоты представлены L и D-формами. D-формы встречаются не повсеместно, при этом D-формы аминокислот выявлены в отдельных образцах, как в четвертичных, так и в древних, высокопреобразованных породах. За редким исключением они обнаружены в значительно меньших количествах,

чем соединения, представленные L-формами. В общем составе аминокислот на них приходится от 0.2 до 46 %, в среднем 3—7 %. Максимально высокие значения выявлены в известняках с брахиоподами из ордовикских (46 %), силурийских (28.4 %) и нижнедевонских отложений (23 %); в антрацитах р. Ерьяха (15 %); в смолисто-асфальтовых фракциях битумоидов Лыя-Еля (14—31 %). Выявлены D-формы аллоизолейцина, аланина, тирозина и др. соединений. На рис. 3.4.1 показано процентное распределение некоторых L- и D-форм АК в торфах и углях Тимано-Печорского бассейна. В левой части графика располагаются образцы с малой степенью преобразованности ОВ, в правой — угли марок Ж, К, полуантрацита и антрацита. В целом отмечается увеличение появления D-форм в более преобразованных и более древних породных образованиях. В породах с низкой степенью преобразования ОВ встречаются в незначительных количествах D-формы серина, метионина, аланина, что может свидетельствовать о двух зонах стереохимического замещения аминокислот — низко- и высокотемпературной.

Обсуждение результатов

Рассмотрим особенности распределения аминокислот в зависимости от ряда геологических факторов, прежде всего от эколого-геоморфологических, литолого-фациальных условий накопления ОВ и палеотемпературного режима недр.

Аминокислоты в породах низкотемпературной зоны катагенеза

Анализ проведен по коллекциям торфов, углей, солей и сланцев зоны диагенеза и начала катагенеза (ПК-МК₁), то есть зоны низких палеотемператур (менее 50 °С). Из этой зоны изучены различные типы природных образований. Исследованы два типа торфов — низинный из месторождения Тыла-Ю (Вильгорт) и верховой (Мезень). Низинный торф формируется в условиях грунтового питания, верховой — в условиях атмосферного питания (Торфяные ресурсы Республики Коми, 2000). Они отличаются по элементному составу. В верховом торфе больше кислорода, меньше водорода, серы, азота. Биологическим материалом в низинном торфе служили разнообразные древесные, кустарниковые растения и хвощи; в верховом — в основном древесные растения. В торфах верхового типа больше ароматических, гидроксильных и имино аминокислот. В низинных торфах установлено наиболее высокое содержание аминокислот 14 мг/г породы и полный спектр индивидуальных соединений (табл. 3.4.4). В торфяниках верхового типа (Мезень) с более окисленным органическим веществом содержание аминокислот снижается до 5 мг/г породы и из спектра аминокислот выпадают некоторые группы и индивидуальные соединения. В верховом торфянике нет основных и серных аминокислот, снижается содержание кислых разностей.

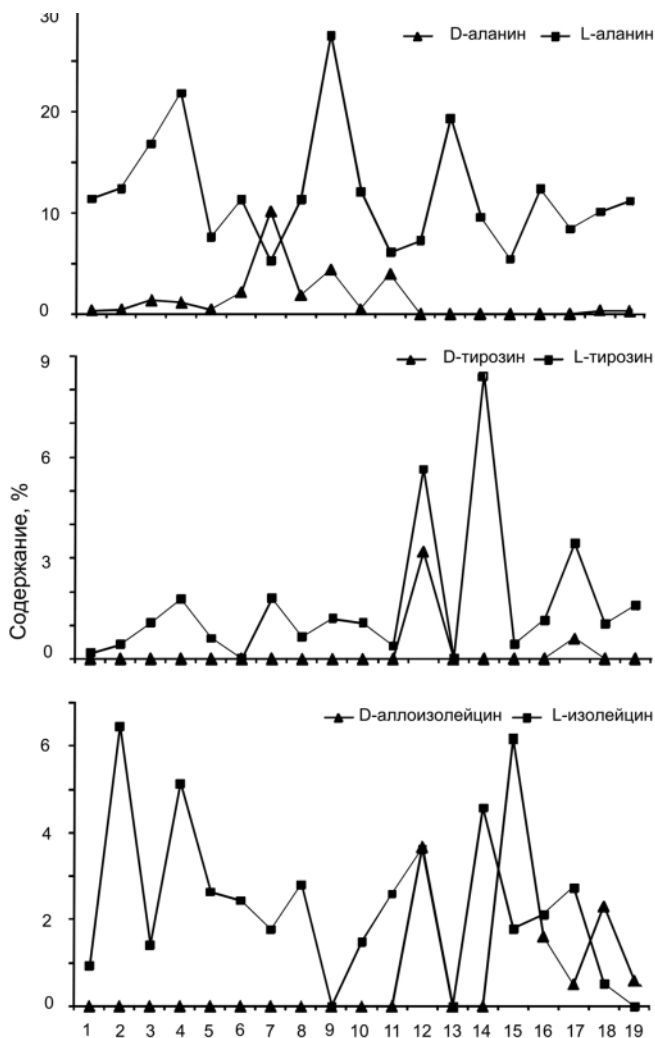


Рис. 3.4.1. Содержание D и L форм аминокислот в торфах и углях
Тимано-Печорского бассейна:

1 — торф, Вильгорт; 2 — торф, Мезень; 3 — уголь, р. Адзья (обр. 26), 4 — уголь, р. Адзья (обр. 27); 5 — уголь, р. Кожим (обр. Кж/1); 6 — уголь, р. Кожим (обр. Кж/2); 7 — уголь, р. Кожим (обр. 5/9); 8 — уголь, р. Кожим (обр. 5/15); 9 — уголь, р. Кожим (обр. 5/11); 10 — уголь, р. Кожим (обр. 5/19); 11 — уголь, р. Кожим (обр. 5/18); 12 — уголь матовый, Сейда; 13 — уголь блестящий, Сейда; 14 — аргиллит, Воргашор; 15 — уголь, ш. Воркутинская; 16 — уголь, ш. Комсомольская; 17 — уголь, ш. Юнь-Яга; 18 — полуантрацит, р. Ерьяха; 19 — антрацит, р. Силова

Таблица 3.4.4

Содержание белковых аминокислот в торфах и углях, мг/г породы

Аминокислота	Торф		Глина	Уголь						
	Выльгорт	Мезень		Хойла	Адзьява	Кожим				
						5/11	5/15	5/19	5/18	5/9
Gly	1.63	0.68	1.70	0.02	0.016	0.035	0.036	0.022	0.045	
Ala	1.67	0.56	1.74	0.02	0.041	0.019	0.044	0.016	0.025	
Val	0.75	0.37	1.92	0.002	0.004	0.017	0.013	0.012	0.014	
Ile	0.46	0.30	0.18	0.001	–	0.008	0.006	0.007	–	
Leu	1.59	0.51	1.19	0.005	0.006	0.014	0.033	0.014	0.025	
Thr	0.68	0.32	0.80	0.004	0.007	0.019	0.017	0.013	0.011	
Ser	0.69	0.39	0.79	0.011	0.037	0.045	0.024	0.027	0.017	
Asp	2.06	0.59	1.86	0.007	0.008	0.036	0.035	0.032	0.035	
Glu	1.95	0.34	2.13	0.011	0.010	0.028	0.046	0.031	0.038	
Lys	0.05	–	0.42	0.009	0.002	0.014	0.031	0.014	–	
Phe	0.81	0.374	0.94	0.004	0.004	0.007	0.019	0.010	0.028	
Tyr	0.16	–	0.05	0.001	0.010	0.030	0.004	0.021	–	
Pro	1.35	0.189	1.85	0.016	0.005	0.014	0.033	0.042	–	
Met	0.35	–	0.04	–	–	–	–	0.021	0.040	
Сумма	14.23	4.64	15.67	0.12	0.15	0.29	0.34	0.28	0.28	

Особенности аминокислотного состава четвертичных породных образований соответствуют разнообразному элементному составу органического вещества. Отсутствие серных аминокислот в верховом торфянике согласуется с увеличением кислорода в органическом веществе, с меньшей его гумификацией. Здесь торфяники находятся на стадии аэробных условий, что соответствует большому содержанию окисного железа в осадке, значительному присутствию инертенитовых компонентов гумусового вещества. В элементном составе органической торфяной массы выявлено до 39 % кислорода и менее 0.1 % серы (табл. 3.4.5).

В низовом торфянике, где установлена большая разложенность органической массы, содержание кислорода снижается до 34 %. Сера в органическом веществе выявлена в значениях до 0.3 %, отмечается увеличение водорода до 5 %. В аминокислотах появляются серные и кислые компоненты, а основные снижаются. Отношение алифатических к серным в торфе Вильгорта достигает 17.5 %, алифатических к основным возрастает до 130 (табл. 3.4.5). Характерной особенностью является увеличение выхода битумоидов до 0.005 %. В битумоиде наряду с высокомолекулярными нечетными *n*-алканами наблюдается небольшое проявление доминантности нечетных *n*-C₁₇ и *n*-C₁₅, что может свидетельствовать о бактериальной деятельности в условиях усиливающейся закрытости и наступления анаэробогенеза.

Четко прослеживается отличие индивидуального состава аминокислот различных условий образования. В низинном торфе (Вильгорт) доминируют глутаминовая и аспарагиновая кислоты (15 и 13 %), в верховом — глицин (15 %). Ряд доминирующих кислот в первом случае представляют Asp>Glu>Ala>Gly>Leu, во втором — Gly>Glu>Ala>Leu. Величины отношений отдельных индивидуальных соединений в различных типах торфов существенно отличаются (табл. 3.4.5), что подчеркивает влияние эколого-геоморфологических условий на существование и преобразование биоты.

Проявление активного анаэробогенеза установлено в черных глинах р. Хойлы, где наряду с повышением содержаний метионина (табл. 3.4.4) отмечено увеличение водородного индекса до 427 мгУВ/г породы, увеличение выхода хлороформенного битумоида до 0.07 %. В элементном составе ОВ содержание водорода повышается до 7.6 % (табл. 3.4.5) и наблюдается сокращение кислых и гидроксильных аминокислот. Величины отношений Ala/Ser, Gly/Ser увеличиваются.

С увеличением степени разложения в торфах увеличивается содержание D-форм от 0.6 % для Мезени до 5.4 % для Вильгорта. В верховом торфе степень разложения торфа не превышает 30 %, в низинном она достигает 50 % (Торфяные ресурсы Республики Коми, 2000). С ростом биохимических процессов в зоне диагенеза появляются D-формы аланина, треонина, серина, ва-

Таблица 3.4.5

Сведения о составе торфов и глин четвертичных отложений

Объект/ показатель		Смола сосны, современ.	Торф верховой, Мезень	Торф низинный, Выльгорт	Черная глина, р. Хойла
Содержания органического углерода и элементный состав					
C _{орг} , %		81	4.6	28.3	8.0
Аминовый индекс, мг/гC _{орг}		0.5	101.8	50.3	7.4
НН, мгУВ/гC _{орг}		—	40	180	427
$\beta^{ХБ}$, %		—	0.001	0.005	0.07
Элемент- ный состав ОВ, %	C	—	53.9	57.2	59.2
	H	—	4.4	5.0	7.6
	N	—	1.6	3.2	
	S	—	0.1	0.3	33.2
	O	—	39.7	34.3	
Величины отношений аминокислот					
Алифатическис/ гидроксильные		2.9	3.2	4.4	2.2
Алифатическис/ основные		11	1.5	130	30.6
Алифатическис/ кислые		1.0	—	1.5	1.5
Алифатическис/ серные		15.0	—	17.5	21.8
Gly/Ala		1.6	1.2	1.0	1.2
Gly/Val		2.4	1.9	2.2	6.3
Asp/Gly		3.3	0.9	1.3	0.8
Asp/Glu		1.7	1.7	1.0	0.7
Asp/Ser		1.1	1.5	2.4	1.5
Gly/Ser		1.7	1.8	2.3	1.9

лина. Максимальные содержания приходятся на гидроксильные D-соединения: серин (2.6 %) и треонин (1.5 %).

Таким образом, изменения состава аминокислот в трех видах четвертичных осадкообразований являются следствием проявления различных процессов раннего диагенеза, процессов биохимического окисления, биохимического разрушения и синтеза.

Влияние условий седиментогенеза и раннего диагенеза на состав аминокислот также прослежено на примере углей марок Б и Б-Д верхнепермских отложений. Бурые угли исследованы по выходам углей на р. Адзьева (Среднеадзвинское месторождение, гряда Чернышова). Переходные разности от бурых к длиннопламенным изучены по разрезу Кожимского месторождения. Величина отражательной способности витринита углей Среднеадзвинского месторождения составляет 0.47—0.49 %, в углях Кожимского месторождения — порядка 0.5 %. Физико-химические и петрографические исследования проводились в бывшей угольной партии экспедиции Ухтинского территориального геологического управления. Результаты опубликованы в монографии «Угольная база России» (2000). Угли западных районов Воркутского угольного бассейна характеризуются большей примесью породного материала. В углях Среднеадзвинского месторождения угольная масса в пластах верхней перми составляет всего 75—80 %. В компонентном составе углей витринит составляет 66 %, инертинит 25—30 %, липтинит 1—2 %. Накопление торфяной массы углей проходило в условиях активного водообмена, привноса терригенного материала (кварца) и окисления гумусовой исходной массы. Инертинитовая компонента и малое содержание серы (< 1 %) свидетельствуют о проявлении окислительных условий седиментогенеза и начального диагенеза. В этих условиях накапливаются аминокислоты с малым содержанием ароматических и основных соединений, при отсутствии серных разностей. В углях встречены D-аланин и D-серин, в сумме они составляют всего 2 % от общего содержания АК в углях марки Б. В различных угольных пластах Среднеадзвинского месторождения отмечается колебание концентраций, группового и индивидуального состава аминокислот (табл. 3.4.4). Ряды доминирующих аминокислот представлены Gly>Ala>Asp (обр. 26) и Ala>Gly>Ser (обр. 27). Содержания индивидуальных компонентов снижаются от 18 до 13 % в первом случае и от 21 до 16 % во втором. Величины отношений D к L-формам для серина (0.06—0.07) и аланина (0.03—0.08) на порядок меньше соответствующих величин для торфов. Вероятнее всего, они отражают остаточное явление биохимического синтеза этапа диагенеза.

Более подробно геохимическое исследование с изучением углеводородного и аминокислотного состава проведено по разрезу Кожимского месторождения, где в угленосном разрезе верхней перми выявлено 13 угольных

пластов, которые имеют различную физико-химическую характеристику (Органическая геохимия и нефтегазоносность пермских отложений, 2004). Здесь найдены угли, содержащие от 30 до 60 % органического углерода, обладающие различным водородным индексом (НИ изменяется от 40—50 до 250 мг УВ на г породы). Атомарное отношение углерода к водороду изменяется от 0.65 до 0.85, что свидетельствует о накоплении органического вещества — от чисто инертинитового с низким значением атомарного отношения и водородного индекса до гумусово-сапропелевого типа. В зависимости от условий накопления углеобразующих осадков Кожима и состава органического вещества наблюдается изменение состава аминокислот (рис. 3.4.2).

Так, в образце угля 5/15 с низким водородным индексом и низким выходом битумоидов (собственно инертинитовое ОВ) установлены низкие содержания иминокислот и повышенные аминокислот, содержащих дополнительную гидроксильную группу, при этом в них отсутствует метионин. А по результатам газожидкостной хроматографии для этого образца характерно значительное преобладание высокомолекулярных алканов и отсутствие доминантности n -алканов C_{15} – C_{17} (рис. 3.4.2). Переходное витринит-инертитовое ОВ (обр. 5/19), отличающееся от первого более высокой долей продуцентов фитопланктона (рис. 3.4.2), характеризуется увеличением концентрации пролина и появлением метионина (табл. 3.4.6). В собственно витринитовом ОВ (обр. 5/18) с повышенным водородным индексом и увеличением доли липидных компонентов (рис. 3.4.2) продолжается дальнейшее увеличение содержания имино и серных аминокислот (табл. 3.4.6). Специфическое распре-

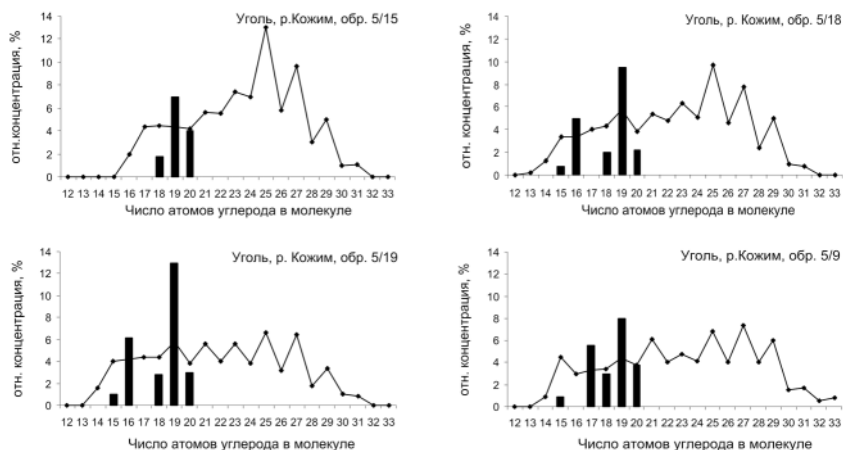


Рис. 3.4.2. Распределение n -алканов и изопреноидов в ХБА углей из разрезов р. Кожим

Таблица 3.4.6

Значения геохимических показателей углей разреза р. Кожим

Показатель	Номер образца			
	5/15	5/11	5/19	5/9
C _{орг} , %	44.7	41.5	27.8	41.2
НН, мгУВ/гC _{орг}	30	54	67	244
Аминовый индекс, мг/гC _{орг}	0.65	0.36	1.22	0.68
Гидроксильные, %	23.9	12.4	16.4	32.2
Имино, %	5.3	10.1	17.0	0
Серные, %	0	0.9	2.6	3.9
Gly/Ala	1.09	0.38	0.79	3.0
Gly/Val	2.2	2.3	2.9	5.0
Asp/Gly	1.06	0.48	1.07	0.20
Asp/Glu	1.29	0.77	0.72	0.81
Ala/Ser	1.7	1.1	1.7	0.24
Gly/Ser	0.75	0.42	1.37	0.78

деление характерно для образца 5/9 с самым высоким водородным индексом. В нем содержание метионина максимальное, но при этом исчезает пролин. Это, скорее всего, объясняется несколько отличным от остальных образцов составом исходной органики. Так, анализ метано-нафтенной фракции битумоидов показал значительное преобладание C₁₅—C₁₇ (рис. 3.4.2), что может отражать биохимические метки водорослевого и бактериального вещества исходной органической массы. Уголь характеризуется специфическим набором индивидуальных компонентов: Ser>Gly>Glu>Ala, отмечается резкое увеличение глицина по отношению к аланину и валину (табл. 3.4.6) и одновременно значительное увеличение содержания серина. Данный уголь отличается и очень высоким содержанием D-аланина (10.1 %).

Отмечено, что отношение D к L-форме аланина вырастает с увеличением водородного индекса. При величине НН менее 100 мг/гC_{орг} отношение D/L-Ala находится в пределах 0.04—0.15; при НН равном 244 мг/гC_{орг} отношение вырастает до 0.5. Сопоставляя это значение с результатами исследования торфов, отметим, что D-формы АК появились в торфе Вильгорта, где отмечена большая интенсивность разложения органического вещества.

Таким образом, восстановительные условия накопления и сохранения первичного органического материала способствуют появлению D-форм АК

за счет активных биохимических процессов разложения, приводящих к перестроению аминокислот, отщеплению углекислого газа, а также к новообразованию гидроксильных аминокислот.

Анализ распределения аминокислот показывает зависимость их группового и индивидуального составов от типа исходного ОВ, условий накопления и диагенетических преобразований органического вещества.

Изменение состава аминокислот по катагенетическому разрезу

При катагенезе всех типов органического вещества происходит изменение состава и некоторое увеличение содержаний аминокислот при высоких температурах. Критерием прироста может служить величина аминного индекса.

Для гумусовой и сапропелево-гумусовой органики резкое снижение концентраций аминокислот происходит в зонах протокатагенеза и раннего катагенеза (рис. 3.4.3). Здесь на стадии диагенеза и раннего литогенеза пород происходит биохимическое разрушение органического вещества, значительное снижение общего содержания АК с величин 120—100 мг/г $C_{орг}$ в торфах до 10—0.5 на стадии МК₁. В этой зоне приблизительно палеотемператур от 50 до 100—120 °С и величин отражательной способности в пределах 0.3—0.65 %



Рис. 3.4.3. Изменение аминокислотного состава при катагенезе терригенных пород.

I — угли, сланцы, аргиллиты; II — торфы, черные глины; 1 — алифатические АК; 2 — кислые АК; 3 — гидроксильные АК, 4 — ароматические АК, 5 — имино АК

происходит резкое снижение не только общего содержания аминокислот, но и их компонентного перераспределения (рис. 3.4.3). Повышается содержание аминокислот с ароматическими и гидроксильными группами и резко уменьшается количество алифатических аминокислот. На стадиях диагенеза и раннего катагенеза происходят биохимические процессы, приводящие к образованию ароматических и серных аминокислот. В интервале стадий катагенеза МК₂–МК₃ в пределах палеотемператур от 100 до 200—220 °С не замечено изменений индивидуального и компонентного состава аминокислот. Начиная со стадии МК₄ (Юньягинское месторождение углей) по сравнению с углями Воркутского, Сейдинского и Воргашорского месторождений происходит увеличение ароматических (фенилаланина и тирозина) и гидроксильных (треонина) аминокислот. Анализ по углям проведен практически по одной угленосной толще пластов кунгурских отложений, экологические условия формирования которых по А. В. Македонову (1961) признаны одинаковыми. С этих позиций первичные условия осадконакопления не могли оказать значительного влияния на состав аминокислот, и все особенности распределения индивидуального состава и соотношений D/L-форм аминокислот следует отнести за счет постдиагенетических процессов. В углях одного пласта (от стадий преобразования МК₁₋₂–МК₃–МК₄) снижается содержание глицина от 21 до 17 %, увеличивается содержание тирозина от 0.4 до 3.5 %, изменяется изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$ от 22.94 до –24.05 ‰ (аналитик С. А. Садыков, ИМ УрО РАН, Миасс).

Еще значительно происходит увеличение содержаний кислых АК и ароматических разностей в аргиллитах, претерпевших влияние палеотемператур стадий МК₅ (р. Хойла), а также в антрацитах и полуантрацитах.

Интересным фактором является увеличение содержания D-форм аминокислот вплоть до 16 % в антрацитах (р. Ерьяха). Здесь выявлены D-формы аланина (0.3 %), серина (13 %) и глутаминовой кислоты (1 %).

Изменяется групповой состав аминокислот и в процессе эволюции соленосных толщ от современных соленосных отложений (оз. Текке, Кипр) до высокопреобразованных солей ордовикских отложений Предуралья (Кочмеская площадь) и Урала (Восточно-Лемвинская площадь). Все исследованные соли представлены галитом. Согласно геологической реконструкции с учетом мощности отложений, палеотемпературных градиентов, нами изучен практически полный катагенетический ряд солей. Во всех образцах солей, кроме Восточно-Лемвинской площади, содержится мало породной примеси и органического вещества (порядка 0.15—0.1 %). Ордовикская соль на площади Восточная Лемва (Полярный Урал) отличается от других солепроявлений большим содержанием породы и органического вещества. Она имеет черный цвет за счет большого содержания черносланцевой породы и

практически является глинисто-соленосной. В глинистой тонкозернистой массе чистая соль образует или отдельные включения, или насыщает глинистую массу. Состав соли Восточной Лемвы: NaCl — 94.4 %, CaSO₄ — 3.7 %. Все соли, за исключением Восточной Лемвы, образованы в мелководных бассейнах, закрытых, обособленных водоемах на заключительных регрессивных этапах тектонического развития. Оценивая литохимическую характеристику Восточно-Лемвинского образца соленосной породы, ее следует рассматривать в ассоциации глинистых углеродистых пород глубоководных условий формирования.

В ряду от современных солей оз. Текке к солям Кочмесской площади, которые были подняты с глубины порядка 5500 метров, наблюдается рост процентных содержаний аминокислот с кислыми и алифатическими группами (рис. 3.4.4). На Кочмесской площади в солях выявлено присутствие метионина (6.5 %). Особенностью соленосного разреза ордовикской площади является

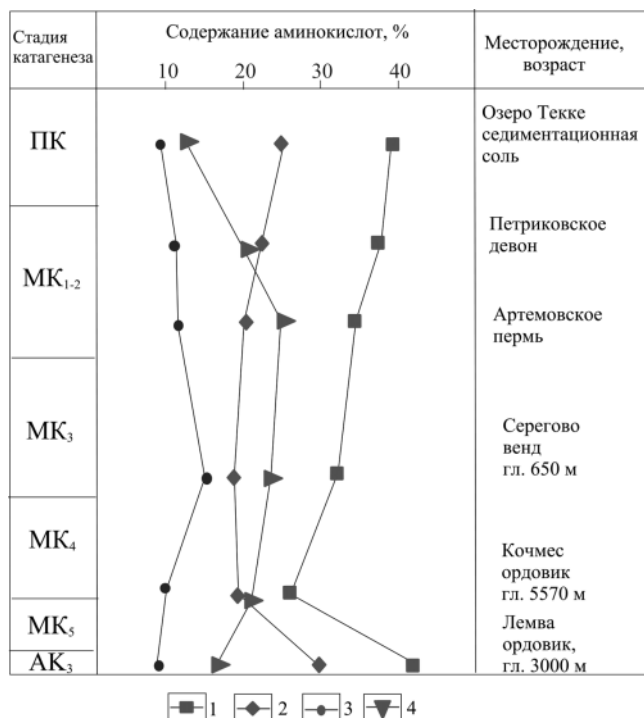


Рис. 3.4.4. Изменение группового состава аминокислот в процессе эволюции соленосных толщ:

1 — алифатические, 2 — кислые, 3 — ароматические, 4 — гидроксильные аминокислоты

чередование или перемятость с сульфатами. Пластовые воды и газы этих отложений содержат до 5 % сероводорода. Как видно, пластовая среда — агрессивная, а учитывая, что ордовикские отложения в позднем триасе могли находиться на глубинах порядка 8 км, палеотемпературы могли превышать 200—230 °С. В этих условиях вполне могли происходить метасоматические процессы, приводящие к образованию новых соединений, в том числе и серных аминокислот.

В глинисто-соленосной породе Верхней Лемвы, наиболее преобразованной из всего ряда образцов, порядок распределения групп аминокислот меняется. Зрелость органического вещества пород Восточно-Лемвинской зоны очень высокая. Пиролиз показал полное истощение углеводородного потенциала, что происходит на градации АК₃ или графитовой стадии. Здесь отмечено увеличение содержаний кислых и алифатических аминокислот и снижение гидроксильных разностей.

В глинисто-углеродистых сланцах, к которым относятся сланцы юры (Айкино) и верхнего девона (р. Ухта, доманик), с увеличением катагенеза от ПК₃ к МК₁ происходит небольшое снижение содержаний аминокислот с 1.12 до 0.85 мг/гС_{орг.} При этом происходит снижение ароматических, имино и рост гидроксильных аминокислот (рис. 3.4.5). Углеродистые сланцы, претерпевшие в своем развитии палеотемпературные воздействия стадий МК₃—МК₄, пока не изучены. Однако исследованы глинисто-соленосные породы ордовикских отложений Восточно-Лемвинской площади, где, как уже указывалось, выявлена наибольшая зрелость ОВ. Палеотермические условия толщ ордовика на Полярном Урале были самые жесткие (палеотемпературы порядка 250—300 °С). Здесь обнаружено повышение выхода аминокислот до 1.1 мг/гС_{орг.} Кроме того, среди аминокислот выявлены D-формы АК. Установлены D-аланин (6 %) и D-аллоизолейцин (1 %). В групповом составе отмечается небольшое снижение содержаний алифатических, полное исчезновение имино, повышение кислых и ароматических групп аминокислот. Образцы с Восточно-Лемвинской площади были разбурены в конце 2006—весной 2007 гг. и сразу же проанализированы, поэтому современное микробиальное воздействие можно считать маловероятным.

Исследования твердых битумов (асфальтиты, гильсониты, кериты антраксолиты и шунгиты) также показало широкие колебания в составе аминокислот (табл. 3.4.2). Обращает на себя внимание отсутствие пролина и редкое появление в керитах и антраксолитах метионина. В целом в групповом распределении отмечается нарастание в шунгитах и антраксолитах алифатических компонентов, гидроксильных и кислых аминокислот. Рост алифатических соединений в твердых битумах термального битуминогенеза происходит в основном за счет валина, значения которого в 1.5—3 раза превышают значе-

ния в доманиковых сланцах. Среди гидроксильных аминокислот увеличивается содержание треонина, а также растут аспарагиновая и глутаминовая кислоты (рис. 3.4.6). Отмечается рост алифатических и кислых аминокислот с кар-

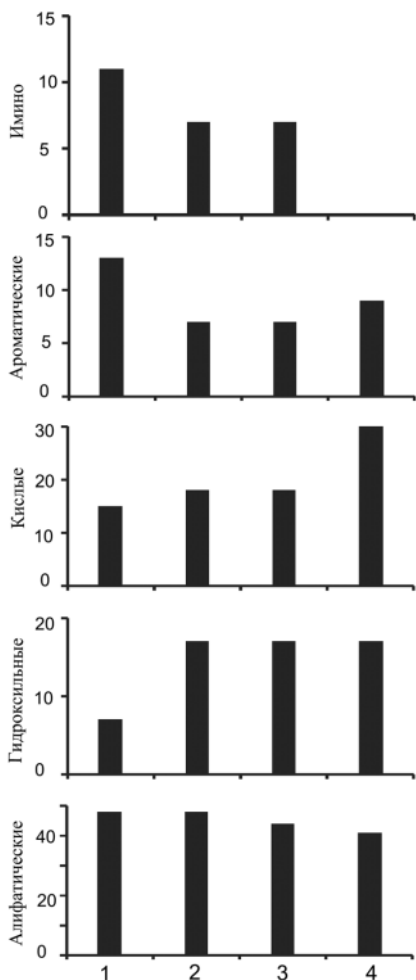


Рис. 3.4.5. Групповой состав аминокислот в глинисто-углеродистых сланцах (%): 1 — сланец, с. Айкино, ПК₁; 2 — сланец, р. Ухта, МК₁; 3 — глинистый доломит, р. Ухта, МК₁; 4 — глинисто-соленосная порода, Восточная Лемва, АК₃

бонизацией, т. е. катагенетической преобразованием. Надо заметить, что для шунгитов и антраксолитов наблюдается существенный разброс значений аминокислот, который сопровождается колебаниями значений изотопного состава $\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$ от -18 до -34 ‰ (данные С. Садыкова). В антраксолитах Восточной Сибири при величине $\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C} -31.57$ ‰ выход аминокислот составляет 0.47 мг/г породы, при величине $\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C} -18.8$ ‰ содержа-

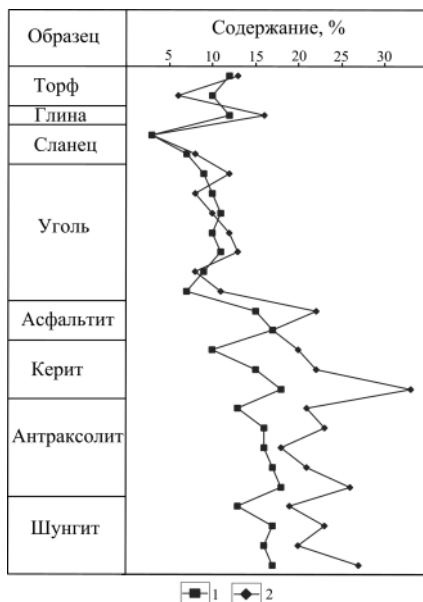


Рис. 3.4.6. Изменение содержаний кислых аминокислот в торфах, углях и твердых битумах:

1 — аспарагиновая кислота, 2 — глутаминовая кислота

ние АК увеличивается до 0.69 мг/г породы. Увеличение содержаний аминокислот выявлено в известняках, отобранных в районе проявления базальтового магматизма (гр. Чернышова). Высокотемпературные преобразования приводят к увеличению содержаний D-форм (D/L-Ala вырастает до 1.5, D/L-Leu — до 0.7). Этот факт свидетельствует о происходящих процессах дифференциации, перераспределения элементов на молекулярном и изотопном уровнях в условиях больших глубин и повышения температур.

Выводы

Исследование большого числа разнообразных объектов позволили отметить основные особенности в распределении аминокислот в осадочных породах Тимано-Печорского бассейна.

1. В разрезе осадочного чехла Тимано-Печорского бассейна можно выделить верхнюю биохимическую, промежуточную и высоко-термальную зоны преобразования аминокислот.

2. Верхняя биохимическая зона выделяется в пределах стадий литогенеза ПК-МК₁. Здесь распределение аминокислот в породах зависит от биогенного наследия (типа исходного ОВ), условий седиментогенеза и диагенеза. В восстановительных условиях диагенеза протекают биохимические процессы новообразования серных аминокислот и D-форм аминокислот.

3. В промежуточной зоне (МК₂—МК₃ и начало МК₄) происходит последовательное разрушение аминокислот, сокращение их количества, отделение их от первичной органической матрицы, накопление их в смолах и асфальтенах, в тяжелых и утяжеленных нефтях и миграция их с углеводородными компонентами.

4. Высокотермальная зона выделяется в разрезе при палеотемпературах выше 250—300 °С на больших глубинах или в поверхностных зонах при воздействии высокогидротермальных вод и магматизма. Здесь возможны термохимические процессы, приводящие к образованию серных аминокислот, накоплению кислых аминокислот и D-форм. Здесь накапливаются аминокислоты, имеющие разную термическую стойкость (Val, Leu, Gly, Glu, Asp).

5. Прирост общего содержания аминокислот на 1 г органического углерода и изменение индивидуального и группового составов аминокислот и величины отношения D- к L-формам позволяют говорить о “вторичном” абиогенном образовании аминокислот при воздействии высоких температур.

Дальнейшие углубленные исследования по опорным разрезам и объектам должны уточнить наши представления об эволюции аминокислот в природе, о возможных палеоусловиях абиогенного образования углеводородов.

3.5. СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИРОДЕ

Введение

Природные твердые углеводороды (битумы) образуются в результате разнообразных процессов (Гольдберг, 1975, 1979, 1981; Клубов, 1983, 1995; Лебедев, 1992). Однако эти различные по своей природе процессы могут приводить к образованию битумов, принадлежащих к одному и тому же таксону. Возможно, именно поэтому проблема создания генетических классификаций до сих пор остается предметом дискуссий. Например, мальты и асфальты могут образовываться в результате: химического окисления нефтей; биохимического окисления нефтей, вместе с потерей ими легких фракций; концентрирования асфальтово-смолистых веществ в ходе перемещения тяжелых окисленных нефтей по порам и трещинам. Асфальты и асфальтиты, кроме перечисленных процессов (исключая второй), могут образовываться при природной деасфальтизации нефтей под действием углеводородных газов или легких метановых углеводородов. Кериты и антраксолиты могут образоваться как за счет термального метаморфизма асфальтовых битумов, так и в процессе образования газоконденсатных систем.

Следует заметить, что по химическим характеристикам и условиям залегания различные генетические группы битумов часто имеют сходные признаки. Это вызывает значительные трудности при установлении генетического типа битума.

Впервые генетический принцип отчетливо сформулирован в классификации линий битумогенеза В. А. Успенским и О. А. Радченко (1952). Построенная ими схема легла в основу многих последующих работ по классификации горючих ископаемых. В основу их схемы были положены следующие признаки: исходного материала, условий его накоплений и характера процессов его преобразования. Кроме того, В. А. Успенским было намечено разделение всех битумов по различиям в геологических условиях формирования на три группы: нафтиды, нафтидо-нафтоиды, нафтоиды. В целом эти три группы и подразделения внутри этих групп можно систематизировать по типам преобразования: термальный, фазово-миграционный, гипергенный. Эти процессы и положены в основу генетической классификации твердых битумов, разработанной И. С. Гольдбергом (1981) и несколько измененной Б. А. Лебедевым (1992). В этой классификации выделяются три генетических ряда твердых битумов, из которых два возникают в ходе преобразования нефтей (ряд карбонизации и окисления), а третий (ряд конденсации) — газоконденсатов. Ряд карбонизации (в котором последовательно возрастает со-

держание углерода) выглядит следующим образом: *нефти — мальты — асфальты — асфальтиты — кериты — антраксолиты*. В этом ряду (начиная с асфальтитов) основную роль в преобразовании углеводородного вещества играет термальный прогрев, действие которого обусловлено разнообразными геологическими факторами: метаморфизмом, вулканической деятельностью, гидротермальными процессами (Успенский и др., 1964, Лебедев, 1992, Пеньков, 1996). Экспериментальное моделирование термального воздействия в лабораторных условиях позволяет проследить структурную эволюцию твердых битумов ряда карбонизации и сопоставить ее с природными образцами (Ковалева, 2006).

В целом, о характере преобразований вещества в ряду карбонизации можно судить лишь в общих чертах, и его предстоит более детально исследовать. Мы попытались дать характеристику структурных трансформаций в совокупности природных твердых битумов разной степени карбонизации на молекулярном и надмолекулярном уровнях при термальном воздействии.

Материалы и методы

Объектами исследования служили: асфальтиты, кериты (низшие и высшие), антраксолиты (средние и высшие). Основу изучаемой коллекции составили твердые битумы Тимано-Печорской провинции Республики Коми — асфальтиты и кериты с Ярегского, Войского, Ижемского месторождений и проявлений, и высшие антраксолиты шунгитовых месторождений Карелии (Загогино, Максого, Нигозеро, Шуньга, Чеболакша) а также керит месторождения Яман-Касы (Южный Урал) и средний антраксолит с низовьев р. Лена (устье р. Кендей), новоземельские и казахстанские высшие антраксолиты.

Исследование проводилось в несколько этапов.

На первом этапе осуществлялось отнесение битумов к какому-то из известных таксонов по следующим свойствам: цвет, блеск, излом, цвет порошка, твердость (по шкале Мооса), отношение к органическим растворителям (к хлороформу, кислотам, спирту) и поведению при нагревании.

Второй этап — исследование структурных отличий твердых битумов разных классов и их преобразований на молекулярном и надмолекулярном уровнях, вызванных термальным воздействием. Экспериментальное термальное воздействие на твердые углеводороды осуществлялось в течение трех минут при температурах 500 °С (асфальты, асфальтиты, кериты) и 700 °С (антраксолиты). При этих температурах происходит максимальное газовыделение (Ковалева, 2004).

Структурные преобразования изучались методами инфракрасной спектроскопии, элементного, термического и рентгеноструктурного анализов, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии.

Элементный анализ изученных образцов был выполнен методом сжигания в токе кислорода (оператор С. А. Забоева, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН) и включал определение содержания углерода, водорода и гетероэлементов, таких, как азот, сера и кислород.

Для инфракрасной спектроскопии (ИКС) применялся ИК-Фурье спектрометр Инфралюм ФТ-801 фирмы «Люмэкс-Сибирь» (г. Новосибирск, Россия) в диапазоне волновых чисел $4000\text{—}500\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} , в таблетках КВг с навеской пробы 8 мг.

Термический анализ выполнен на дериватографе ОД-102 (оператор Г. Н. Модянова, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН) в стационарной воздушной среде, в открытых платиновых тиглях. Одновременно записывались кривые ДТА и ТГ.

Рентгеноструктурный анализ применялся по стандартной методике расчета структурных параметров твердых тел, а также в силу сложности работы с рентгеноаморфными веществами был дополнительно использован метод рентгенографического количественного фазового анализа (РКФА). Рентгенографические исследования (выполненные Ю. М. Королевым, Институт нефтехимического синтеза, Москва) проводились на дифрактометре ДРОН-1.5 (CuK_α -излучение) с ЭВМ-ПР-14М и модернизированной коллимацией по оригинальной методике рентгенографии углеродистых веществ (Королев, 1995).

Для изучения надмолекулярного строения использовались растровый электронный микроскоп JSM-6400 (Jeol) и атомно-силовой микроскоп ARIS (Burleigh Instrument). Съёмки АСМ проводились в контактном режиме на свежесколотых поверхностях в комнатных условиях. В качестве зондов применялись стандартные кремниевые кантилеверы (Burleigh), радиус закругления кончика зондов $\sim 10\text{ нм}$, жесткость 0.1 Н/м .

При изучении надмолекулярного строения дополнительно следует отметить такую особенность твердых битумов, как сложный фазовый состав, что определяет необходимость элементного контроля исследуемых поверхностей. Метод атомно-силовой микроскопии не позволяет осуществлять элементный анализ исследуемых поверхностей. Поэтому нами проводился элементный анализ исследуемых поверхностей с помощью рентгеновского спектрометра “Link”, установленного на РЭМ. Установлено, что в исследованных природных твердых битумах примеси преимущественно локализуются в виде обособленных минеральных включений в углеводородной матрице. Примеси, располагающиеся поэлементно, на морфологию поверхности при линейных размерах сканируемых объектов в десятки нанометров влияния практически не оказывают. Таким образом, повторяющиеся на зондомикроскопических изображениях нанометрические объекты можно считать элементами надмолекулярной структуры природных твердых битумов.

Результаты

Состав

Элементный состав твердых углеводородов представлен преимущественно углеродом и водородом (табл. 3.5.1), атомы которых в разных соотношениях образуют множество отличающихся друг от друга молекул, представляя собой углеводородные соединения. Наряду с углеводородами в них присутствуют химические соединения других классов. В состав их молекул кроме атомов углерода и водорода входят главным образом атомы серы, кислорода и азота. Обычно все эти классы объединяют в одну группу — гетеросоединения (или неуглеводородные соединения).

В результате термального воздействия природные твердые битумы по элементному составу приближаются к последующим представителям ряда карбонизации. После нагрева составы асфальтов и асфальтитов стали схожи. В свою очередь, асфальтиты стали подобны по составу керитам, а те — антраксолитам.

Молекулярное строение

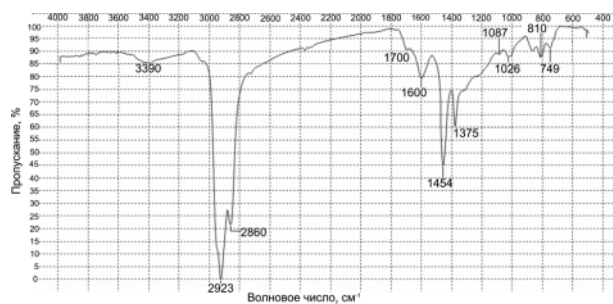
ИК-спектры природных асфальтов, асфальтитов, низших керитов свидетельствуют о наличии участков как полициклического ароматического, так и алифатического строения с функциональными группами $C=C$, $-CH_3$, $-CH_2$, $-CH$, $C=O$, $C=S$, $S=O$, $COO-$, $-(CH_2)_n-$, $-C-C-C-$ (Солнцева, Пудовкина, 1968; Глебовская, 1971; Файзулина, 1968, 1970, 1983; Юркевич, Разумова, 1981; Лобзова, Зиборова 1988; Мелков, Сергеева, 1990). ИК-спектры высших керитов и антраксолитов (рис. 3.5.1), как правило, представлены участками полициклического ароматического строения (Ковалева, 2006). После термального воздействия по мере нарастающей карбонизации природных битумов в ряду от асфальтов к антраксолитам содержание алифатических и гетеросодержащих групп значительно уменьшается (для асфальтов и асфальтитов), либо равно нулю (для керитов и антраксолитов) по сравнению с ненагретыми образцами. Это можно объяснить тем, что при термальной деструкции наиболее слабыми являются связи углерода с гетероатомами ($C-S$, $C-O$), а также связи $C-C$ в алифатических цепях. Наряду с этим наблюдается увеличение содержания $C=C$ ароматических связей и $CH_{аром}$ конденсированных структур вплоть до керитов. Это можно объяснить тем, что по мере увеличения степени метаморфизма происходит накопление ароматических структур. Далее происходит их полимеризация и конденсация, что мы и наблюдаем в низших и средних антраксолитах, структура которых еще не имеет той упорядоченности, как в графите, и поэтому идет поглощение в области конденсированных ароматических структур. Тогда как в высших антраксолитах, где структура более совершенна, наблюдается (подобно спектрам графита)

Таблица 3.5.1

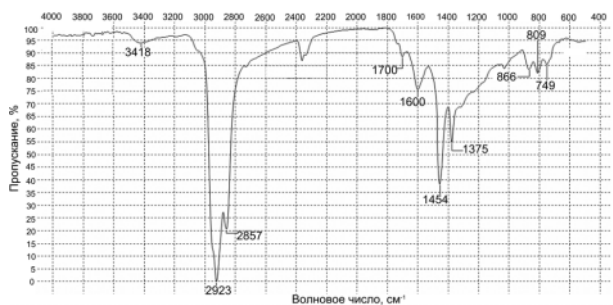
**Элементный состав твердых битумов
различных месторождений и проявлений**

Месторождение / проявление	Элементный состав, %		
	С	Н	N+O+S
Асфальты			
Войское	83.59/ 85.8	12.4 /11.1	3.8/3.1
	77.2/ 83.9	8.4/6.8	14.7/9.3
Ярега	82.1/85.4	10.6/9.1	7.1/5.5
Гласбергет	81.10/84.9	10.20/8.7	8.7/6.4
Кукисвумчорр	80.4/84.3	8.8/7.9	10.6/7.8
Асфальтиты			
Войское	82.5/ 86.3	9.1/7.4	7.2/6.3
Ярега	83.7/87.6	9.3/6.3	7.6/6.1
Ижемское	82.7/88.4	9.2/8.1	8.1/3.5
Кукисвумчорр	81.6/86.1	6.6/5.8	12.3/8.1
Кериты			
Войское	88.0/94.2	8.5/5.7	3.8/0.05
Ижемское	80.7/96.7	8.6/3.2	10.7/0.10
	85.1/96.2	7.7/3.7	7.2/0.12
Ярега	83.7/93.6	7.9/6.3	8.4/0.12
Яман-Касы	89.4/96.4	4.3/3.4	6.6/0.12
Кукисвумчорр	77.4/94.1	8.0/5.8	13.6/0.23
Кукисвумчорр	73.1/95.4	7.1/4.3	19.6/0.15
Антраксолиты			
р.Лена	96.3/98.7	1.7/1.3	1.7/0
Шульга	95.7/99.0	1.0/1.0	3.4/0

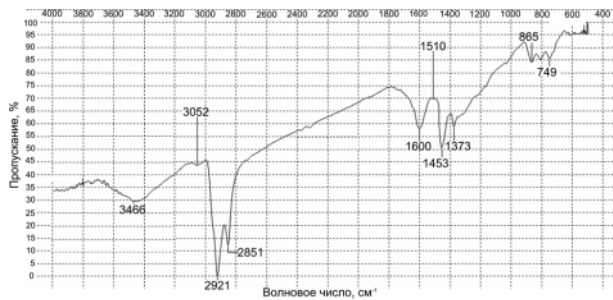
Примечание. Числитель — данные для исходных образцов, знаменатель — данные после прогрева.



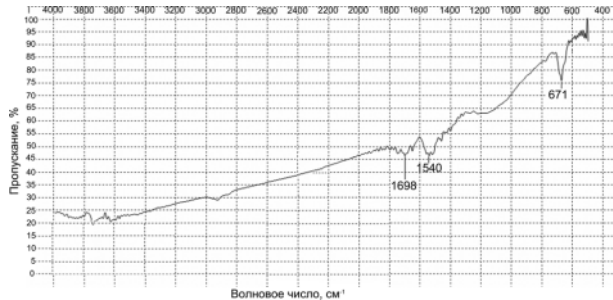
а



б



в



г

Рис. 3.5.1. ИК-спектры асфальтита (а), низшего керита (б), высшего керита (в), среднего антракосолита (г), высшего антракосолита (д)

сплошное поглощение с незначительным содержанием гетерогрупп, в основном содержащих серу.

Результатом температурного воздействия является то, что по характеру, а также интенсивности полос поглощения спектры твердых продуктов нагрева битумов каждого предыдущего члена ряда приближаются к спектрам последующих ненагретых. После прогрева асфальты по спектрам схожи с ненагретыми асфальтитами, асфальтиты — с природными низшими керитами, низшие кериты — с ненагретыми высшими керитами, а высшие кериты — с исходными средними антраксолитами, которые после нагрева становятся схожи с высшими антраксолитами.

ДТА-кривые нагретых битумов значительно отличаются от исходных (Ковалева, 2006) характером термических кривых и динамикой выделения летучих продуктов. В целом можно выделить несколько этапов термического преобразования твердых битумов:

I этап термоокислительной деструкции — это низкотемпературная область 150—440 °С, где потери веса обусловлены кипением и испарением легколетучих компонентов и относительной деструкцией парафино-циклопарафиновых УВ, а также разрывом слабых С–О, С–S, С–N-связей;

II этап — интенсивная термическая деструкция (в интервале 440—580 °С), где происходит реакция поликонденсации с отрывом алкильных заместителей от нафтено-ароматических структур;

III этап охватывает интервал температур 580—800 °С, где происходит окислительная деструкция высококонденсированных структур.

Установлено, что процессы, связанные с преобразованием структуры под действием температуры, проходят для асфальтов, асфальтитов, керитов и их твердых продуктов нагрева в основном на II этапе, а для антраксолитов и веществ, полученных при термальном воздействии, — на III этапе. В этом интервале, по-видимому, происходит отрыв основной массы функциональных групп, как кислородсодержащих, так и алифатических, происходит перестройка ароматических структур в высококонденсированные. Первый и третий этапы разложения твердых битумов как до, так и после воздействия на них характеризуются относительно небольшой убылью вещества, не сопровождающейся заметными термическими эффектами на их кривых. Этап интенсивной термической деструкции характеризуется увеличением скорости потери веса, причем после пиролиза она еще более значительна.

Как известно, вещество, которое один раз уже подвергалось высокотемпературному воздействию, при повторном нагревании начинает разлагаться при более высокой температуре, что было подтверждено нами при помощи ДТА. Нами наблюдалось смещение максимума основного экзотермического эффекта в высокотемпературную область и смещение температуры начала и окончания терми-

ческой деструкции (рис. 3.5.2). Таким образом происходит подобная тенденция сближения предыдущих членов с последующими представителями ряда карбонизации твердых битумов.

Кроме того, полученные методами ИКС и ДТА результаты ненагретых образцов подтверждают предположения В. Г. Мелкова и А. М. Сергеевой (1990) о структурном подобии асфальтов и асфальтитов между собой, а также низших керитов с асфальтитами, а высших керитов с низшими антракосолитами.

На рентгенограммах твердых битумов, полученных до (рис. 3.5.3) и после прогрева, дифракционные спектры представляют собой суперпозицию главных максимумов разных фаз, сливающихся в один широкий в области $2-15^\circ \theta$. Дезинтеграция этих спектров на составляющие позволила выделить каждую из фаз и определить их количественное соотношение. Процентные содержания выделенных фаз приведены в табл. 3.5.2.

Для продуктов нагрева битумов наблюдается увеличение графитоподобной фазы и уменьшение полинаф-

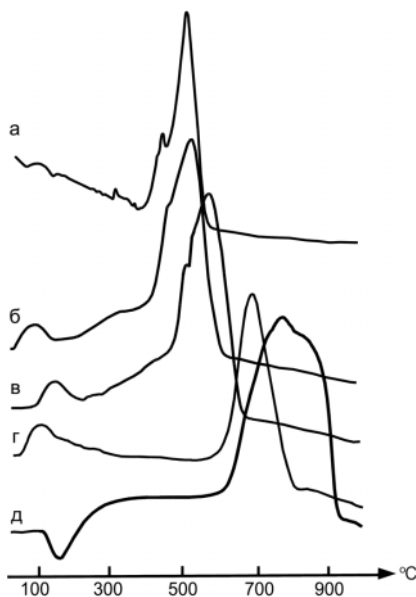


Рис. 3.5.2. ДТА-кривые асфальтита (а), низшего керита (б), высшего керита (в), среднего антракосолита (г), высшего антракосолита (г)

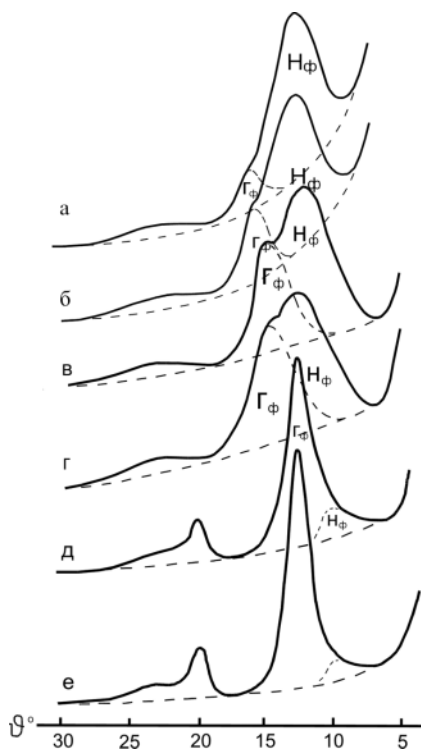


Рис. 3.5.3. Дифракционные кривые асфальта (а), асфальтита (б), низшего керита (в), высшего керита (г), среднего антракосолита (д), высшего антракосолита (е)

теновой составляющей с ростом степени преобразованности (Королев, 1993, 1995; Ковалева, Королев, Юшкин, 2003). По всей вероятности, рост графитоподобной фазы происходит вследствие диспропорционирования высокомолекулярных нафтеновых углеводородов, содержащихся в полинафтеновой фазе. После нагрева битумов нами была обнаружена фаза (У), которая появляется, по-видимому, вследствие разложения полинафтеновой.

Таким образом, методом РКФА было показано, что дифракционные спектры ненагретых твердых битумов состоят из нафтеновой и графитоподобной фаз, а после нагрева кроме этих двух фаз появляется третья — фаза (У) (исключо-

Таблица 3.5.2

Содержание рентгенографических фаз в твердых битумах

Месторождение	Рентгенографические фазы, %		
	Г _ф	Н _ф	У
Асфальты			
Ярегское	10/35	90/55	0/10
Войское	18/35	82/55	0/10
Кукисвумчорр	20/37	80/52	0/11
Асфальтиты			
Войское	25/40	75/47	0/13
Ижемское	28/45	72/47	0/8
Гласбергет	33/50	67/40	0/10
Ярегское	33/52	67/37	0/11
Кукисвумчорр	40/64	60/30	0/6
Кериты			
Войское	43/60	57/29	0/11
Ярегское	44/65	56/26	0/9
Яман-Касы	48/69	52/24	0/7
Ижемское	59/85	41/10	0/5
Кукисвумчорр	70/88	30/10	0/2
Антраксолиты			
р. Лена	85/90	15/10	0/0
Шуньга	90/98	10/2	0/0

Примечание. Числитель — данные до пиролиза, знаменатель — после пиролиза.

чение составляют антракосолиты). Прослеживается единый механизм процесса преобразования твердых битумов, который выражается в увеличении содержания графитоподобной фазы при одновременном уменьшении полинафтенной составляющей как для исходного состояния, так и после прогрева. В последнем случае происходит разрушение полинафтенной фазы, большая часть которой переходит в графитоподобную фазу, а меньшая — в фазу (V).

Неизбежным следствием структурной трансформации твердых битумов в ряду от асфальтов к антракосолитам является нарастающая карбонизация — увеличение содержания углерода в их химическом составе. Действительно, по мере трансформации происходит разложение углеводородных компонентов, что ведет к появлению свободного углерода, который в дальнейшем образует графитоподобную фазу. Рост степени графитизации сопровождается уменьшением межплоскостного расстояния в этой фазе (d_{002}) от 0.370 до 0.335 нм.

Итак, структурные преобразования твердых битумов в ряду карбонизации на молекулярном уровне можно представить схемой последовательных реакций деструкции (вследствие нагревания), полимеризации и поликонденсации, при которых происходит переход смол и асфальтенов в более конденсированные компоненты (карбоиды), при одновременном удалении части вещества в виде летучих соединений (рис. 3.5.4). Изменения состава и струк-

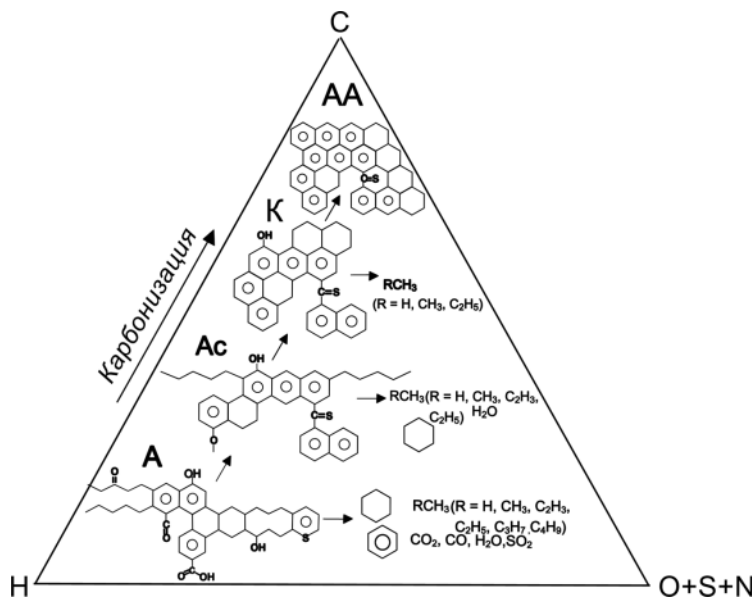


Рис. 3.5.4. Структурные преобразования твердых битумов на молекулярном уровне: А — асфальты, Ас — асфальтиты, К — кериты, АА — антракосолиты

туры твердых битумов в ряду: асфальты → асфальтиты → кериты → антраксолиты на молекулярном уровне сводятся к следующему:

- выход летучих продуктов, образующихся в результате перераспределения водорода, а также разрушение гетеро N, S, O-связей;
- молекулярная ассоциация, образование гомеополярной основы молекул в виде ароматических конденсированных полициклических структур;
- уплотнение молекулярной структуры (вероятно, в результате образования графеновых стопок, имеющих похожую структуру, как и атомные слои в кристалле графита) (Ковалева 2006).

Надмолекулярное строение

Собственно явление надмолекулярного строения природных твердых углеводородов установлено в конце 60-х — начале 70-х годов прошлого века и с тех пор активно исследуется с применением методов оптической и электронной микроскопии. Можно выделить работы J. P. Dickie (1969), В. Ф. Пенькова (1972, 1975, 1983), В. Г. Мелкова, А. М. Сергеевой (1990), Н. П. Юшкина (1994), В. В. Ковалевского (1994) и др.

В результате в битумах выявлены разнообразные надмолекулярные структуры, в основном микронных размеров, основными типами которых являются волокнистая и глобулярная. Доминирует представление, что тип надструктуры зависит от соотношения между энергией взаимодействия составляющих надструктурные элементы макромолекул с окружающей средой и энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий (Пеньков, 1983). Если силы внутримолекулярного взаимодействия превышают силы межмолекулярного, то молекулы могут сворачиваться с образованием глобул. Если же внутримолекулярное взаимодействие не превосходит межмолекулярного, или взаимодействие со средой значительное, то макромолекулы стремятся развернуться с образованием волокон. Часто на этом процесс структурообразования не останавливается и последующая агрегация первичных элементов приводит к формированию более сложных надструктур (к примеру, сферолитов, дендритов).

Таким образом, представление о многоуровневом строении твердых битумов предполагает наличие ряда структурных уровней, выделяемых по степени ассоциации структурных элементов, например: макромолекулы — первичные мелкие глобулы — вторичные крупные глобулы и волокна — сферолиты (Пеньков, 1975).

В литературе отмечались различия в характере надмолекулярного строения разных групп природных битумов. При этом представления исследователей (в частности, J. P. Dickie, 1969, Пеньков и др., 1972, 1975, Пеньков, 1983, 1996, Мелков, Сергеева, 1990) о надмолекулярных структурах слабопреобразованных битумов — асфальтов и асфальтитов — несколько различаются. Например, по

описанию В. Г. Мелкова и А. М. Сергеевой асфальтам и асфальтитам наиболее свойственны “сфероидальные агрегации их надмолекулярных частиц (глобулы)”, тогда как Пеньков с соавторами указывают на их преимущественно волокнистое строение. При изучении надмолекулярных структур керитов авторы сходятся в их большем разнообразии. Здесь наряду с глобулярными отмечаются волокнистые, полосчатые, дендритовые, ленточные. В свою очередь, глобулы дополнительно образуют различные агрегаты, в частности, сфероидальные и гроздевидные скопления. Усложняет сравнение данных то, что в публикациях крайне редко приводятся размеры глобул либо волокон, не всегда возможно понять, идет ли речь о первичных надструктурных элементах или об их агрегатах. Базисным элементом надструктуры высших антраксолитов карельских шунгитовых пород является многослойная углеродная глобула величиной ~10 нм (Ковалевский, 1994, Юшкин, 1994). У низших и средних антраксолитов, так же как и у керитов, дополнительно отмечается наличие крупных (скорее всего, вторичных) полосчатых, волокнистых, дендритовых и пр. структур.

АСМ позволил визуализировать в асфальгитах, керитах и антраксолитах (кроме высших) рельеф (рис. 3.5.5), отвечающий преимущественно волокнистой и волокнисто-глобулярной надмолекулярной структуре (Голубев, 2006,

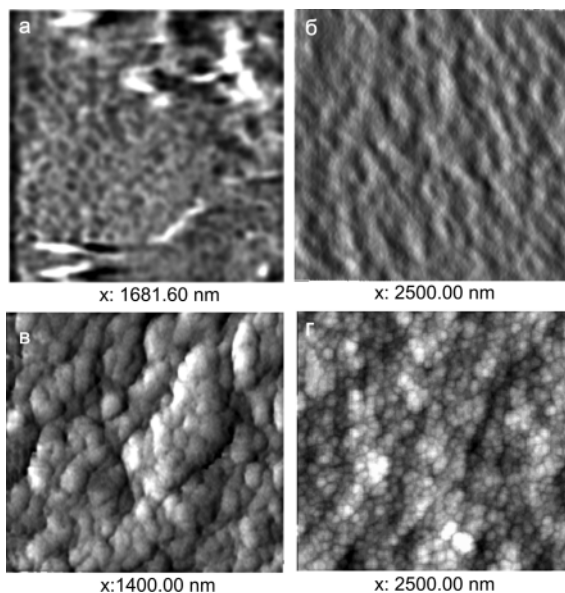


Рис. 3.5.5. Надмолекулярная структура асфальгита, Войское месторождение (а), низшего керита, месторождение Яман-Касы (б), высшего керита, Бадьельское месторождение (в), высшего антраксолита, месторождение Шуньга (г)

Ковалева, 2006, Golubev, Kovaleva, Yushkin, 2008). Можно наметить тенденцию уменьшения размеров первичных надмолекулярных структурных элементов (диаметра волокон) от асфальтитов к средним антраксолитам (400—500 нм, хотя иногда встречаются до 200—300 нм для асфальтитов; 200—300 нм для низших керитов; 50—100 нм — для высших керитов и 20—30 нм для среднего антраксолита) (Ковалева, 2006). Для высших антраксолитов характерна глобулярная надмолекулярная структура.

Зачастую структуры имеют определенную иерархию, например, волокнистые образования являются цепочечными агрегатами глобул (подобное наблюдалось в высших керитах), а крупноглобулярные структуры, в свою очередь, формируются из волокон (что наблюдалось в средних антраксолитах).

Наличие волокнистого строения у асфальтитов, низших керитов и волокнисто-глобулярного и глобулярного — у высших керитов и антраксолитов, предположительно можно объяснить групповым составом битумов. Оно выражается в том, что содержащиеся в асфальтитах и низших керитах смолы обеспечивают пластичность длинноцепочечных молекул, позволяющих формировать волокнистую структуру. Асфальтены сообщают битумам твердость и высокоплавкость (именно этим можно объяснить смещение максимума основного экзотермического эффекта в высокотемпературную область). Последнее, вероятно, объясняет то, что высшие кериты и низшие антраксолиты имеют схожее строение. Упрощение структуры в процессе термальных преобразований и стремление ее к графитоподобности делает более вероятным формирование глобул.

Основные результаты нашей работы сведены в схему (рис. 3.5.6), качественно характеризующую основные черты надмолекулярного строения в ряду карбонизации: асфальтиты > низшие кериты > высшие кериты у твердых битумов Тимано-Печорской провинции с включением данных по карельским шунгитам как классическим представителям высших антраксолитов (Голубев, Ковалева, 2005, Ковалева, 2006, Golubev, Kovaleva, Yushkin, 2008).

Волокна в асфальтитах имеют ветвистое строение и располагаются беспорядочно, так что нельзя выделить какого-либо направления в их ориентации. В

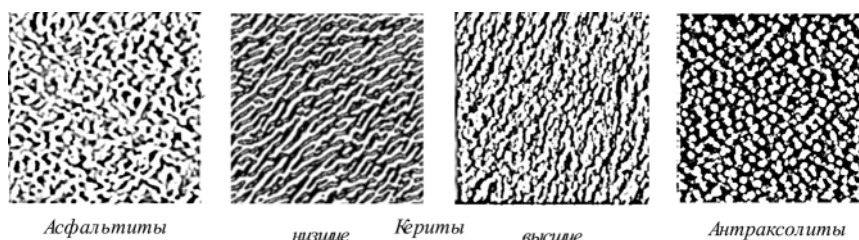


Рис. 3.5.6. Схематичное изображение надмолекулярного строения твердых битумов в ряду карбонизации

низших керитах уже наблюдается взаимно ориентированное расположение волокон, при этом волокна удлиняются. В высших керитах ориентированное расположение волокон сохраняется, однако они становятся короче, и в общей волокнистой массе появляются глобулоподобные образования. При переходе к высшим антраксолитам надмолекулярная структура представлена преимущественно глобулами.

Очевидно, следует оговориться, что данная схема отражает только наиболее общие для каждого класса природных твердых битумов закономерности строения, выявленные на исследованных нами образцах.

Подтверждение преимущественно глобулярного строения высших антраксолитов было получено при изучении новоземельских и казахстанских образцов. Важной провинцией распространения антраксолита является Пай-хойско–Новоземельская складчатая область киммерийского возраста. Объектом наших исследований послужили твердые битумы Безымянского рудного узла, сопряженные с сульфидным оруденением в доломитолитах и известняках среднего девона. Наиболее крупными объектами являются здесь Павловское месторождение и рудопоявление Перья (Силаев и др., 2006).

В антраксолите из доломитов примерно на трети исследуемой поверхности наблюдаются плоскогранные угловатые массы углеродистого состава. Пространство между ними заполнено рыхловато агрегированными глобулоподобными частицами (размером 70—80 нм). Антраксолит из известняков характеризуется гладкой и блестящей поверхностью. В нем выявляется однородная масса плотно сросшихся глобул, широко варьирующих по размеру от 50 до 200 нм, средний диаметр этих глобул составляет 80 нм. Антраксолит из рудопоявления Перья обнаруживает истинную глобулярную структуру. Средний размер этих частиц составляет 190 нм. Распределение глобул в рассматриваемом антраксолите подчиняется некоторой закономерности, выражающейся в тенденции к локальной агрегации с образованием цепочек (Силаев и др., 2006).

Структурно подобный карельским антраксолитам на атомно-молекулярном (по данным термического, рентгеновского анализов и электронографии) уровне антраксолит месторождения Бакырчик (Восточный Казахстан) на надмолекулярном также демонстрирует глобулярное строение (Голубев, 2006). Однако у них существуют небольшие различия в характере глобулярной структуры в сравнении с карельскими высшими антраксолитами, прежде всего в том, что в карельских глобулы отчетливее выражены своей близсферической формой, тогда как в казахстанских они уплощены и имеют эллиптические формы. Преимущественные размеры глобул в карельских антраксолитах варьируют в пределах 10—50 нм, что в несколько раз меньше, чем у казахстанских (в среднем около 80 нм). Значительно разнообразнее и характер агрегации глобул карельских высших антраксолитов.

Таким образом, наноглобулярная надмолекулярная структура может уверенно рассматриваться как один из классификационных признаков высших антраксолитов в сравнении с другими типами твердых битумов.

Макрорельеф поверхности твердых битумов, подвергшихся термальному воздействию, по нашему мнению, демонстрирует, прежде всего, различия в поведении вещества твердых битумов при нагревании. Так, вязкие и эластичные асфальты и асфальтиты благодаря наличию в структуре линейных алифатических участков характеризуются лишь сморщиванием поверхности, появлением ямок и областей вспучивания, тогда как антраксолиты, твердые и непластичные, характеризуются прежде всего трещинами усыхания и порами.

В тоже время надмолекулярная структура не претерпела существенных изменений и также характеризуется волокнистой структурой для асфальтитов, керитов и глобулярной — для высших антраксолитов (Ковалева, 2006). Однако происходит некоторое укрупнение первичных надструктурных элементов (например, волокон в низших керитах до 400 нм, глобул карельских высших антраксолитов до 70 нм). Единственным примером кардинальных изменений в надструктуре являются продукты нагрева высших керитов в течение часа, в которых произошла перестройка надмолекулярной структуры из волокнисто-глобулярной в крупноглобулярную.

Следовало ожидать, что те битумы, которые в своей истории уже испытали воздействие высоких температур, прежде всего антраксолиты и кериты, в меньшей степени отзовутся на новый нагрев в лаборатории. А те, которые либо вовсе в природе не нагревались (асфальты), или нагревались незначительно (асфальтиты), или нагревались, но не слишком сильно (низшие кериты), еще способны к дальнейшему надмолекулярному структурированию. Однако изучение нагретых образцов показало, что изменения на надмолекулярном уровне требуют как больших энергетических затрат, чем на молекулярном, так и, вероятно, перехода вещества в пластичное состояние для трансформации наноуровневой структуры. Мы не наблюдали изменений надмолекулярного строения при нагревании в течение трех минут. Один образец высшего керита был дополнительно подвергнут нагреванию в течение часа, и лишь при таком увеличении времени нагрева произошло изменение надмолекулярной структуры (рис. 3.5.7).

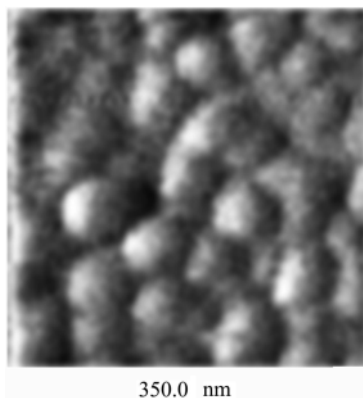


Рис. 3.5.7. Крупноглобулярная надмолекулярная структура высшего керита после прогрева в течение часа

Выводы

Проведенные нами исследования термического воздействия на представителей битумов ряда карбонизации можно считать вполне удовлетворительной лабораторной моделью природных процессов их превращения.

Результаты служат подтверждением тенденции преобразования молекулярной структуры твердых битумов в процессе термального воздействия в сторону ее последовательной трансформации в более упорядоченное состояние. В целом можно отметить, что полученные результаты подтверждают представления о том, что термическое воздействие является важнейшим фактором в преобразовании органического вещества.

3.6. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО УГЛЕРОДИСТЫХ ТОЛЩ — СВИДЕТЕЛЬ ПРОШЛЫХ БИОСФЕР В МИНЕРАЛЬНОМ ОКРУЖЕНИИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Приводятся данные по составу битумоида и продуктов пиролиза керогена следующих толщ: сланценосных отложений J_3v_2 Волго-Печорской провинции и углеродистых отложений D_3dm Ухтинского района. На основании комплекса геохимических данных для каждой из толщ установлен состав исходного органического вещества, основные механизмы его консервации в осадке, и сделаны выводы о структурных фрагментах керогена. Подтверждена характерная для ряда аноксических бассейнов закономерность: концентрация органической серы в составе керогена растёт при увеличении концентрации $S_{орг}$ в породе, что первоначально было установлено на материале Киммериджской глинистой формации. При этом возрастание содержания $S_{орг}$ отражает повышение эффективности консервации липидов и углеводов за счет их осернения, приводящего, в свою очередь, к росту $S_{орг}$ в породе. Выявлены концентрационные пределы влияния различных факторов на консервацию органического вещества в осадках.

Детальное изучение углеродистых толщ может пролить свет на условия накопления органического углерода в осадках, вскрыть механизмы консервации органического вещества, а также способствовать уточнению условий

функционирования одного из важнейших геосферных циклов — цикла углерода. Исследование состава и химической структуры керогена в зависимости от концентрации органического углерода в породе является ключом к пониманию механизмов консервации органического вещества в ископаемых осадках.

Основой для выполнения настоящего исследования явился каменный материал из обнажений средневожских горючих сланцев Волго-Печорской сланцевой провинции (с. Иб, с. Койгородок, р. Важью, д. Городище, Кашпирское месторождение). Коллекция каменного материала доманиковых отложений D_3f_2 Ухтинской района, отобранного по рр. Доманик, Чуть, Лыа-ёль (образцы из карьера Доманик любезно предоставлены д. г.-м. н. Н. В. Беляевой).

Волго-Печорская сланцевая провинция J_3v_2

Особенностям геологии, геохимии и стратиграфии данной углеродистой толщи, а также технологии переработки самих горючих сланцев посвящено значительное число работ отечественных и зарубежных исследователей (Страхов, 1934; Бондарь, 1985; Горючие сланцы..., 1989; Riboulleau et al., 2000, 2001, 2003). Наши исследования выполнялись на материале обнажений и скважин из различных её частей — это разрезы Важью, Койгородок, Синегорье, Иб Сысольского сланценосного района, 351-ой и 363-ей скважин Поингской площади Сысольского района, а также Кашпирского месторождения горючих сланцев Саратовской области и разреза Городище Ульяновской области (Бушнев, Лыуров, 2002; Бушнев, Бурдельная, 2003).

Образцы, отобранные для настоящего исследования, характеризуются широким диапазоном содержаний органического углерода. Содержания C_{org} составляют от 0.13 (глина) до 40.8 % (горючий сланец). Анализ встречаемости значений содержания органического углерода (рис. 3.6.1) показывает наличие нескольких основных интервалов содержания органического углерода, наиболее характерных для данных разрезов. Первая мода отвечает межсланцевым глинистым прослоям, содержащим минимальные концентрации органического углерода, вторая мода фиксирует частые прослои горючих сланцев разного качества, содержащие от 12 до более чем 24 % C_{org} .

Состав битумоида пород был детально изучен методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Анализ углеводородной фракции битумоида показал наличие двух максимумов *n*-алканов — низкомолекулярных состава C_{15} — C_{19} и высокомолекулярных состава C_{27} — C_{31} . Отношение Pr/Ph (пристан/фитан) в исследуемой выборке образцов невелико и позволяет говорить о наличии восстановительных условий при формировании ОБ сланценосных отложений. Содержание углеводородов, приходящееся на 1 г орга-

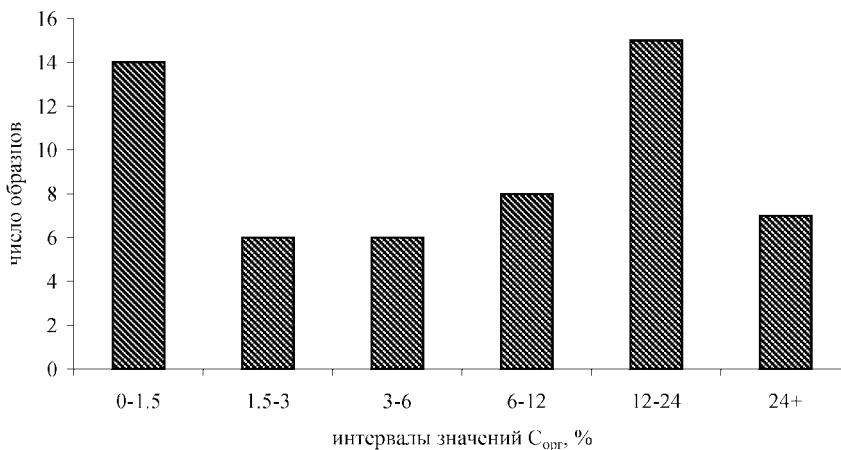


Рис. 3.6.1. Частотное распределение $C_{орг}$ в породах J_3v_2 Волго-Печорской сланцевой провинции

нического углерода, колеблется в пределах от 0.03 мг (горючий сланец) до 0.14 мг (глина) и имеет тенденцию к снижению от низкоуглеродистых пород к высокоуглеродистым.

Для исследования состава серосвязанных структур, входящих в полярную фракцию битумоида, было отобрано четыре образца горючих сланцев (рис. 3.6.2). Распределение *n*-алканов и изопреноидов, выделенных при обессеривании полярной фракции битумоидов, существенно отличается от распределения ациклических углеводородов в составе свободной алифатической фракции. Содержание свободных *n*-алканов в составе битумоида горючих сланцев Волго-Печорской сланцевой провинции в 2-3 раза превышает их концентрацию в составе продуктов обессеривания.

Анализ полициклических углеводородов, проведенный методом хромато-масс-спектрометрии, показал присутствие в составе насыщенной фракции битумоидов регулярных стеранов состава C_{27} — C_{29} и гопановых структур преимущественно биоформы ($\beta\beta$ -гопаны) состава C_{29} — C_{35} . Регулярные стераны, присутствующие в составе свободной алифатической фракции битумоида, преимущественно представлены соединениями, имеющими $\alpha\alpha\alpha$ конфигурацию, что вообще характерно для пород начальных стадий катагенеза (Peters and Moldowan, 1993). Общее содержание серосвязанных биомаркеров, входящих в состав битумоида, сопоставимо с их содержанием в составе свободной алифатической фракции. Для образцов К-1/3/2 и КШ-1/10-03 установлено более высокое содержание серосвязанных биомаркеров, по сравнению со свободными, для остальных образцов оно несколько ниже.

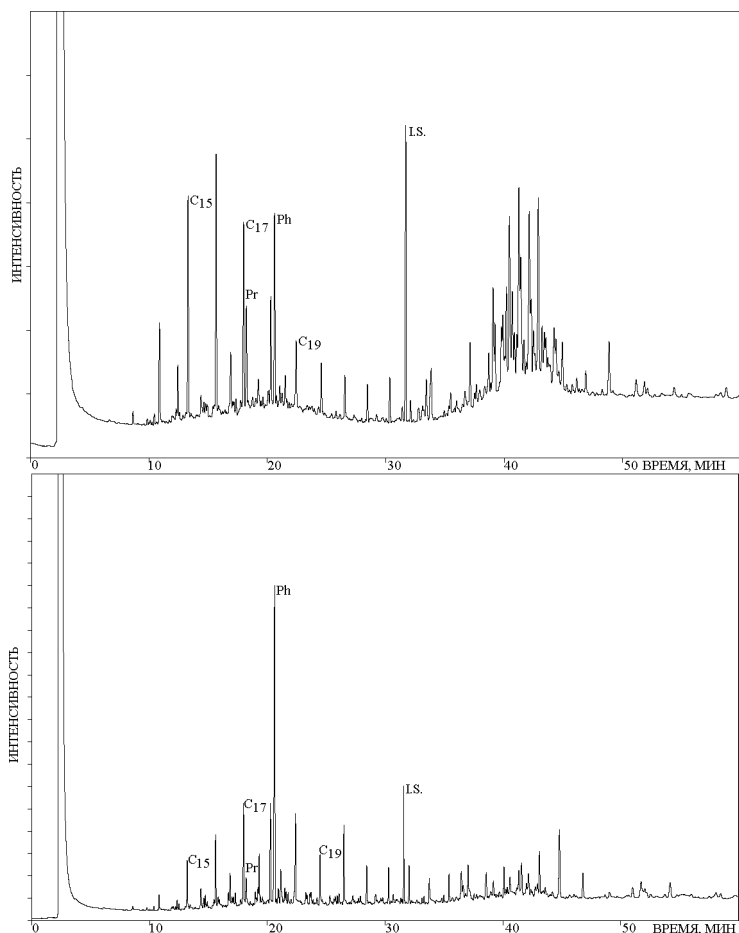


Рис. 3.6.2. Хроматограммы свободной алифатической фракции битумоида (верх) и продуктов каталитического обессеривания полярной фракции битумоида (низ) горючего сланца КШ-1/10

В ароматической фракции битумоидов были идентифицированы арилкаротиноидные производные изорениератена, являющиеся маркерами бактериальной биомассы рода *Chlorobiaceae* (de Wit and Caumette, 1999) и свидетельствующие о распространении сероводородного заражения на фотический слой палеобассейна (Summons and Powell, 1986, Sinninghe Damste et al., 1995). В продуктах обессеривания полярной фракции битумоидов горючих сланцев были обнаружены низкомолекулярные производные изорениерате-

на — так называемая группа арилизопреноидов. Среди высокомолекулярных соединений идентифицированы лишь изорениератан (C_{40}) и триароматические структуры состава C_{33} и C_{40} , причем содержание последнего значительно ниже, чем в составе свободной ароматической фракции.

Большая часть органического вещества горючих сланцев и вмещающих пород сосредоточено в керогене — нерастворимом геополимере нерегулярной структуры. Кероген углеродистых отложений J_3v_2 , согласно данным элементного анализа, преимущественно относится к типу II-S, типы II и III керогена занимают подчинённое положение и в основном встречаются в низкоуглеродистых разностях исследованных пород. Основной отличительной чертой керогена типа II-S является его обогащенность атомами серы ($S/C > 0.04$, Отг, 1986).

Исследования состава низкомолекулярных продуктов пиролиза керогена позволили выявить ряд закономерностей изменения состава керогена в зависимости от концентрации органического углерода в породе. Для оценки относительного содержания тиофеновых структур в составе продуктов пиролиза керогена Т. Эглинтоном было использовано отношение 2,3-диметилтиофена к сумме 1,2-диметилбензола и *n*-нонена-1. На рис. 3.6.3 показано, как по мере роста содержания $C_{орг}$ в породах, в продуктах пиролиза керогена растет доля тиофеновых структур. При этом с ростом $C_{орг}$ линейно возрастает содержание низкомолекулярных алкилзамещенных тиофенов с линейным углеродным скелетом (2-метилтиофена, 2,5-диметилтиофена и 2-этил-5-метилтиофена), которые, как доказано, являются продуктами сульфидирования остатков сахаров (van Kaam-Peters *et al.*, 1998) (рис. 3.6.4).

Более высокомолекулярные компоненты продуктов пиролиза керогена генерируются в виде *n*-алканов/алкенов-1, *n*-алкилзамещенных тиофенов, бензотиофенов, нафталинов, алкилированных бензолов и толуолов. Суммарные концентрации *n*-алканов/алкенов-1 варьируют от 1.65 до 4.34 мг/г $C_{орг}$ и имеют тот же порядок, что и в продуктах пиролиза керогена Киммериджской глинистой формации (van Kaam-Peters *et al.*, 1998). Предполагается, что источником нормальных высокомолекулярных углеводов являются устойчивые к бактериальному разрушению алифатические биополимеры типа алгаенанов, содержащихся в клеточных стенках морских водорослей (Gelin *et al.*, 1996, 1997, Blokker *et al.*, 1998). Структура алгаенанов представляет собой сложный комплекс алифатических звеньев, связанных через простые эфирные связи.

Соотношение суммы *n*-алканов/алкенов-1 в продуктах пиролиза линейно убывает с ростом содержания $C_{орг}$ в породе, что отражает снижение доли липидной составляющей в составе керогена. Отметим, что снижение выходов *n*-алканов/*n*-алкенов-1 при пиролизе происходит, начиная с концентраций $C_{орг}$

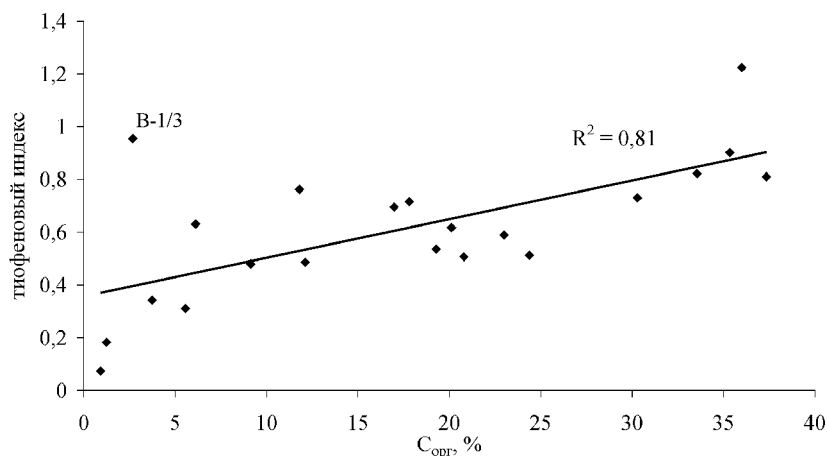


Рис. 3.6.3. Зависимость тиофенового индекса (отношение [2,3-диметилтиофен]/[о-ксилол + нонен-1] от содержания $C_{орг}$ в породе. Образец В-1/3 исключен из расчета коэффициента корреляции

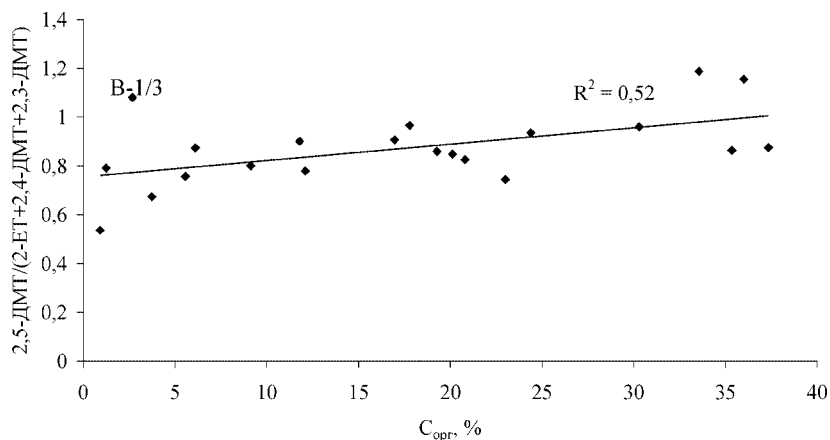


Рис. 3.6.4. Зависимость отношения 2,5-диметилтиофена к сумме остальных изомеров C2 тиофена от содержания $C_{орг}$ в породе. Образец В-1/3 исключен из расчета коэффициента корреляции

около 5 % (рис. 3.6.5). В образцах с низким содержанием $C_{орг}$ фиксируются низкие концентрации алифатических продуктов пиролиза. Можно заключить, что формирование *низко*- (менее 5 % $C_{орг}$) и высокоуглеродистых осадков происходило с доминированием различных механизмов консервации. Максимальные выходы *n*-алканов/*n*-алкенов-1 отвечают области концентраций $C_{орг}$

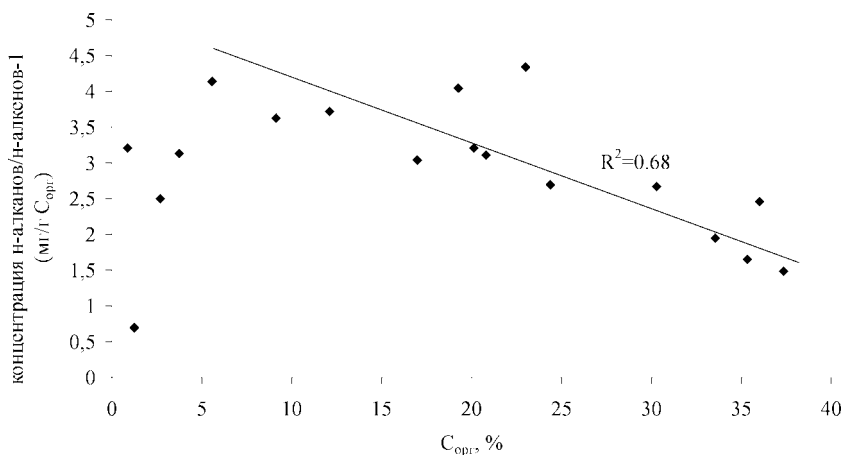


Рис. 3.6.5. Зависимость суммы концентраций *n*-алканов/*n*-алкенов-1 в продуктах пиролиза керогена от содержания $C_{\text{орг}}$ в породе. Образцы с концентрацией $C_{\text{орг}}$ менее 5 % исключены из расчета коэффициента корреляции

5—10 %, накапливающегося при доминировании процесса *селективного сохранения* наиболее устойчивых липидных компонентов исходного ОБ типа алгаенана. При более высоких концентрациях $C_{\text{орг}}$ в осадках преобладал другой, более эффективный механизм консервации ОБ — *природная вулканизация* или осернение.

Доманиковые отложения Ухтинского района

Доманиковые отложения верхнего девона давно привлекают внимание исследователей — геологов, литологов, геохимиков (Страхов и др., 1955; Гуляева и др., 1961; Катченков, 1969; Мерц и др., 1990; Кузнецов, 1995; Беляева и др., 1998; Афанасьева, Михайлова, 2001; Майдль и др., 2004). Доманиковые породы характеризуются высокими концентрациями органического углерода и повышенной битуминозностью органического вещества (Неручев и др., 1986). Состав их минеральной части определяется соотношением трёх основных компонентов — карбоната, глины и свободного кремнезёма (Максимова, 1970). Целью раздела является изучение молекулярного состава битумоида и продуктов пиролиза керогена, выделенных из отложений доманиковых фаций D_{3dm} Ухтинского района — это обнажения по рр. Чуть, Доманик, Лыя-эль, а также некоторых пород верхнедевонского возраста, вскрытых скважинами в Северной части Печорского бассейна (Бушнев, 2002).

Содержание органического углерода в исследованных образцах составляет от 0.49 до 14.25 %. Минимальное содержание $C_{\text{орг}}$ отмечено в карбонатной

конкреции из разреза D₃dm по р. Лья-эль, максимальное — в кремнистом сланце из разреза р. Доманик. Содержание ХБА также варьирует, но в целом остается высоким — от 0.051 до 2.19 %. Исходя из величин β^{XB} , представляется возможным полагать, что исследованные образцы содержат как сингенетичный, так и эпигенетичный (миграционный) битумоид.

Следует отметить факт широкого распространения биodeградированных битумоидов в разрезе D₃dm Ухтинского района. Отношение Pr/Ph (пристан/фитан) в исследуемой выборке колеблется от 0.88 до 2.82, причем минимальное значение отвечает битумоиду, выделенному из карбонатной конкреции. Минимальное значение этого показателя для остальных образцов составляет 1.16. Рассчитанные нами коэффициенты зрелости по стерановым углеводородам широко варьируют. Так показатель, 20S/20S+R, рассчитанный для $\alpha\alpha\alpha$ C₂₉ стеранов, изменяется от 0.12 до 0.5, т. е. достигает равновесной величины. Широко используемое в отечественной геохимической практике соотношение K₁ ($\alpha\beta$ 20R+S/ $\alpha\alpha\alpha$ 20R), введенное Ал. А. Петровым и рассчитанное нами по C₂₉ стеранам, также варьирует. Оно изменяется от 0.62 до 4.5, что отвечает (Петров, 1991) величинам R_O, 0.45—0.6 %, т.е. началу главной фазы нефтеобразования. Полученные нами данные по составу стерановых УВ на построенной треугольной диаграмме ложатся в область, отвечающую по данным (Peters and Moldowan, 1993), органическому веществу, накапливавшемуся при седиментации морских карбонатов, либо в область, отвечающую, всему древнему (старше 350 млн лет) органическому веществу. Те же данные, наложенные на диаграмму с полями (Waples and Machihara, 1991), попадают в область, отвечающую органическому веществу, отлагавшемуся в заливах или дельтах.

Состав ароматических фракций образцов из разреза D₃dm по р. Лья-эль достаточно близок. Для всех этих образцов характерно присутствие высоких концентраций как короткоцепочечных, так и высших производных арилкаротиноидов. Биароматические арилкаротиноиды C₄₀ с насыщенной полиеновой цепью представлены в составе битумоида несколькими изомерами, отличающимися типом замещения в ароматических ядрах, вероятно, это производные рениератена (1,2,5 и 1',2',3'), изорениератена (1,2,5 и 1',2',5') или рениерпурпурина (1,2,3 и 1',2',3'). Арилкаротиноиды присутствуют в пробах из разреза D₃dm по р. Лья-эль вне зависимости от содержания в породе органического углерода. Можно полагать, что формирование исходного осадка пород, содержащих различные концентрации C_{орг}, происходило в условиях перманентного сероводородного заражения наддонных вод бассейна седиментации, хотя остальные условия седиментации менялись в широких пределах от карбонатного конкрециеобразования до осаждения слабикарбонатных кремнистых сланцев. Разрез карьера и ручья Доманик так-

же характеризуется наличием производных изорениератена во всех исследованных пробах. Подчеркнём, что присутствие высших производных изорениератена в битумоидах Доманика непостоянно — их максимальная относительная концентрация наблюдается в обр. 35 (карьер Доманик), наиболее близком по распределению $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ стеранов и отношению стеранов/гопаны к разрезу Лья-эль.

Значения тиофенового индекса (TR), рассчитанные нами по хроматограмме ТИС продуктов пиролиза керогена, соответствуют интервалу значений отношения S_{org}/C 0.02 для разреза D₃dm по р. Лья-Ель, Чуть, Доманик, что, в свою очередь, позволяет охарактеризовать кероген как кероген II типа, не переходящий в категорию II-S (S_{org}/C более 0.04). Для пиролизатов керогена из более северных (содержащих более зрелое вещество) разрезов значение TR отвечает величине S_{org}/C менее 0.006. Интересно, что в отличие от мезозойских осадочных толщ для доманика наблюдается снижение TR с ростом C_{org} .

Низкомолекулярные алкилбензолы содержатся во всех пиролизатах. Распределение алкилбензолов состава C_1 - C_4 изучалось в составе нефракционированного пиролизата путем построения масс-хроматограмм по сумме 91+92+105+106+119+120+133+134 ионов. Одним из немногих *низкомолекулярных* биомаркеров является 1,2,3,4-тетраметилбензол (1,2,3,4-ТМБ) — соединение, генетически связанное с реликтами ароматического каротиноида — изорениератена. Присутствие данного соединения в продуктах пиролиза керогена доманика дополнительно подтверждает существование аноксии наддонных вод палеобассейна. В распределении C_1 - C_4 алкилтиофенов в продуктах пиролиза керогена наших образцов не наблюдается резкого доминирования линейных 2,5-диалкилтиофенов, что указывает на сравнительно низкую долю осерненных остатков сахаров в составе керогена. Величина коэффициента $2,5\text{-ДМТ}/(2\text{-ЭТ}+2,4\text{-ДМТ}+2,3\text{-ДМТ})$ несколько снижается с ростом C_{org} (рис. 3.6.6), и не зависит от величины TR (рис. 3.6.7). То есть процесс раннедиагенетического осернения углеводной фракции исходного органического вещества не играл значимой роли при формировании ОВ доманика. Концентрации алкилтиофенов необычайно низки в керогенах, характеризующихся минимальными значениями отношения H_{ar}/C_{ar} , их пики в пиролизате таких керогенов близки к фону.

Выход суммы *n*-алканов/*n*-алкенов-1 при пиролизе керогена несколько снижается с ростом C_{org} породы, но растёт с увеличением тиофенового индекса (рис. 3.6.8, 3.6.9). Это свидетельствует о том, что накопление максимальных для доманика концентраций C_{org} не было связано с возрастанием эффективности селективного сохранения алгаенановых структур исходного ОВ.

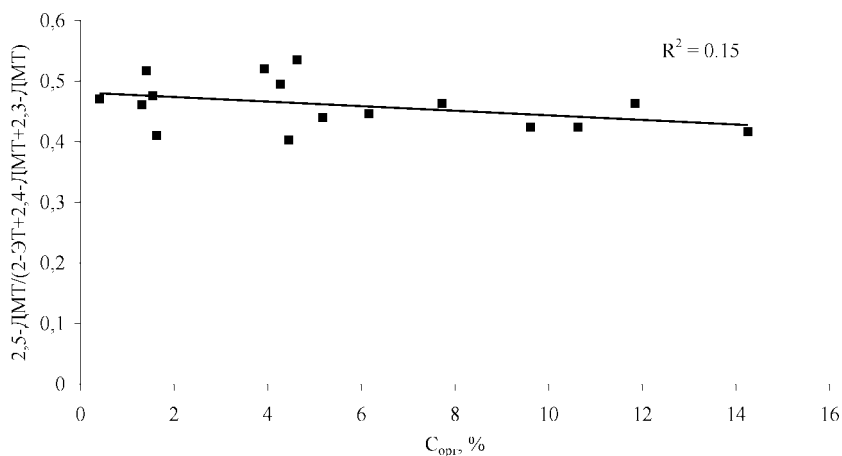


Рис. 3.6.6. Зависимость отношения 2,5-ДМТ/(2-ЭТ+2,4-ДМТ+2,3-ДМТ) от величины $C_{\text{орг}}$ отложений доманика

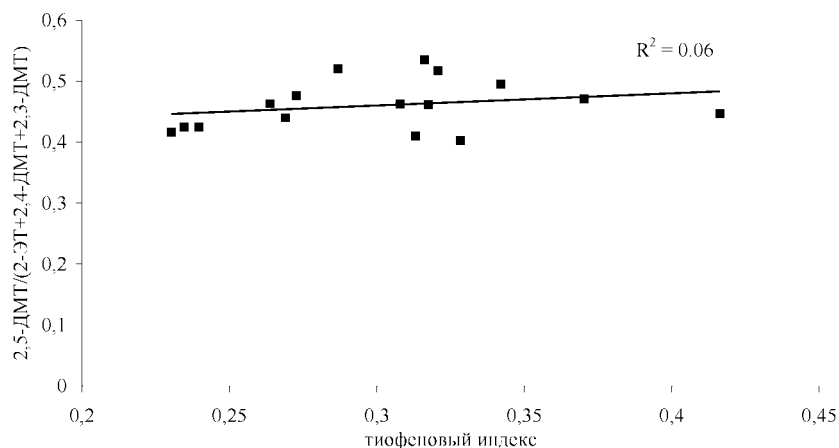


Рис. 3.6.7. Зависимость отношения 2,5-ДМТ/(2-ЭТ+2,4-ДМТ+2,3-ДМТ) от величины TR отложений доманика

Ароматическая фракция продуктов пиролиза (Р4) составляет 7.69—20.35 % сырого пиролизата. Построение масс-хроматограмм фракции Р4 по 97, 111, 125 ионам, а также по суммам 147+148 и 161+162 ионов позволили выявить распределение 2-н-алкилтиофенов, 2-метил-5-н-алкилтиофенов, 2-этил-5-н-алкилтиофенов и бензотиофенов с различным количеством метильных, этильных и н-алкильных заместителей. Анализ зависимости выхода суммы 2-метил-5-н-алкилтиофенов при пиролизе керогена от содержания $C_{\text{орг}}$ в исходной

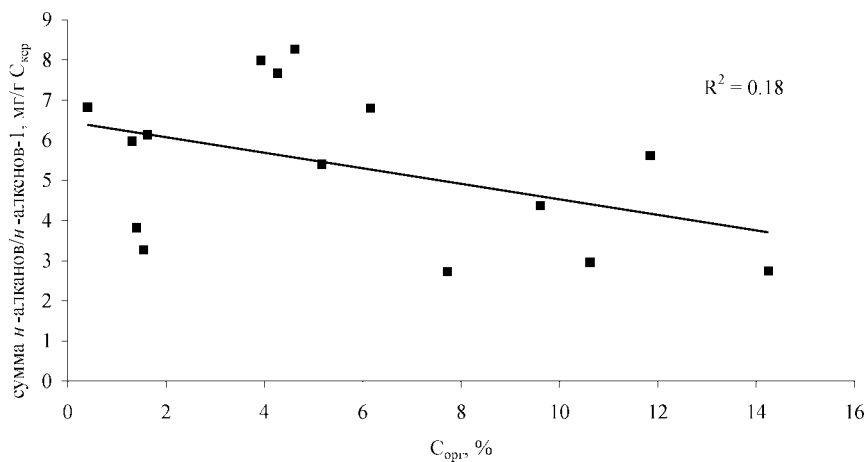


Рис. 3.6.8. Зависимость выхода суммы n -алканов/ n -алкенов-1 при пиролизе керогена от величины $C_{орг}$ пород доманика

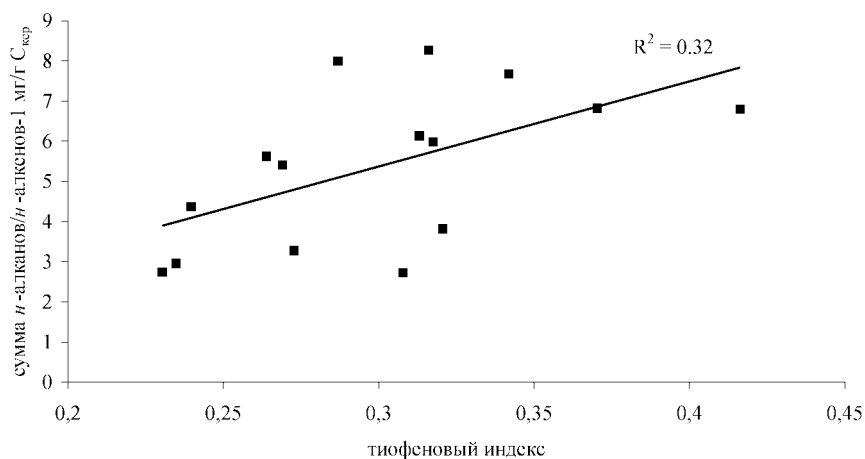


Рис. 3.6.9. Зависимость выхода суммы n -алканов/ n -алкенов-1 при пиролизе керогена от величины TR керогена пород доманика

породе свидетельствует о понижении доли серосвязанных *n*-алкильных фрагментов в структуре керогена с ростом $C_{орг}$. В то же время фиксируется четкая взаимосвязь между TR и выходом суммы 2-метил-5-*n*-алкилтиофенов при пиролизе керогена. Это подтверждает вывод о влиянии процесса раннедиагенетического осернения липидной фракции исходного органического вещества на накопление ОВ доманика.

Заключение

Органическое вещество *сланценосных отложений J_3v_2 Волго-Печорской провинции* имеет низкую степень термической зрелости. Изучение состава ароматической фракции битумоида показало наличие производных изорениератена, что является подтверждением накопления толщи в условиях аноксии наддонных вод палеобассейна. Установлено, что концентрации углеводородных структур, присутствующих в битумоиде в свободном виде и в виде сернистых производных, сопоставимы. Состав продуктов пиролиза керогена закономерно зависит от концентрации органического углерода в породе: более углеродистые разности пород содержат кероген, дающий при пиролизе более высокие концентрации сероорганических соединений и меньшие концентрации суммы *n*-алканов/*n*-алкенов-1.

Степень термической зрелости органического вещества *доманиковых отложений Ухтинского района* невысока и соответствует величине 0.4—0.6 % R_o . Основным источником исходного органического вещества отложений служил морской фитопланктон, представленный микроводорослевой, цианобактериальной и бактериальной биотой. Липидные компоненты исходного органического вещества послужили основой керогена, что подтверждается высокими концентрациями *n*-алкильных структур в составе продуктов пиролиза керогена — *n*-алкенов-1, *n*-алканов, а также *длинноцепочечных* 2,5-диалкилтиофенов, *n*-алкилбензолов, *n*-алкилнафталинов и *n*-алкилбензтиофенов. Доля серосвязанных углеводных компонентов в составе керогена мала, что подтверждается невысокими концентрациями *короткоцепочечных* 2,5-диалкилтиофенов в составе пиролизатов. Обнаружение производных изорениератена в составе ароматических фракций битумоида и продуктов пиролиза керогена указывает на существование сероводородного заражения наддонных вод палеобассейна седиментации.

Глава 4

КОЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО МИРОВ В ИСТОРИИ ЗЕМЛИ

4.1. ТРЕНДЫ МИОСПОР КАК ОТРАЖЕНИЕ ДИНАМИКИ КОЭВОЛЮЦИИ АБИОТИЧЕСКИХ И БИОТИЧЕСКИХ СОБЫТИЙ В ФАНЕРОЗОО

Среда обитания любого организма складывается из факторов, которые можно разбить на две группы: физические и биотические (Шмальгаузен, 1968; 1982). Биотический фактор, в свою очередь, складывается из разных элементов. В биотическую среду данного вида может входить: вид-хозяин или вид-жертва; другие члены ассоциации, к которой принадлежит этот вид: виды-комменсалы с нейтральными воздействиями; виды-конкуренты; патогены, паразиты и др.

Соотношения физических и биотических факторов. Каждый вид оказывает положительное или отрицательное воздействие на окружающие его виды, вызывая у последних адаптивные реакции. Вид и окружающие его элементы биотической среды следуют по пути коэволюции. Каждый вид вызывает изменения в физической среде и наоборот. В данном случае адаптация идет в одном направлении, обеспечивая приспособление вида к физической среде. Адаптации к физическим средам, отклоняющимся от местобитаний предков, лежат на пути прогрессивной эволюции, тогда как адаптации к биотическим факторам нередко могут относиться к категории специализаций. Сочетание видов-конкурентов способствует экологической специализации каждого из них, сочетания других биотических факторов ведут к длительным процессам коэволюции (Gilbert, Raven, 1975; Mitter et al., 1988).

В зрелом биотическом сообществе имеющиеся ниши заполнены, межвидовая конкуренция сильно выражена, а ряд патогенных организмов и хищ-

ников удерживают численность видов-хозяев в определённых границах. Значительная часть эволюционного изменения происходит в зрелых сообществах, в результате непрерывного взаимодействия между вредными биотическими факторами и их жертвами. Такое изменение может происходить, даже если физическая среда остается постоянной. В каждом сообществе действуют собственные регулирующие механизмы. Допустим, иммигрант преодолевает географическую преграду и вступает в чужое сообщество. Как правило, он будет элиминирован под действием местного набора регуляторов — конкуренции, заболеваний и других вредных факторов. Если иммигрант оказывается устойчивым к этим негативным биотическим факторам, ему удастся закрепиться в чужом сообществе. На него почти не влияют ограничения, удерживающие местный вид в определённых рамках, а от своих прежних биотических ограничений он освободился. Поэтому создаются условия, благоприятные для его расцвета и распространения в новом сообществе. В редких случаях географические преграды, разделяющие две биоты, могут быть преодолены патогенными организмами. Контакт между каким-либо экзотическим патогеном и организмами-хозяевами, лишенными резистентности, может привести к десятикратному сокращению численности или полному вымиранию вида-хозяина.

Соотношение физических и биотических факторов варьирует в разных климатических областях и на разных стадиях экологической сукцессии. Это можно проиллюстрировать на примере наземных сообществ растений. В тропической области температура и влажность чрезвычайно благоприятны для роста растений. Именно эти физические факторы обеспечивают развитие сложного лесного сообщества, в которое входят многочисленные древесные виды. В этом лесу биотический фактор — конкуренция — играет определяющую роль. Однако физическая среда благоприятна здесь не только для растений, но и для самых разных патогенов, паразитов, растительноядных насекомых и т. п. Гибельные биотические факторы непрерывно оказывают сильное давление на сообщество. Разнообразие видов деревьев, например, в верховьях Амазонки достигает 100—300 видов деревьев на 1 га. Это разнообразие видов деревьев представляет собой результат давления, оказываемого патогенами и фитофагами. К одному и тому же патогену одни виды растений чувствительны, другие резистентны. Высокая плотность одного или нескольких видов деревьев в относительно чистых древостоях будет благоприятствовать возникновению эпидемий. Если представители каждого вида деревьев рассеяны по лесу, вероятность эпидемии уменьшается. Плотные ряды любого вида деревьев, которому удалось занять доминирующее положение в сообществе, рано или поздно будут вытеснены болезнью, и освободившиеся места займут другие рези-

стентные виды. Этот процесс приводит к образованию смеси видов деревьев (Грант, 1980).

Для жаркой пустыни основной физический фактор — засуха. Сообщество растений здесь простое, в нем доминируют один или несколько видов кустарников. В борьбе за существование в этом сообществе главную роль играет селективное действие неблагоприятных физических факторов и подчиненное — действия вредных биотических факторов. Аналогичное положение наблюдается в холодных лесах умеренной зоны. Здесь также рост растений ограничивается физическим фактором — зимними холодами, поэтому доминируют один или несколько видов деревьев, которым удалось адаптироваться к климатическим условиям. Конечно, время от времени в некоторых местах могут играть серьезную роль вредные биотические факторы.

Следует учитывать и последовательность действия факторов. Так, например, деревья должны прежде всего адаптироваться к холодному климату умеренного пояса, а затем уже — к болезням и вредителям, имеющимся в данной области. Аналогичные изменения относительной роли физических и биотических факторов происходят в процессе экологической сукцессии в наземных растительных сообществах умеренной зоны. На первой стадии сукцессии главную роль играют физические факторы. На субклимаксовой и климаксовой стадиях более важными становятся биотические факторы. Различия в относительном значении физических и биотических условий на разных стадиях экологической сукцессии связаны с заметными различиями в репродуктивной системе соответствующих видов растений. На ранней стадии для растений обычно характерны небольшие размеры, короткое время генерации, высокая плодовитость и замкнутые или ограниченные системы рекомбинации. Субклимаксовые или климаксовые растения, напротив, имеют крупные размеры, длительное время генерации, пониженную плодовитость и открытые системы рекомбинации (Шмальгаузен, 1968; 1982; Красилов, 2001).

Среды, в которых отбор связан главным образом с физическими факторами, теоретически должны быть более благоприятны для быстрой эволюции, чем среды, в которых доминирующая роль принадлежит вредным биотическим селективным силам. Вид, живущий в зрелом сообществе с сильной межвидовой конкуренцией, вряд ли сможет выдержать высокую селективную смертность, с которой сопряжена быстрая эволюция. И наоборот, вид, живущий в открытом или только что заселяемом местообитании и не теснимый сильной межвидовой конкуренцией, может оказаться способным выдержать высокую селективную смертность и включиться в процесс эволюционных изменений.

Происхождение и эволюция высших растений

Экстраполируя на древнейшие биоты Земли характер взаимодействия физических и биотических факторов в современных сообществах, можно предположить влияние таких взаимодействий на эволюцию в прошлом.

В настоящее время бесспорным является тезис об усложнении биоты в ходе эволюции. Прогрессивный характер эволюции демонстрируют как палеонтологические данные, так и систематика живых существ (рис. 4.1.1).

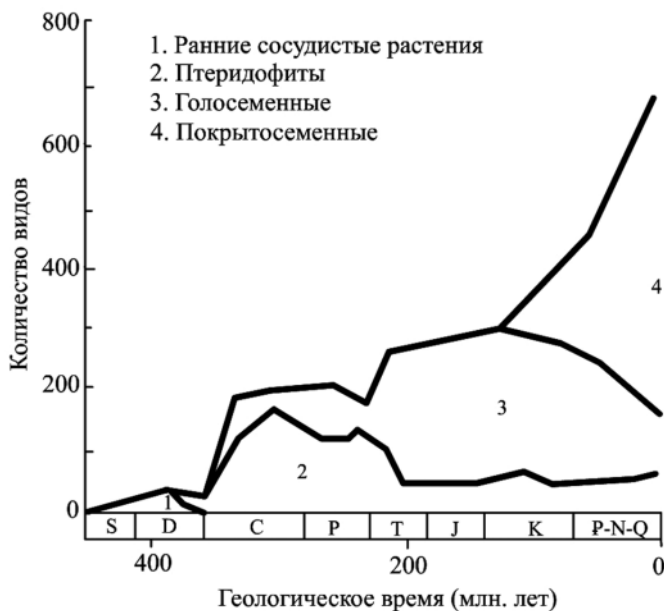


Рис. 4.1.1. Изменение биоразнообразия высших растений (Mallet, 2006)

Заполнение морей организмами и вызванная этим сильная конкуренция между ними, возможно, послужили стимулами к заселению наземных местообитаний разными группами растений и животных в силуре и девоне. Перенаселенность наземных сообществ в теплых влажных местообитаниях могла стимулировать последующие волны колонизации засушливых и более холодных областей суши, например, экспансия суши девонскими прогимноспермовыми (Тельнова, 2005). После того как новая экологическая ниша окончательно завоевана различными группами организмов, эволюционирующих параллельно, вновь приобретают значение биотические факторы и начинается следующий цикл колонизации другой новой среды.

Эволюция — это результат очень многих процессов, роль и соотношение которых остаются дискуссионными. Ключом к пониманию этих процессов может быть происхождение и наиболее ранние этапы развития жизни на Земле.

Исходной информацией в понимании эволюции растений является происхождение эвкариот, которые появились примерно 1.5 млрд лет назад. В последнее время гипотеза эндосимбиогенеза, предложенная Л. Маргулис на основании цитологических данных, полностью подтвердилась молекулярно-биологическими исследованиями генома протист. “Protista” — одноклеточные и колониальные организмы без тканевого строения, от которых произошли растения (Metaphyta) и животные (Methazoa).

Протисты возникли в результате эндоцитобиоза, основанного на фаготрофном питании. Часть захваченных прокариот длительно сохранялась внутри клетки-хищника. Этапы трофических событий представляются как захват протобактерии (предшественника митохондрий), обеспечивающей аэробный обмен; затем поглощение автотрофной оксигенной цианобактерии (предшественника хлоропласта), приведшее к фотоавтотрофному питанию; и затем интеграция захваченных клеток в едином организме. В последующих событиях объектом эндоцитобиоза стали уже эвкариотные клетки, предшественники пластид. Митохондрии и хлоропласты эвкариотной клетки имеют монофилетическое происхождение, каждый от единственного вида прокариот. Пластиды, возможно, полифилетического происхождения (Заварзин, 2002).

Таким образом, эвкариотная клетка отличается интегрированным генетическим аппаратом, в котором взаимозависимость между органеллами гораздо сильнее, чем при простом сосуществовании. В ней ни одна из генетических органелл, включая ядерно-цитозольное пространство, более не способна к самостоятельной жизни. После «выключения» части генома, обеспечивающей автономность компонентов, произошел переход от колонии к истинной многоклеточности, критерием которой служит тканевое строение. Эволюция тканей контролируется общими законами морфологической дифференциации, установленными на основании принципа параллелизма (Заварзин, 1986) и прослеженными у разных групп тканевых организмов. Появление тканей резко ограничивает обмен генетической информацией внутри организма. Эту функцию выполняет система полового воспроизведения, которая обеспечивает гетерофилию и сохраняет единство и постоянство вида.

Эвкариотизм основан на перераспределении генетического материала между составными частями и превращении генома эвкариотной клетки в мозаику генов как в ядре, так и в органеллах. В результате эндоцитобиоза возникла комбинаторная система таксонов с параллельными рядами морфологического усложнения. Эта система прослеживается на красных, бурых, зеленых водорослях и свидетельствует о полифилетическом происхождении протист. Параллельные

ряды усложняющихся форм указывают на единые законы дифференциации, не зависящие от генетического родства (в отличие от гомологических рядов Н. И. Вавилова). Поэтому построить филогенетическое дерево эвкариот в форме последовательных ветвлений довольно проблематично.

Существование организмов с мозаичными геномами ставит перед систематиками сложную задачу. Микробиологи, отказавшись построить филогенетическое дерево микробов по результатам изучения их фенотипов, решили, что разумнее строить систему по молекулярным признакам, по строению генов рибосомной РНК (рРНК). Однако число генов даже у наиболее просто устроенных микроорганизмов измеряется сотнями, и очень сложно создавать систему по результатам изучения всего одного из них, пусть даже филогенетически весьма информативного. Ведь в процессах молекулярной и организменной эволюции есть ряд специфических особенностей, которые не позволяют считать, что эволюция фенотипов всегда полностью повторяет эволюцию генотипов.

Например, можно построить систему семенных растений, исходя только из строения цветка. Образование этого важнейшего органа кодируется множеством генов и дает несравненно больше информации о родстве растений, чем сравнительное изучение генов их РНК. Поэтому только комплексное исследование всех признаков ныне живущих и вымерших растений позволит построить филогенетическую систему растений, в которой группы видов (роды, семейства, порядки и пр.) объединялись бы, исходя из степени их эволюционного родства.

В последнее десятилетие накапливается все больше свидетельств о том, что растения произошли от одноклеточного протиста *Prasinophyta* с последующим постепенным усложнением до харовых водорослей и выходом на сушу (Заварзин, 2002). Из вариантов, расположенных у основания филогенетического дерева, возникли сосудистые растения, которые составляют ствол дерева и служат определяющим фактором эволюции биосферы в субаэральной среде. Монофилетическое происхождение высших растений указывает на достаточность исходного генетического материала для дальнейшего постепенного усложнения.

Эволюция высших растений начинает проследиваться со времени среднего ордовика (*Llanvirn*, примерно 475 млн лет назад), когда в осадочных отложениях появились первые тетрады спор (Wellman, 2003). В геологической истории растительного мира эре высших растений предшествовала эра водорослей. Предполагают, что высшие растения произошли от зеленых водорослей. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие факты: сходный характер ветвления водорослей и наиболее древней группы высших растений — риниофитов; сходство в чередовании «поколений» выс-

ших растений и многих водорослей; наличие жгутиков и способность к самостоятельному плаванию у мужских половых клеток многих высших растений; сходство в строении и функциях хлоропластов. У первых наземных растений некоторые фазы развития организма происходили только в воде, которая необходима для активного передвижения мужских половых клеток при оплодотворении.

Жизненный цикл — чередование спорофита и гаметофита — высшие растения также унаследовали, вероятно, от своих водорослевых предков. У водорослей наблюдаются самые различные взаимоотношения диплоидной и гаплоидной фаз жизненного цикла. Но у водорослевого предка высших растений диплоидная фаза была, возможно, развита больше, чем гаплоидная. Так, от древнейших и наиболее примитивных высших растений риниофитов в ископаемом состоянии достоверно сохранились только спорофиты. По-видимому, гаметофиты у них были более нежные и менее развитые. Это характерно для огромного большинства ныне живущих растений (наибольшая редукция гаметофита наблюдается у семенных растений). Исключением стали только моховидные. Самостоятельной фазой жизненного цикла моховидных является гаметофит, а спорофит низведен до степени органа гаметофита. У моховидных, которые являются вероятными потомками риниофитов, полителомный спорофит заменился монотеломным. Эта единственная в истории растительного мира монотеломная линия эволюции связана с регрессивным развитием спорофита.

По мнению Д. Эдвардс и Р. Селдена (Edwards, Selden, 1992), процесс завоевания суши водными растениями продолжался длительное геологическое время. Несомненно, сосудистые растения внедрились в уже существовавшие наземные экосистемы с водорослями и бактериями (циано- и альгобактериальными матами), протистами, грибами, лишайниками. На первом этапе, еще в докембрии, сушу освоили фотосинтезирующие прокариоты и эукариотические водоросли. Возможно, что переходу водорослевого предка высших растений в условия наземного существования способствовал симбиоз с грибами. Грибы, относимые к вымершему роду *Palaeomyces*, найдены в подземных частях древнейших высших растений, в частности девонского рода *Notneophyton*. В настоящее время симбиоз с грибами характерен для большинства высших растений.

На втором этапе (ордовик — силур) сформировались мелкие наземные растения, подобные мхам. В отложениях этого возраста доминируют криптоспоры и обрывки кутикулы.

В раннем ордовике климат был умеренно холодным, в среднем произошло небольшое потепление (однако, в южном полушарии существовало мощное Африканское оледенение). Поздний ордовик характеризуется масштаб-

ной регрессией моря, сопровождавшейся образованием лагун с осаждающимися эвапоритами. С временем позднего ордовика (средний — верхний ашгилл) скоррелировано появление древнего трехлучевого морфона *Ambitisporites avitus* — *dilutus* (Steenmans et al., 1996, Steenmans, 1998). Спорофит ордовикских растений, по-видимому, не был многоклеточным, о чем свидетельствуют тетрады микроспор, окруженные общей мембраной из спорополленина (Gensel et al., 1993).

В начале силура господствовал гимидный, прохладный климат. В лландовери отмечено максимальное для силура похолодание, а также оледенение, захватившее в основном Южную Америку. Относительно суровый климат этого времени и его значительные колебания не способствовали развитию наземной флоры. В венлоке наступило глобальное потепление, сопровождавшееся возникновением аридных зон. Теплый, без резких колебаний, климат позднесилурийской эпохи вызвал процесс изменения флоры и он был прогрессивным. В позднем силуре появились первые сосудистые растения (*Cooksonia*). Об этом свидетельствуют находки не только спор, но и целых растений. Спектры палиноморф позднего силура отличаются от более древних меньшим числом криптоспор, увеличением доли спор высших растений (рис. 4.1.2).

Эволюция не представляет строгий ряд смены типов. Изоспоровые растения (риниофиты) появились примерно 400 млн лет назад. Переход предков высших растений к наземным условиям обитания мог произойти лишь по мере выработки специальных приспособлений: многоклеточных половых органов, защищенных слоем стерильных клеток; многоклеточных вместилищ спор (спорангиев) и т. д.

После выхода на сушу растения становились все более долгоживущими и крупными. Со среднего девона появляются гетероспоровые растения с коротким жизненным циклом. В позднедевонское время у высших растений формируется новый тип жизненной формы — древесный, которая впервые появилась у археоптерисовых. Благодаря потенциальной способности к возобновлению и расселению, свойственной этой жизненной форме, археоптерисовые за короткое время стали главным компонентом флор позднего девона и образовали новый тип ландшафтов — первые лесные ландшафты Земли. Древесная флора обеспечивает накопление обильной фитомассы, вступавшей в круговорот веществ и послужившей основой для установления новых трофических связей в лесных экосистемах позднего девона. Корневая система археоптерисовых существенно преобразовала первичный субстрат, разрушая его и вынося на поверхность минеральные соли и воду, создавая благоприятные условия жизни под пологом леса для травянистых и кустарниковых растений, а также наземных животных. Археоптерисовые подготовили субстрат

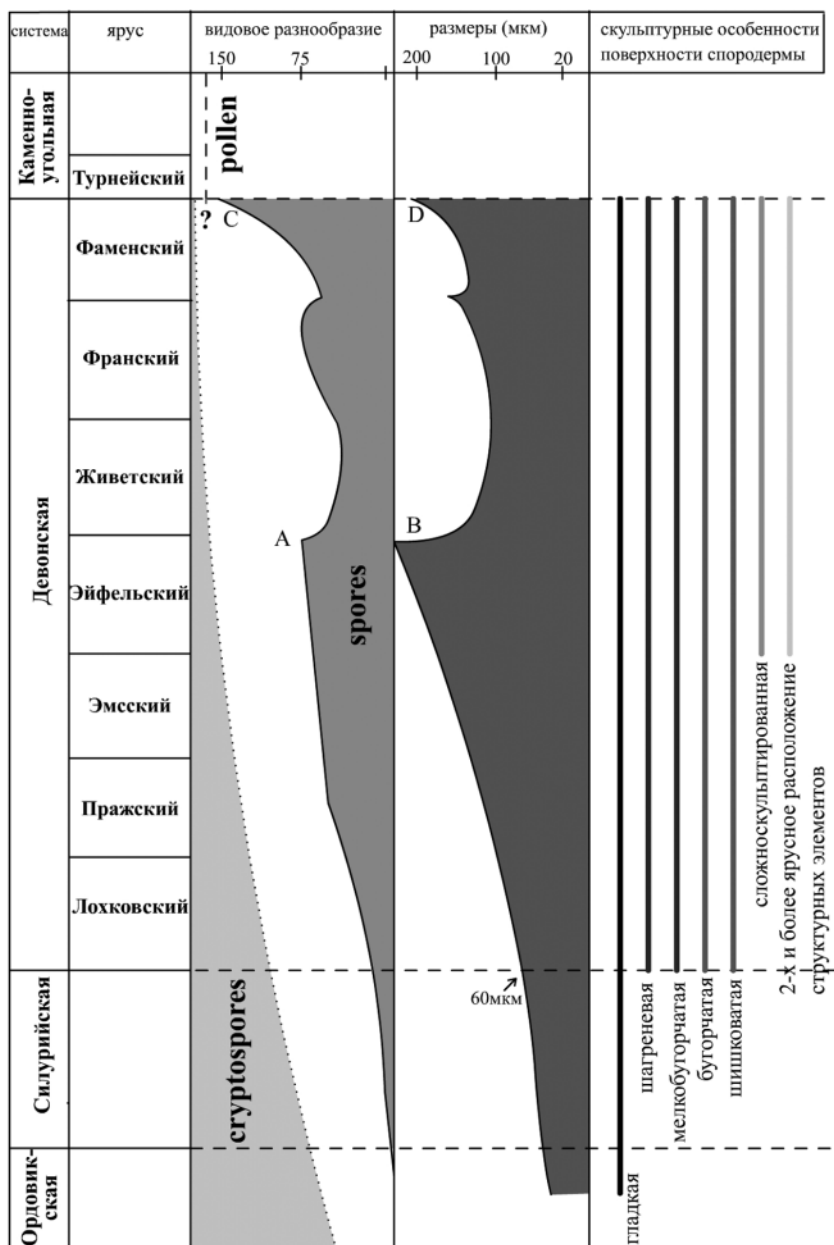


Рис. 4.1.2. Тренды в развитии спор ранних наземных растений

для формирования лесных почв. Лесные сообщества снизили поверхностный сток вод, а также изменили динамику накопления органического углерода, состава атмосферы и климата. Возникновение в позднем девоне лесных ландшафтов явилось важным планетарным событием.

Переход к образованию семенных растений (семенных папоротников) приходится на конец позднего девона — начало карбона (Chaloner, 1967; Gensel, Andrews, 1984). Тетрада мегаспор, описанная В. Чалонером и Д. Петтитом (Chaloner, Pettitt, 1964) как *Cystosporites devonicus*, уже имела все атрибуты, характерные для семени (мегаспорангий производил одну тетраду, причем одна мегаспора развивалась больше других; весь мегаспорангий был окружен интегументом, в котором сохранялась одна мегаспора).

Как известно, из растительных фоссилий в ископаемом состоянии наилучшим образом сохраняются споры, благодаря их устойчивой спорополлениновой оболочке. Палеозойские отложения очень часто содержат более разнообразные споры, чем мегафоссилии этого же стратиграфического интервала (Chaloner, 1967; McGregor, 1979; Richardson, Bonamo, 1993; Richardson, Ioannides, 1973). Поэтому значительные коррективы в развитие взглядов на закономерности эволюции флоры вносят данные палинологического анализа (Тельнова, 1994; Тельнова, Мейер-Меликян, 2002). Изменения морфологии и размеров спор в геологическом разрезе отражают эволюцию растений и поэтому четко фиксируют смену флористических сообществ в истории Земли.

Однако для первых наземных сосудистых растений, как показал ретроспективный анализ спор *in situ*, характерны сходные морфологические типы (Тельнова, 2005). С явлением гомеоморфии связана одна из основных объективных проблем в систематике и в филогенетических реконструкциях конкретных групп дисперсных мiosпор.

В палеонтологической литературе до сих пор нет однозначного толкования понятия “гомеоморфия” (Афанасьева, 1977, 1978; Амитров, 1978; Анистратенко, 1998). Поэтому автором принято определение термина, предложенное В. В. Анистратенко (1998, с. 121): «Гомеоморфия — результат конвергентного или параллельного развития или усиления внешнего сходства (облика) у представителей необязательно родственных таксонов”.

Это определение наиболее приемлемо при изучении как спор *in situ*, так и дисперсных, продуценты которых чаще всего неизвестны. В такой формулировке определение гомеоморфии позволяет четко отделить внешнее сходство от процессов, приведших к его формированию. Подчеркивая необязательность родства, оно охватывает как процессы конвергенции, так и параллелизма.

Гомеоморфия наиболее ярко выражена у спор самых ранних наземных растений (рис. 4.1.3).

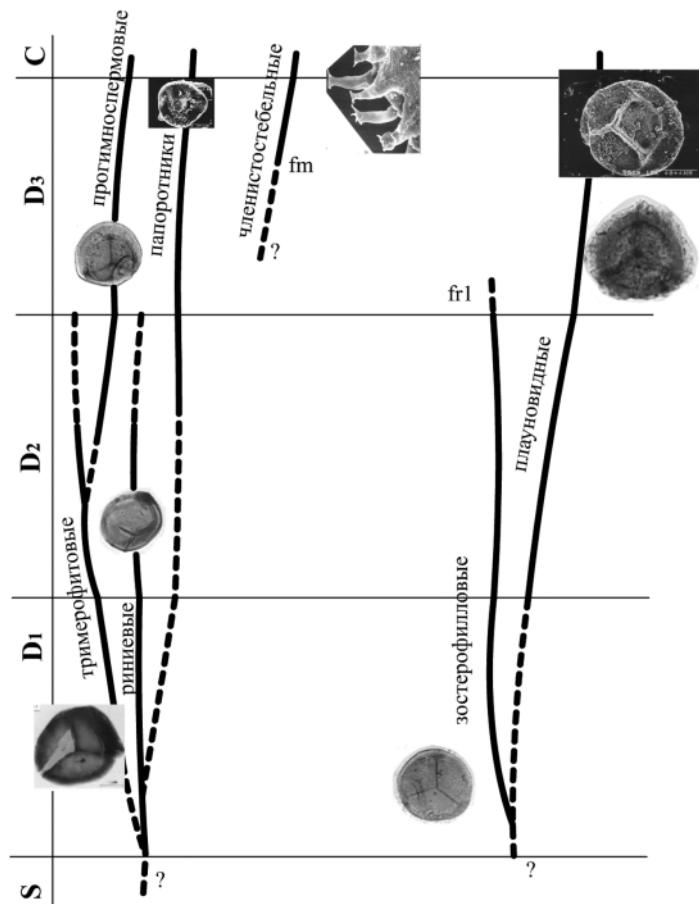


Рис. 4.1.3. Основные морфологические типы спор девонских растений.

Все формы сфотографированы с увеличением — $\times 400$, кроме фрагмента поверхности спородермы членистостебельных — $\times 600$

Фитокомплексы ордовика представлены в основном криптоспорами. Наиболее древние достоверные фрагменты (споросодержащие фоссилии, аналогичные спорангиям) наземной флоры описаны из среднеордовикских отложений. Они содержат мелкие (18–50 мкм в диаметре), гладкие споры (Wellman, Osterloff, Mohiuddin, 2003). Из отложений позднего ордовика известны трилетные споры типа *Ambitisporites*. Это относительно мелкие (30–50 мкм) споры, с гладкой поверхностью спородермы (Stratigraphic Palynology..., 2000).

Для силурийского времени характерно уменьшение числа криптоспор, увеличение разнообразия спор и увеличение размеров некоторых из них до 50–60 мкм. Более заметные изменения наземной флоры приходится на ранний девон.

В раннем девоне появляются почти одновременно две основные эволюционные линии высших растений — риниевые и зостерофилловые (рис. 4.1.3). Первые предположительно были предками папоротников и прогимноспермовых, вторые — плауновидных (Gensel, Andrews, 1984; Gensel, Strother, Knoll, 1993). Риниевые и зостерофилловые имели сходные споры. Споры риниевых мелкие (22—70 мкм в диаметре), трилетные, гладкие или с мелкой скульптурой, часто с курватурой. Несколько крупнее (30—77 мкм) споры зостерофилловые. Они также трилетные, гладкие или с мелкой скульптурой, некоторые из них имеют курватуру. У третьей филогенетической группы раннедевонских растений — тримерофитовых — споры относительно крупные (40—120 мкм), без зоны, гладкие или с мелкими шипами, имели так же, как и риниевые, курватуру, что может указывать на сходные эволюционные пути.

Как видно из вышеприведенного обзора, в различных филогенетических линиях раннепалеозойских растений развивались споры со сходными морфологическими признаками и их можно отнести к одним и тем же родам дисперсных спор (*Calamospora*, *Retusotriletes*, *Apiculiretusispora*, *Ambitisporites*, *Granulatisporites*, *Cyclogranisporites*). Такое сходство не исключает случаи объединения под одним видовым названием двух и более видов, принадлежащих к разным родам, семействам и более крупным таксономическим иерархиям.

Сходные морфологические признаки спор раннепалеозойских растений были обнаружены с помощью световой микроскопии. Поэтому особый интерес представляет изучение спор в сканирующем (СЭМ) и трансмиссионном электронных микроскопах (ТЭМ).

У небольшой группы силурийско-раннедевонских растений споры изучены в сканирующем электронном микроскопе. Установлено, что скульптурные элементы спородермы однообразны и имеют одноярусное расположение. Полученные данные в СЭМ могут служить только в качестве дополнительной характеристики видового статуса спор.

Важным таксономическим признаком у спор высших растений является ультраструктура спородермы. Она изучена у самых древних (среднеордовикских) спор наземной флоры, предположительно моховидных. Их спородерма представлена одним гомогенным слоем (Wellman, Osterloff, Mohiuddin, 2003). Описано ультратонкое строение спородермы у силурийско-раннедевонского риниевого растения — *Cooksonia pertoni* (Rogerson, Edwards, Davies et al., 1993). Спородерма в основном гомогенная, только во внешней ее части на-

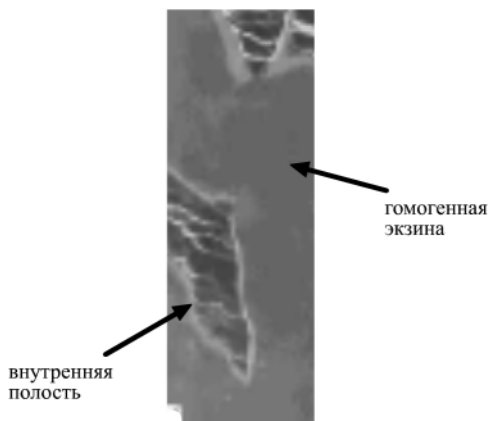


Рис. 4.1.4. Ультратонкое строение спородермы силурийского растения *Cooksonia pertoni* Lang (Rogerson, Edwards, Davies et al., 1993).

Увеличение фрагмента спородермы — $\times 8000$

слоистая, с внешней губчатой структурой. Оба типа спор были функциональными, и строение спородермы крупных спор проявляет большое сходство с мегаспорами древних плауновидных (Taylor, Brauer, 1983). Сходное с *Barinophyton* ультратонкое строение имеют споры родственного растения *Protobarinophyton pennsylvanicum* (Cichan, Taylor, Brauer, 1984). Гомогенная экзина установлена и у тримерофитового растения *Psilophyton forbesii* (Gensel, White, 1983).

Таким образом, споры разных филогенетических линий раннепалеозойских растений имели сходную, гомогенную спородерму. Сходство не только морфологии, но и внутреннего строения позволяет считать, что основной причиной широко развитой гомеоморфии у спор первых наземных растений является близкий эволюционный уровень их развития. Поскольку эти растения были еще очень примитивными (отсутствовала настоящая корневая система, а некоторые фазы развития организма проходили только в воде), они занимали сходные экологические ниши (связанные с водными бассейнами), произрастали в сходных климатических условиях. В конце раннего девона ассоциации растений, достигнув стадии зрелого биотического сообщества, полностью заполнили эти ниши. Некоторые виды, вытесняемые предельно усилившейся межвидовой конкуренцией, начали продвигаться в глубь континентов. В этом движении они освобождаются от негативных биотических факторов (конкуренции, заболеваний и др.), чем создаются условия, благоприятные для их расцвета и распространения. Вначале происходит адаптация к но-

блюдаются лакуны (рис. 4.1.4). В их распределении отсутствует определенная закономерность. Гомогенная экзина описана и у сосудистых растений, объединяемых в семейство *Barinophytaceae*, которое вместе с *Barrandeinaceae* включено в порядок *Barinophytales incertae sedis*. Каждый спорангий *Barinophyton citrulliforme* содержит несколько тысяч маленьких спор и несколько больших спор (Brauer, 1981). Установлено, что маленькие споры обладают гомогенной спородермой, тогда как у больших спор стенка оболочки двух-

вой физической среде, а затем уже — к биотическим факторам, болезням и вредителям, имеющимся в данной области.

На более поздней стадии, после того как произошла радиация, процесс проникновения в сообщество может повториться. Потомок вида, иммигрировавшего в новое сообщество, успешно заселяет первоначальную предковую территорию этой группы и образует там новые производные.

Некоторые виды, заселившие новые местообитания и не теснимые сильной межвидовой конкуренцией, оказались способными выдержать высокую селективную смертность и таким образом были вовлечены в быструю эволюцию. На рубеже раннего и среднего девона эти процессы отразились в резких изменениях облика растительных сообществ. В новых ландшафтах огромное большинство спор попадало в неподходящие для прорастания условия и гибло. Производство очень большого количества спор требовало накопления достаточного количества органического вещества, что привело к увеличению размеров спорофита и расширению его фотосинтезирующей поверхности. Увеличение размеров спорофита неизбежно сопровождается его дифференциацией. Это объясняется тем, что для нормального функционирования организма необходимо определенное соотношение между его поверхностью и объемом.

В отложениях этого возраста найдены фоссилии самого древнего прогимноспермового растения *Rellimia*, одного из характерных родов среднедевонской флоры, которая называлась гиениевой или протоптеридиевой по характерным родам *Huenia* и *Protopteridium* (= *Rellimia*). Появление этих родов отмечает новый этап в эволюции высших растений (Banks, 1980). Дифференциация условий произрастания, разнообразие экологических ниш вызвали бурный процесс видообразования.

Изменения во флористических сообществах контрастно отражают комплексы дисперсных спор. Аналитический обзор споровых ассоциаций в Тимано-Печорской провинции (Тельнова, 1994) выявил следующий эволюционный тренд по временному разрезе силур-девон: увеличение размеров изоспор, их численности и разнообразия в среднем девоне. Происходит усложнение скульптурных элементов поверхности спородермы. Уже в конце раннего девона споры разделились на два класса: микро- и мегаспоры. Эти данные предполагают развитие и установление гетероспории. Самая ранняя возможная гетероспория растений известна у макрофоссилий эмского возраста *Chaleuria cirrosa*. Это растение продуцировало большие споры типа дисперсных *Apiculiretusispora gaspiensis* и маленькие — *Comarozonotriletes sextantus*. Гетероспория у девонских растений появилась независимо в разных филогенетических линиях и по-разному проявилась в ультраструктуре спородермы (Тельнова, Мейер-Меликян, 2002).

Как выше было отмечено, для первых наземных растений характерен единый тип ультратонкого строения спородермы. Гомогенная экзина, являясь самой простой в структурном плане, характерна не только для силурийско-раннедевонских растений, подобная структура обнаружена и у мезозойских древовидных папоротников, а также у некоторых современных папоротников и покрытосеменных (Тельнова, Мейер-Меликян, 2002; Шуклина, Полевова, 2007). Древний тип спородермы может повторяться в исходной группе новой филогенетической линии и у высокоспециализированных растений на разных уровнях эволюции.

При этом нередко примитивные признаки сочетаются с весьма продвинутыми, что создает картину «мозаичной эволюции». Это явление распространено особенно среди так называемых переходных форм, стоящих на рубеже крупных таксонов. Однако формы не образуют переходов, а обнаруживают «мозаику» анцестральных признаков вышестоящего таксона (Воробьева, 2006). Изучение ультратонкого строения спородермы как признака, наиболее жестко коррелируемого с филогенетической принадлежностью таксона, у древних и современных растений показало следующее. Начиная с самых древних — первых наземных растений и до самых высокоорганизованных — современных покрытосеменных, в ультратонком строении спородермы, можно выделить небольшое число структур. В эволюции спородермы эти структуры повторяются в различных сочетаниях, образуя огромное разнообразие морфологических признаков экзины. Это указывает на адаптивный режим эволюции. Сегодня не представляется возможным найти в пределах хотя бы одной филогенетической группы непрерывную цепь эволюционных преобразований от предков к потомкам через серию переходных форм. Можно выделить только эволюционные тренды:

Первый, проявляющийся в тенденции витализации слоев спородермы (локальные уменьшения толщины экзины, разрыхление слоев, образование полостей, воздушных мешков и т. д.);

Второй установлен в морфологии поверхности спородермы — формирование в процессе эволюции многоярусного расположения различных по форме и размерам скульптурных элементов. В эволюционно продвинутых группах растений скульптура, состоящая из сходных по строению и размерам элементов, становится признаком высокой специализации.

Таким образом, повторяемость признаков как внешней морфологии спор, так и ультраструктуры спородермы, в разных таксонах и на разных эволюционных уровнях связано с мозаичностью генома эукариот. Изменения морфологии и ультраструктуры спор во временном разрезе является отражением динамики коэволюции абиотических и биотических событий.

ВЫВОДЫ

1. Для силурийско-раннедевонских спор характерна гомеоморфия, причиной которой является близкий эволюционный уровень развития их продуцентов. В данном случае абиотические факторы играют подчиненную роль.

2. Прослеживается последовательность действия факторов. На первых этапах освоения растениями суши определяющими были абиотические, прежде всего климат. Изменения флоры на рубеже раннего-среднего девона было обусловлено биотическими факторами. Реализовав потенциал изменчивости и структуры популяций, виды начали проникать за пределы первичных сообществ. Их адаптации к физическим средам, отклоняющимся от местообитаний предков, явились “спусковым механизмом” быстрой эволюции.

3. Эволюция рассматривается как необратимое, прогрессивное развитие органического мира, которое детерминировано, прежде всего, внутренними факторами, обуславливающих прохождение конкретных стадий в определенной последовательности. Регрессивные стадии — это крайнее проявление влияния абиотических факторов на популяцию.

4.2. СОБЫТИЙНЫЕ ФАКТОРЫ В ЭВОЛЮЦИИ МОРСКОЙ БИОТЫ ПАЛЕОЗОЯ

Сведения о том, что длительные периоды медленной эволюции протекающих на Земле процессов чередуются с относительно кратковременными, но существенными изменениями в биосфере, хорошо известны с начала оформления геологии как науки. Однако биологическая интерпретация этих явлений за двести с лишним лет менялась неоднократно. В додарвиновский период резкие изменения в биосфере Ж. Кювье рассматривал как катастрофы. Теория Дарвина качнула маятник интерпретации событийных явлений эволюции в обратную сторону, а конкретные проявления кратковременных масштабных изменений в биосфере стали объяснять неполнотой геологической летописи.

Причинами биотических событий, влияющих на состояние биосферы, являются геологические процессы, которые сами могут быть связаны с первоначальными абиотическими событиями или глубокими изменениями среды. Факторы, играющие роль «спусковых крючков» событий, в большинстве случаев являются результатом сложных цепей процессов, реакций и взаимодействий (рис. 4.2.1). Примерами влияния абиотических факторов на изменения

в составе биоты являются такие события вымирания, как *pacificus* на границе ордовика и силура, Кельвассер на границе франа и фамена в девоне, Хангенберг на границе девона и карбона и т.д. Во многих, если не в большинстве, случаях за событиями вымирания следовали события радиации. Последняя отчетливо выражена среди граптолитов после события O/S, среди млекопитающих после вымирания динозавров на рубеже Mz/C.

В течение последней четверти века выяснение возможных причин кризисов и катастроф в биотической составляющей биосферы стало более конкретным в результате формирования новой парадигмы геологии на базе широкого признания, дальнейшего развития и углубления теории тектоники литосферных плит, а также данных о крупномасштабной цикличности в тектонической истории Земли и ее причинах. Среди множества работ последних десятилетий, касающихся проблем событийности в эволюции организмов и биосферы в целом, выделяются исследования А. В. Каныгина (1996, 2004), В. А. Красиловой (1985, 2001), А. Г. Пономаренко (1984, 1993) и др. Первый из них, в частности, рассмотрел ордовикский феномен взрывной радиации органического мира, характеризующийся сочетанием крупномасштабных биотических и геологических событий (Каныгин, 1996, 2001, 2004а, б). По его мнению, именно в ордовике берет начало кардинальная перестройка морских экосистем и активное освоение ими всех экологических ниш и формирование пелагиали как активной зоны жизни в течение всей последующей геологической истории Земли. В этот период был дан старт важнейшему этапу в пространственной экспансии жизни на Земле, приведшему к формированию современной биосферы. Развитие биологической составляющей биосферы во время крупнейших в фанерозое кризисных событий



Рис. 4.2.1. Диаграмма взаимодействий различных факторов в ходе геологических процессов (по О. Валлизеру, 1984)

на рубежах пермь/триас и мел/палеоген рассмотрел В. А. Красилов (2001). Речь идет о длительных глубинных земных и внешних космических явлениях и процессах, итогом которых и были два вышеупомянутых скачка в биоразнообразии. В качестве факторов, приведших к рубежным пермо–триасовому и мел–палеогеновому кризисам, В. А. Красилов рассматривает геомагнитное поле, морские регрессии, магматизм, иридиевые и изотопные аномалии, а также климатические изменения. В итоге он пришел к выводу, что причиной существенного изменения биот на рассматриваемых рубежах являлось нарушение сукцессионных процессов, вызванных дестабилизирующим воздействием всех перечисленных выше факторов.

Таким образом, эволюция органического мира и биосферы в целом предстает как непрерывная цепь чередующихся биотических и абиотических событий (рис. 4.2.2), определяющих непрерывно-прерывистый характер эволюционных изменений. Постоянный характер носит только необратимость этих процессов.

Наиболее ранним из исследованных в данной работе этапов в развитии биоты палеозоя является среднеордовикский. А. В. Каньгин (1996, 2004а, 2004б), детально изучив ордовикский феномен взрывной радиации органического мира, пришел к мнению о ключевом значении изученных событийных явлений для типизации глобальных рубежей в эволюции биоты и биосферы в целом (рис. 4.2.3). Особенно примечательны в этом отношении уровни среднего и позднего ордовика. Первый из них характеризуется появлением целого ряда важных групп фауны, получивших в дальнейшем широкое распространение в палеозое, а некоторые на протяжении всего фанерозоя. Прежде всего это представители целентерат — строматопораты, табуляты и ругозы, затем брюхоногие моллюски, из иглокожих — морские лилии, а также животные неизвестного ранее типа Вгуозоа (мшанки). На территории Тимано-Североуральского региона условия, близкие к нормально-морским, существовали только на востоке, причем в отдельные моменты в бассейн поступало большое количество терригенного материала. В значительной мере этим объясняется относительная бедность на территории региона биоты в эту эпоху. Тем не менее разрезы среднего ордовика содержат остатки строматопорат, табулят, мшанок, брахиопод, гастропод, криноидей, остракод, трилобитов, конодонтов, граптолитов, позволяющие расчленять отдел на ярусы (Ордовик..., 1990).

Поздний ордовик характеризуется одной из наиболее крупных, если не крупнейшей в фанерозое вспышкой биоразнообразия большинства бентосных организмов — фильтраторов: целентерат, мшанок и брахиопод. Менее интенсивно дивергенция происходила в сообществах пелагических организмов: наутилоидей, граптолитов и конодонтов. Существенный скачок в повышении разнообразия биоты отмечается и в позднеордовикском

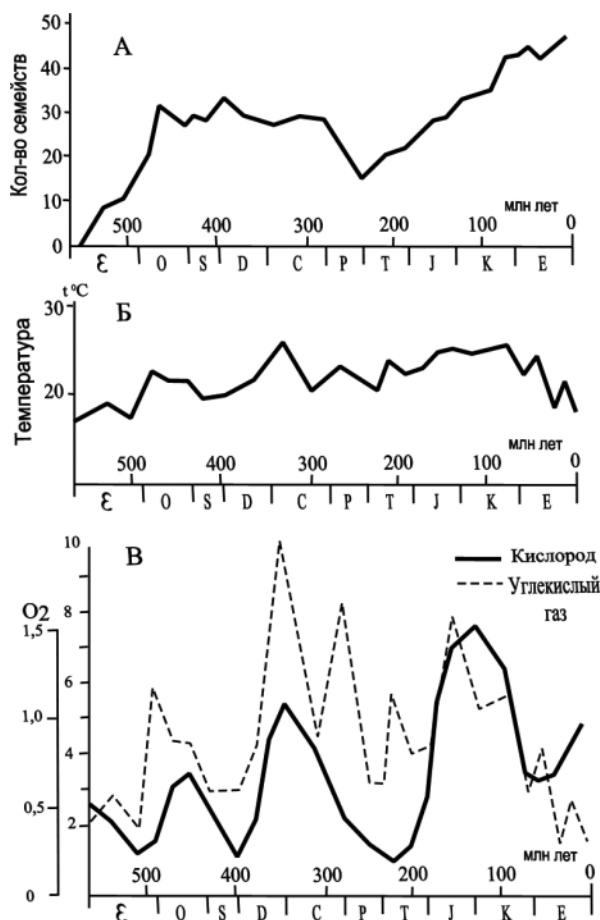


Рис. 4.2.2. Соотношение динамики биоразнообразия (А), теплового режима (Б) и относительных масс (по сравнению с современными) углекислого газа и кислорода (В) (по М. И. Будыко и др., 1985)

морском бассейне востока региона. В первую очередь это касается целен-терат, мшанок, брахиопод и криноидей. Разнообразие ряда других групп организмов — гастропод, трилобитов, наутилоидей и граптолитов суще-ственно не изменилось.

Остракоды в разрезе палеозоя севера Урала появляются, по данным Зенко-вой Г. Г. (Ордовик..., 1991), в карбонатных отложениях среднего и позднего ордовика. Комплексы немногочисленные, в основном эндемичные, и пред-ставлены отрядом *Hollinicipida* и *Leperditellocopida*.

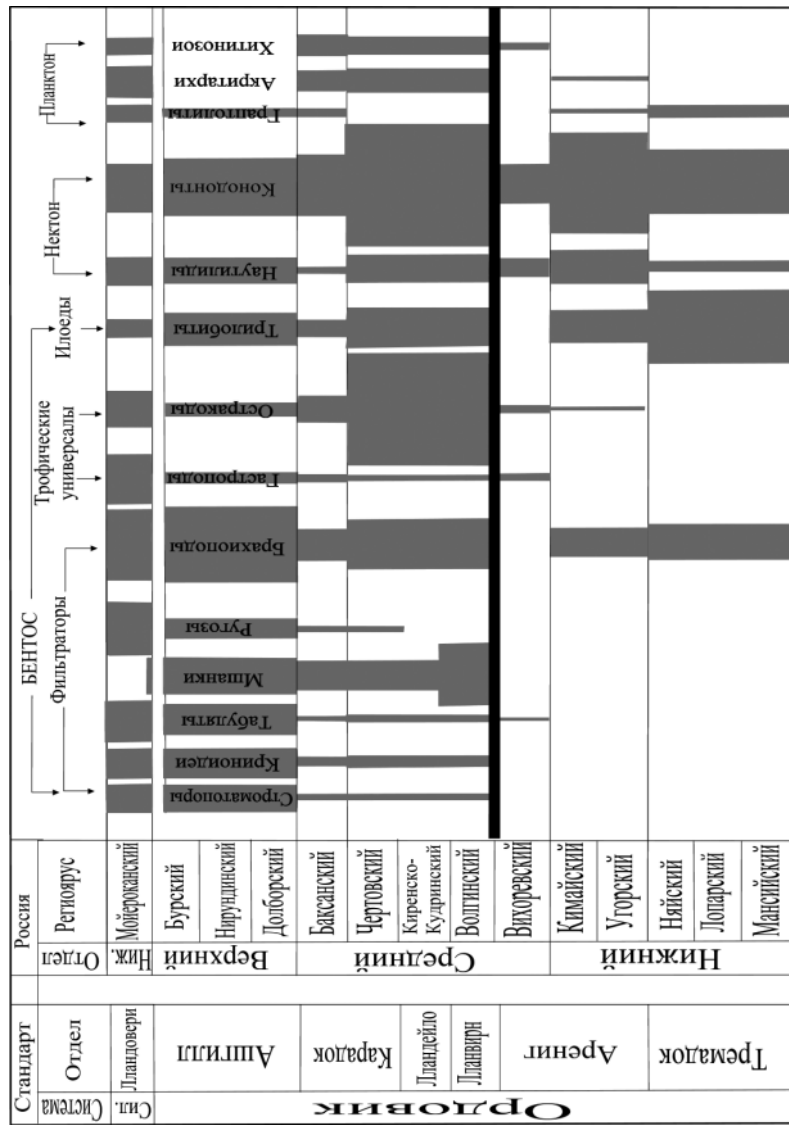


Рис. 4.2.3. Эволюция биоразнообразия основных экологических гильдий в эпиконтинентальном бассейне ордовика на Сибирской платформе (по А. В. Каныгин, 2004)

Следующий этап в развитии ордовикской биоты обозначен массовым вымиранием организмов в позднем ашгилле (событие *pacificus*). Достоверно установлено, что на рубеже граптолитовых зон *pacificus/extraordinatus*, совпадающем с подошвой хирнанта, произошло гляцио-эвстатическое событие и резкое понижение уровня моря (Корень, 2000, 2001). Резкое похолодание привело к нарушению биогеографической зональности шельфовых сообществ и, как результат, к одному из самых крупных в фанерозое массовых вымираний фаун. Среди граптолитов, имевших в ордовике разнообразные типы проксимального развития колоний, после события вымирания сохранился лишь один, наиболее консервативный тип их проксимальной структуры (Корень, 2001).

На западном склоне Урала и в Предуральском краево́м прогибе, являющемся восточной окраиной Тимано-Североуральского сегмента, нижняя часть яптикшорской свиты, венчающей ордовик, включает богатый комплекс бентосной фауны — строматопорат, гелиолитоидей, табулят, ругоз, брахиопод, реже встречаются конодонты (Безносова, Мянник, 2002). В верхней части свиты, отвечающей хирнанту, разнообразие фаунистических остатков резко сокращается, из всех групп остаются только строматопораты и табуляты, представленные крупными колониями. Исчезают здесь и важные для диагностики верхнего ордовика пентамериды *Holorhynchus* и *Proconchidium*. В верхах яптикшорской свиты наблюдается исчезновение практически всех упомянутых выше организмов, встречаются лишь единичные колонии строматопорат.

Т. Н. Корень (2000) считает, что кризисные последствия позднеашгильского оледенения исчезли уже в конце хирнанта, и с этого времени начался новый, позднеордовикско–раннесилурийский, этап в развитии фаун (события *persculptus* и *acuminatus*). В конце хирнанта, в ходе начавшейся трансгрессии, освободившееся экологическое пространство начало осваиваться немногочисленными сохранившимися таксонами бентосной фауны. В то же время среди граптолитов, по Т. Н. Корень (2000), в ходе посткризисной радиации видовое разнообразие диплограптид увеличилось от трех- четырех таксонов до 38 к концу зоны *acuminatus*.

Необходимо также отметить формирование в позднем ордовике первых мелких наземных растений, подобных мхам.

На западном склоне севера Урала посткризисные процессы шли, судя по палеонтологической характеристике пограничных отложений ордовика и силура, менее интенсивно. Непосредственно выше границы систем здесь выявлены только четыре формы конодонтов преимущественно лlandoверийского возраста, а немного выше — табуляты рода *Mesofavosites*, *Paleofavosites*, а также брахиоподы *Pentameridae* gen. et sp. indet. (Безносова, Мянник, 2002;

Безносова и др., 2004). Несколько позже появились табуляты родов *Favosites* и *Multisolenia*, сохранились ордовикские *Catenipora* и *Halysites*, известные ранее гелиолитиды *Propora* и новые *Stelliporrella*. Среди ругоз продолжили существование представители рода *Palaeophyllum*.

Менее значительным, но достаточно заметным этапом в развитии лландоверийской биоты явился аэрон, отвечающий позднеололашорскому времени. Существенное обмеление морского бассейна привело к резкому сокращению биоразнообразия прежде всего табулят и брахиопод. Рассматриваемый рубеж не смогли преодолеть представители родов *Stelliporella*, *Virgiana*, *Coolina*, *Zigospiraella*, *Pentamerus*, *Borealis*.

Восстановление биоразнообразия в конце лландовери (в маршрутинское время) произошло в результате очередной трансгрессии за счет широкого расселения ряда космополитных видов табулят родов *Multisolenia*, *Favosites*, *Sapporipora* и др. В биоценозах брахиопод на смену пентамеридам пришли строфомениды, атиридины, но в целом численность таксонов брахиопод сократилась.

Повышение уровня моря в венлоке, во второй половине устьдурнаюского времени, способствовало появлению новых экологических ниш и, соответственно, новых таксонов табулят — *Mesosolenia* и *Parastriatopora*, первых в регионе синрингопорид и ряда новых видов рода *Favosites*. Среди ругоз наряду с древним *Cystiphyllum* довольно многочисленными были региональные неозндемики родов *Micula* и *Miculiella*. Новые ниши активно осваивали также сообщества брахиопод впервые появившихся на территории региона в венлоке родов *Spirinella*, *Atrypoidea*, *Hyattidina*.

Специалисты по граптолитам выявили в позднем венлоке событие *lundgreni* — внезапное массовое вымирание данной группы организмов (Корень, 2000). В течение короткого времени вымерли большинство таксонов монограптит, циртограптит и плектограптит. Произошло критическое падение таксономического и морфологического разнообразия всех раннесилурийских линий развития граптолитов. Достоверные причины вымирания установить не удалось. Одной из возможных причин Т. Н. Корень (2000) рассматривает нарушение кислородного режима придонных вод вследствие поздневенлокской регрессии.

В лудловском веке активное влияние на дифференциацию экологических ниш оказало формирование вдоль восточной окраины Печорской плиты рифовых построек. С рассматриваемым веком связано также начало более крупного, позднесилурийского этапа в развитии бентосных групп фауны. Среди табулят в лудлове отмечается исчезновение широко распространенных в раннем силуре четырех родов фавозитид, на смену которым пришли *Squameofavosites* и *Riphaeolites*, а также *Coenites*, *Striatopora*, *Laceripora*, *Theco-*

stegites, *Thecia*. Представители последних двух родов, а также продолжавших существовать *Heliolites* и *Propora*, участвовали в формировании рифовых построек на востоке региона (рис. 4.2.4). Среди брахиопод на большей части территории плиты рубеж венлок/лудлов характеризуется появлением и широким распространением ряда эндемичных видов родов *Greenfieldia*, *Lena-toechia* и *Didymothyris*. В рифовых постройках основу брахиоподовых сообществ составляли представители появившихся в лудлове родов *Conchidium*, *Vagranella* и *Brooksina*.

Начало пржидольского века характеризуется обширными связями Североуральского морского бассейна с акваториями соседних регионов, что способствовало активной миграции фаун. В связи с этим в белушьянское время как среди целентерат, так и среди брахиопод преобладали общие виды. Среди табулят это представители родов, существовавших и ранее: *Favosites*, *Squameofavosites*, *Syringopora*, *Thecostegites*, *Thamnopora*, *Parastriatopora*, *Syringopora*, а среди ругоз — роды *Cystiphyllum*, *Nipponophyllum*, *Spongophylloides*. Основные сообщества брахиопод в это время формировались видами транзитных родов *Atrypoides*, *Morhynorhynchus*, *Howellella*. При этом следует отметить, что в большинстве биотопов превалировали брахиоподы (рис. 4.2.5).

Ситуация в биотопах существенно изменилась в начале карповского времени. Доминирующая роль в них при практически том же таксономическом составе фаун перешла к целентератам, а брахиоподы стали играть подчиненную роль. В самом конце пржидола в результате регрессии в большинстве биотопов макрофауна сменилась остракодовыми ассоциациями. При этом большинство силурийских видов целентерат и брахиопод вымерли. Непосредственно вблизи границы силура и девона остатки ни одной из групп макрофауны не выявлены. Среди остракод в силуре достигает расцвета отряд *Leperditicopida*, появляются сразу несколько отрядов: *Beurichicopida*, *Metacopida*. Частично обновляется состав отряда *Hollinocopida*. В верхнесилурийских отложениях выявлены наиболее древние в регионе остатки рыб, представленные чешуями акантод *Nostolepis*, *Poracanthodes* и *Gomphonchus*, палеониска *Andreolepis* и возможных хрящевых (Валюквичюс и др, 1983; Marss, 2001).

Большая часть раннего девона (лохков–ранний эмс) на территории Тимано-Североуральского сегмента характеризовалась регрессивной направленностью осадконакопления, что, естественно, отразилось и на этапности развития морской биоты и уровне ее разнообразия. В разрезах лохковского яруса на западном склоне севера Урала среди целентерат почти целиком исчезли строматопораты, относительно большими скоплениями транзитных родов *Squameofavosites*, *Parastriapora*, *Thamnopora*, *Striatopora* и вновь появив-

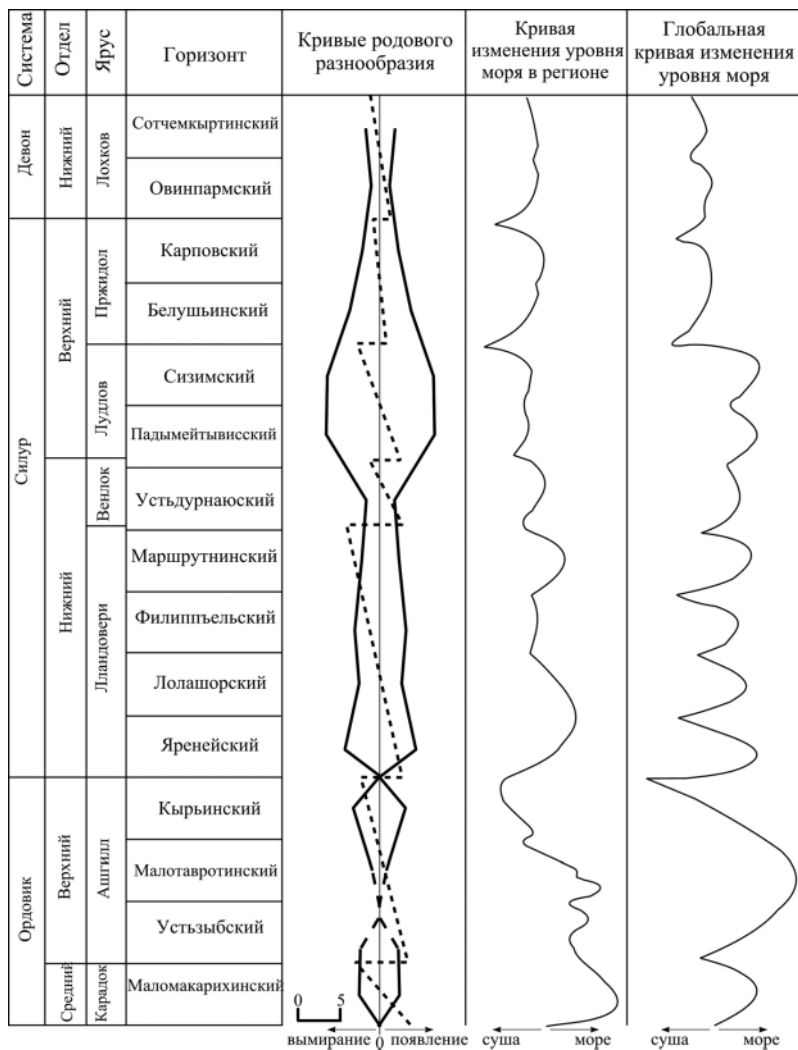


Рис. 4.2.4. Изменение родового разнообразия табулят в ордовике и силуре в Тимано-Североуральском регионе.

Кривые родового разнообразия: темная линия — общее родовое разнообразие; пунктирная линия — количество родов вымерших и появившихся на границах ярусов. Глобальные кривые относительного уровня моря приведены по Ch. Ross and J. R. P. Ross, 1987 и O. Walliser, 1996; кривые изменения относительного уровня моря в регионе: ордовик и нижний девон по В. А Жемчугова и др., 2001; силур по А. Antoshkina et al., 2000; верхний девон — нижний карбон по Н. В. Беляева и др., 1999

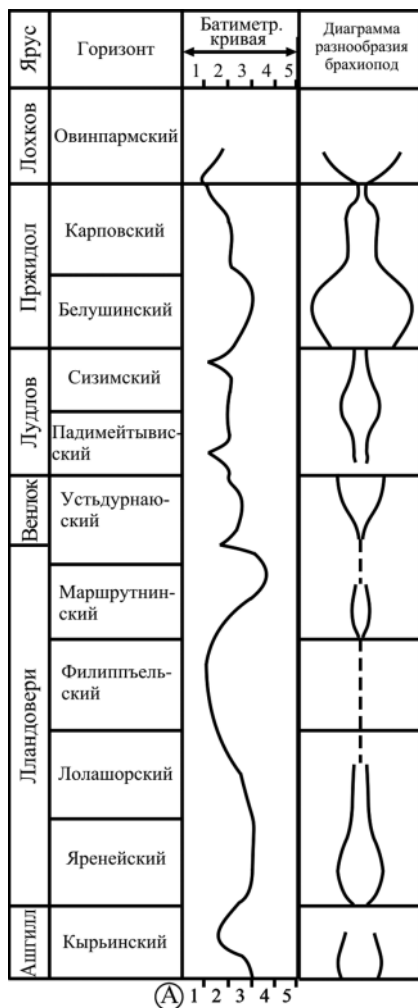


Рис. 4.2.5. Основные рубежи развития силурийских брахиопод в Тимано-Североуральском бассейне (А — бентосные комплексы по А. Буко, 1979)

выше родов, которая, по-видимому, приближалась к нулевой отметке в период максимума раннедевонской регрессии в конце прагиена — начале эмса. Из остракод в раннем девоне продолжают свое развитие *Leperditicopida*, *Beurichicopida* и представители других отрядов (Абушик, Шамсутдинова, 2000).

шихся родов *Tiverina* и *Pachyfavosites* представлены табуляты (рис. 4.2.6). Среди ругоз рубеж силур/девон смогли преодолеть представители одиночных и псевдоколониальных ругоз *Entelophyllum*, *Pseudamplexus*, *Tryplasma* и *Cystiphyllum*. Новые таксоны — *Spongophyllum*, *Neomphyma*, появились в рифовых и относительно глубоководных биотопах. Существенно обновилось сообщество брахиопод. Только два рода из девяти — *Lenatoechia* и *Howellella* известны были и в силуре. Резко возросло в начале раннего девона разнообразие ихтиофауны. На лохков приходится расцвет акантод. Здесь установлено 8 их родов, представляющих отряд климатид.

Начавшаяся в позднем лохкове продолжительная раннедевонская регрессия привела к формированию в прагиене в Приуралье и на западе Елецкой фациальной зоны обширных лагун, где практически отсутствовала нормально-морская фауна. Биотопы рассматриваемых групп бентосных организмов частично сохранились только в рифовых постройках, где табуляты представлены редкими *Favosites*, а ругозы и брахиоподы — неизвестными ранее *Astrictophyllum*, *Acanthophyllum*, *Symphyphyllum*, *Lyriellasma*, *Sieberella*, *Losvia*, *Karpinskia*. Отмечается очень низкая численность особей всех указанных

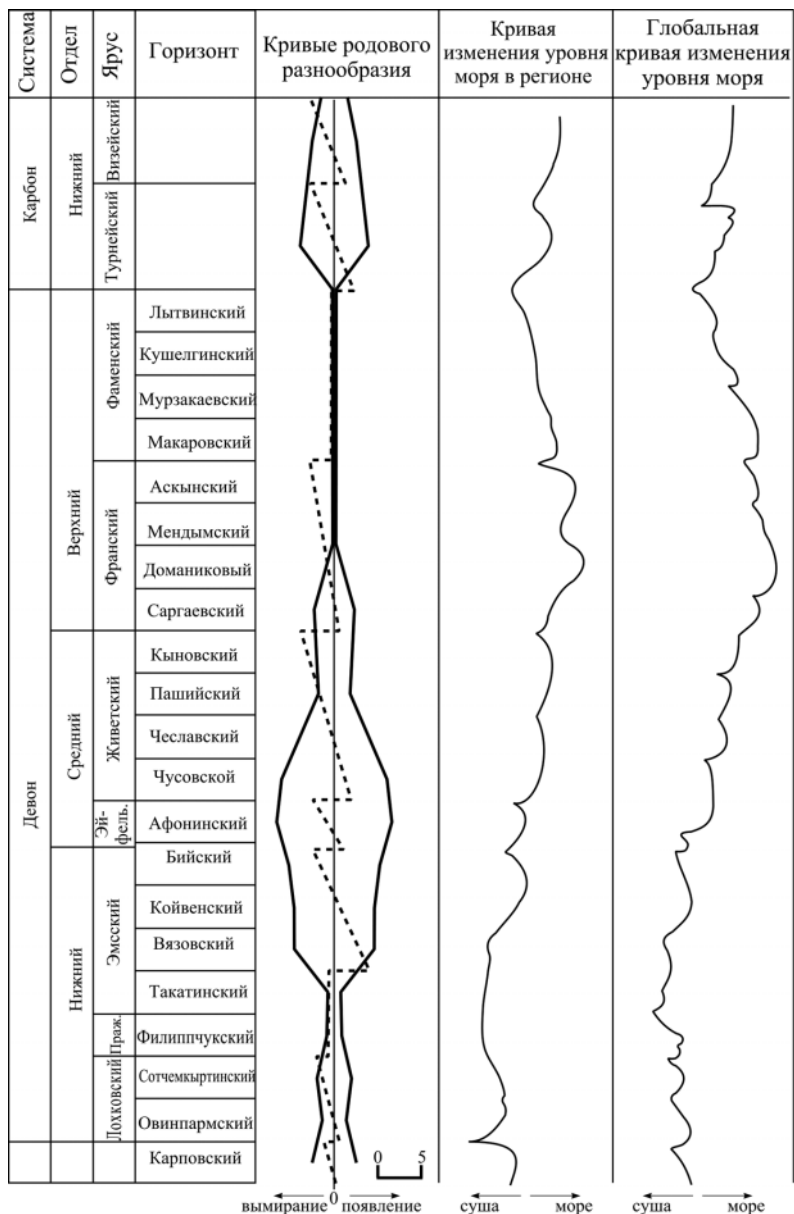


Рис. 4.2.6. Изменение родового разнообразия табулат в девоне и в раннем карбоне в Тимано-Североуральском регионе. Пояснения см. рис. 4.2.4

На рубеже лохков / прагиен произошло резкое сокращение сообществ акантод. Исчезает большинство позднесилурийско-лохковских родов. Среди позвоночных появились первые настоящие хищники — артродиры и кистеперые рыбы.

После кризиса на рубеже прагиен/эмс и начала слабой трансгрессии в раннем эмсе произошел значительный качественный и количественный скачок в развитии биоты. Биотопы бентосных групп организмов, как и раньше, были приурочены к рифовым постройкам и сопряженным с ними относительно глубоководным предрифовым образованиям. В меньшей мере скачок коснулся строматопорат и табулят, представленных в этих нишах преимущественно транзитными родами: *Favosites*, *Rhiphaeolites*, *Pachyfavosites*, *Oculipora*, *Thamnopora*, а также двумя новыми — *Alveolites* и *Caliapora*. Более масштабным был скачок в развитии ругоз: общее число их родов в раннем эмсе составило 16, из которых 9 появились на этом уровне впервые (рис. 4.2.7). Тем не менее первенство по общему количеству родов (28), числу вновь появившихся родов (18) и уровню биоразнообразия принадлежит брахиоподам, прежде всего рифовым биотопам.

Очередной кризис в развитии морской биоты и перестройка её сообществ связаны с крупнейшей в раннедевонской истории Тимано-Североуральского сегмента позднеэмской трансгрессией. Последняя достигла Южного Тимана и существенно расширила площади биотопов бентосных организмов. Вместе

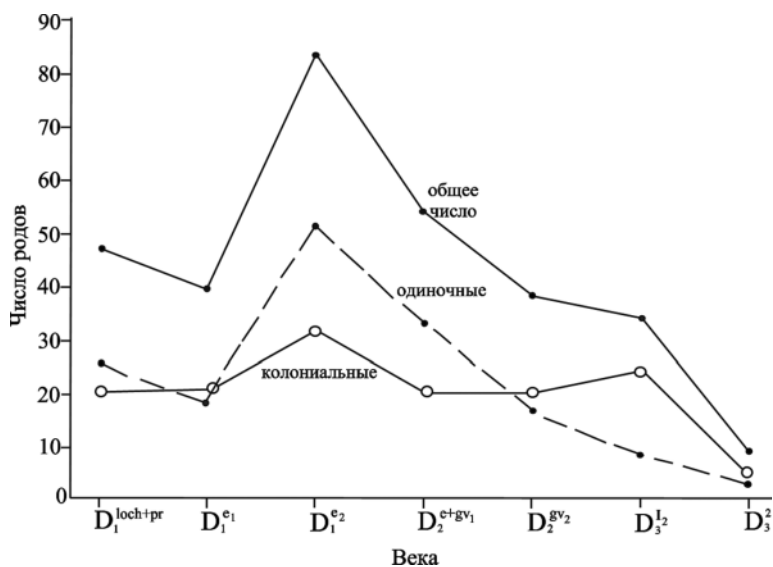


Рис. 4.2.7. Динамика разнообразия кораллов ругоз в девоне

с тем трансгрессия привела к гибели большинство рифовых построек и к ликвидации приуроченных к ним биотопов. В результате в позднем эмсе на всей территории Печорской плиты стали преобладать бентосные сообщества ровного дна. Табуляты были представлены в них 9 родами, шесть из которых являлись транзитными. Тем не менее степень их биоразнообразия оказалась довольно значительной за счет новых видов и трех новых родов — *Emmonsia*, *Striatopora* и *Gracilopora*. С этого момента начался рассвет альвеолитид, продолжавшийся до конца франского века. Среди ругоз в начале позднего эмса прекратили свое существование семь родов кораллов — рифоллюбов. Широкое распространение получили представители ругоз, приспособленных к обитанию на илистом дне мелкого эпиплатформенного бассейна. Фауна брахиопод обновилась более чем наполовину (10 новых родов из 18), причем часть из них, такие характерные роды, как *Zdimir* и *Megastrophia*, вымерли в конце позднего эмса. В позднем эмсе, а затем и в эйфеле разнообразие акантод в целом повысилось, однако не достигло того уровня, какой наблюдался в начале раннего девона. На фоне этой диверсификации, связанной с появлением новых форм диплакантид и акантодиформов, полностью исчезают климатииды и большинство ишнакантиформов.

Среднедевонская эпоха характеризовалась существенными колебаниями уровня моря и фациальной дифференциацией шельфа. В эйфельском веке на западном склоне севера Урала возникли участки, где шло накопление инфрадоманика — комплекса пород, близкого по характеру к типичному доманику, но более бедному в отношении содержания органики. В непосредственной близости от впадин с “инфрадомаником” существовали небольшие рифовые постройки и биогермы, в которых активную роль играли целентераты и брахиоподы. Таксономический состав табулят в эйфеле существенно обновился вследствие почти полного исчезновения фавозитид и широкого распространения альвеолитид и сирингопорид. Из ругоз в рассматриваемом веке продолжала существовать часть позднеэмских родов. Вместе с тем появились представители восьми новых родов, которые предпочитали селиться на твердом дне или в рифовых постройках восточной окраины плиты. Еще более значительным было обновление в эйфеле сообществ брахиопод: 10 новых родов из 23. Особо следует отметить первое появление на этом уровне двух родов теребратулид (*Chascothyris* и *Bornhardtina*), руководящих для эйфельского яруса (рис. 4.2.8).

В раннем живете существенное обновление фауны целентерат и брахиопод произошло в основном на видовом уровне. Новыми родами для этого интервала являются табуляты рода *Placocoenites*, среди ругоз — *Nadotia*, *Spasskiella* и *Centristela*, а среди брахиопод — *Stringocephalus*. Крупнейшая после раннедевонской регрессия моря привела к уничтожению на террито-

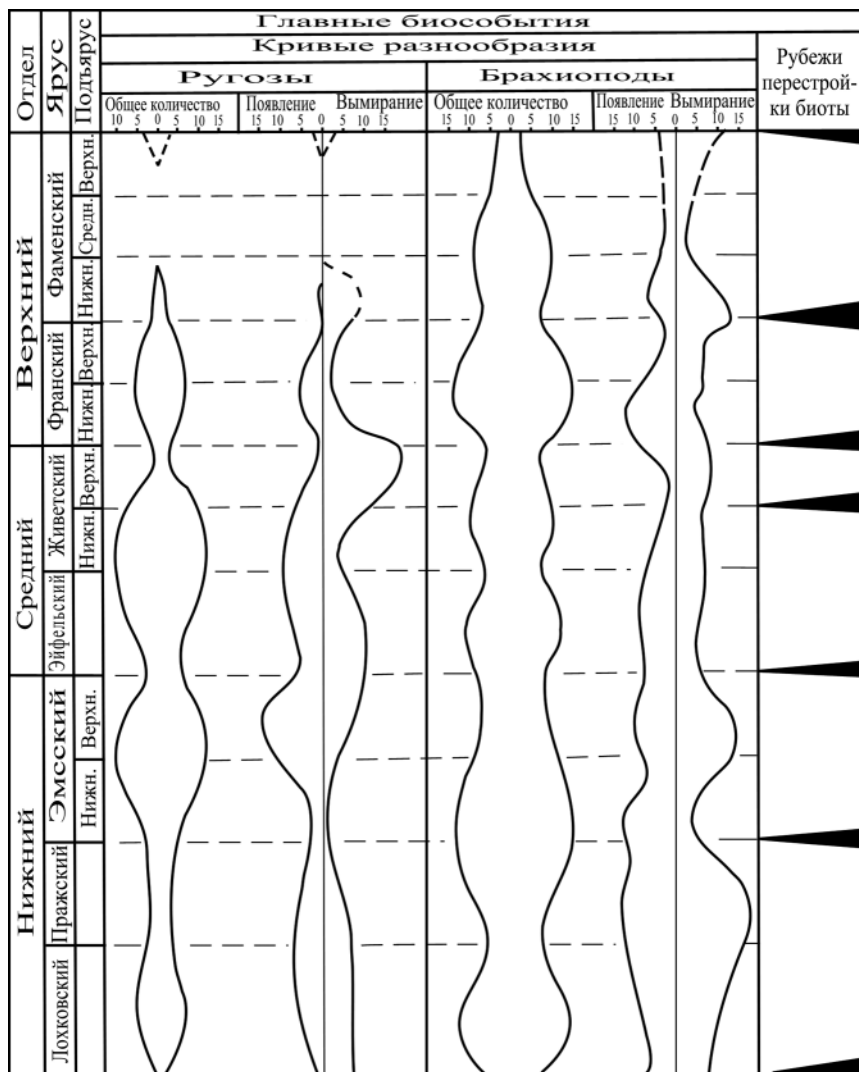


Рис. 4.2.8. Рубежи перестройки сообществ девонских кораллов ругоз и брахиопод

рии Тимано-Североуральского региона практически всех прежних биотопов бентосных организмов. Часть их сохранилась лишь на глубоком шельфе или на континентальном склоне в пределах западного склона Приполярного Урала (Цыганко и др., 1999; Богоявленская, Цыганко, 2000). Здесь выявлены три

рода строматопорат, представленных тремя видами, в том числе двумя новыми. Из табулят, принадлежащих трем родам, один — *Adetopora* — на территории региона выявлен впервые.

Возвращение мелководного бассейна с преимущественно терригенным и терригенно-карбонатным осадконакоплением в конце среднего девона (пашийское и кыновское время) привело к коренному обновлению и перестройке сообществ организмов. Строматопораты представлены здесь только редкими колониями рода *Trupetostroma*. Преобладающими среди ругоз стали представители рода *Disphyllum*. Значительно более разнообразны в отложениях кыновской и одновозрастной ей тиманской свиты сообщества брахиопод, представленные 8 родами, три из которых (*Uchtospirifer*, *Cyrtospirifer*, *Striatoproductus*) являются новыми для разрезов региона. В целом в среднем девоне наблюдается резкое обеднение ихтиофауны почти на всей территории Тимано-Североуральского региона. Относительно хорошо представлены только акантоды. Из эйфеля известны 7 родов — *Cheiracanthus*, *Rhadinacanthus*, *Nostolepis* и др., из которых только три унаследованы от раннедевонской фауны (Valiukevicius & Kruchek, 2000; Valiukevicius, 2003). Представители других групп появляются только в позднем живете. Это поролепиформные кистеперые *Laccognathus* и *Glyptolepis*, артродиры *Plourdosteus* и антиархи *Asterolepis*.

Эвстатическое событие на рубеже среднего и позднего девона привело в начале франского века (саргаевское время) к значительному подъему уровня моря и существенному обновлению биотопов прежде всего за счет мигрантов из Лаврентии и Западной Европы. Одновременно на территории Тимано-Североуральского сегмента произошла еще более значительная, чем в начале среднего девона, фациальная дифференциация шельфа, приведшая к формированию обширных “доманиковых” впадин со специфическими комплексами нектонных и бентосных организмов. В них, за исключением ругоз *Gorizdronia*, отсутствовали целентераты, а брахиоподы были представлены формами, свойственными только доманиковым фациям: *Orbiculoidea*, *Schuchertella*, *Chonetes* и др. В отложениях мелководных фаций в раннем фране табуляты были представлены родами *Aulopora*, *Alveolites*, *Crassialveolites* и *Syringopora*, а ругозы — родами *Disphyllum*, *Peneckiella*, *Thamnophyllum*, *Phillipsastrea*, *Neostriophyllum*, *Macgeea*. Наиболее характерными брахиоподами в этих отложениях были *Chonetipustula*, *Ladogia*, *Hypothyridina*, *Elytha* и *Anathyris*. На начало франского века приходится пик разнообразия панцирных и кистеперых рыб. Первые во франских отложениях Тимана представлены 17 родами, относящимися к трем отрядам (Ivanov & Luksevics, 2000). Чаше встречаются остатки антиархов. Несмотря на высокое видовое разнообразие, подавляющее большинство их относится к роду

Bothriolepis. Два новых, еще не описанных рода антиархов (один из верхнего франа, другой из нижнего фамена) эндемичны для данного региона. Остатки птиктодонтид также довольно обильны, но представлены в основном трито-рами, мало пригодными для систематики. На родовом уровне наибольшим разнообразием обладали артродиры, среди которых чаще других отмечается *Plourdosteus*. Среди костных рыб доминировали кистеперые — поролепифор-мы, струниформы, остеолепиформы и дипнои. Лучеперые представлены палеониском *Moythomasia* (Ivanov & Luksevics, 1996).

Начавшаяся в позднем фране регрессия моря и отмирание доманиковых впадин внесли существенные коррективы в распределение биотопов бентоса и отчасти в его состав. В наиболее мелководно-шельфовых образованиях на Тимане и в Притиманье среди целентерат значительную роль начали играть строматопораты, представленные пятью родами. Несколько повысилось биоразнообразие табулят за счет появления, кроме родов, унаследованных от раннего франа, представителей *Mastopora* и *Squameoalveolites*. Еще выше биоразнообразие ругоз, представленных 10 родами, в том числе двумя новыми, и брахиопод, среди которых при общем количестве 20 появились четыре новых рода. В конце франского века регрессия привела к вымиранию многих групп организмов. По мнению большинства специалистов, основной причиной вымирания явилась аноксия (событие Кельвассер). Среди исследованных организмов наиболее значительный урон понесли табуляты и ругозы. В результате рубеж фран/фамен смогли преодолеть только отдельные представители этих групп фауны. Среди табулят это редкие сиригнопориды и аулопориды, а среди ругоз лаккофилиды (два рода) и впервые обнаруженный фаменский род гетерокораллов (*Oligophylloides*). Брахиоподы преодолели границу с фаменом со значительно меньшими потерями, хотя они были ощутимыми: прекратили свое существование атрипиды, целый ряд родов строфоменид, ринхонеллид и спириферида. Брахиоподы оказались более толерантными и к изменившимся в фаменском веке условиями обитания. Освободившиеся экологические ниши занял ряд вновь появившихся родов. Тем не менее разнообразие фаменских брахиопод существенно уступает франским представителям этой группы фауны. Среди остракод в позднем девоне испытал расцвет отряд *Entomozosopida*, представители которого обитали в основном в глубоководных бассейнах осадконакопления. В конце девонского периода существенно сокращается разнообразие представителей *Leperditellocopida*, лишь частично сохранившихся до раннего визе в остаточных бассейнах с терригенной седиментацией на месте глубоководных шельфовых впадин. В это же время почти полностью исчезают представители отряда *Eridocopida*, также резко сокращается разнообразие *Beurichicopida* и *Hollinocopida*. В позднедевонско-раннекаменноугольное время представители отряда *Metacopida* (в основном

семейство Rectoriidae) обитали преимущественно в углубленных частях шельфа, постепенно приспосабливаясь в визе к более активноводным обстановкам открытого шельфа. На рубеже девона и карбона в отряде Limbatulocoripoda происходят значительные изменения: исчезают девонские семейства Neodrepanellidae и Nodellidae и появляются семейства Kirkbyidae и Kellettinidae (Чижова, 1988). Представители этого отряда довольно хорошо переносили замутненность воды в периоды повышенного привноса терригенного материала в бассейн осадконакопления (рис. 4.2.9).

Во фране происходит резкое обновление таксономического состава акантод. На рубеже среднего и верхнего девона пропадают все представители отряда Climaatiformes, составлявшие до этого основную часть фауны рыб (рис. 4.2.10). Несмотря на это, количество родов, известных из верхнего девона Тимана, остается достаточно высоким по сравнению с одновозрастными отложениями в других частях Восточно-Европейской платформы. Кроме ?*Acanthodes* здесь отмечены еще шесть родов — *Devononchus*, *Atopacanthus*, *Haplacanthus* и др. (Beznosov, 2005). Во франское время начинается расцвет хрящевых. На Тимане появляются фебодонтиды, протакродонтиды, стетакантиды, симморииды и ктенакантиды (Ivanov, 1999). Остатки рыб в нижнефаменских отложениях Тимана часто образуют значительные скопления — так называемый “рыбный доломит”, но их таксономическое разнообразие уступает франским комплексам. Среди них существенно преобладают находки антиархов *Bothriolepis*. Кроме того, здесь встречены поролепиформ *Holoptychius*, двоякодышащие *Holo-dipterus*, струниформные саркоптеригии, филлолепид *Phyllolepis*, артродиры, палеониски и три рода акантодид (Ivanov & Luksevics, 1996; Beznosov et al., 2003). Из среднего фамена Полярного Урала и поднятия Чернышева известны довольно представительные сообщества хрящевых, в которых присутствуют *Phoebodus*, *Symmorium*, *Sphenacanthus*, *Stethacanthus* и др. (Ivanov, 1999). В фамене полностью исчезают панцирные рыбы, большинство родов акантод (остается только один — *Acanthodes*) и кистеперых. Хрящевые, напротив, характеризуются богатством форм, что, очевидно, связано с преобладанием на данной территории пелагических фаций.

Основной тенденцией в развитии табулят и ругоз в карбоне и перми стало повышение специализации почти во всех сохранившихся отрядах этих организмов. Существенная вспышка их биоразнообразия отмечена в визейском веке. Однако уже в конце века произошло существенное сокращение обеих групп фауны и дальнейшее их развитие на территории Тимано-Уральского региона характеризовалось постепенным угасанием. Высокий уровень специализации отрицательно сказался на их способности адаптироваться к меняющимся условиям среды. Результатом явилось практически полное их вымирание к концу ранней перми. В отличие от целентерат, относительно высокий

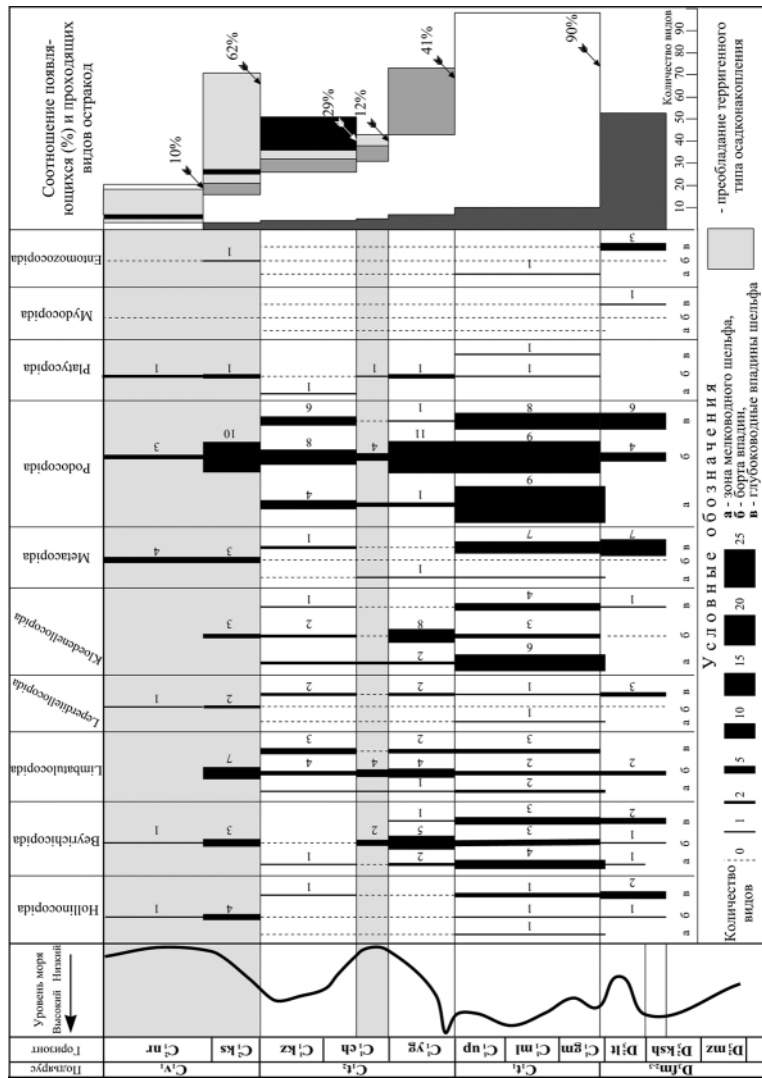


Рис. 4.2.9. Видовое разнообразие остракод Североуральского палеобассейна в позднекаменно-ранневизейское время в различных зонах шельфа (цифры обозначают родовое разнообразие).

Горизонты: D₃ mz — мурзакевский; D₃ ksh — кушелтинский; D₃ lt — лытинский; C₁ gm — гумеровский; C₁ ml — малевский; C₁ up — упинский; C₁ yg — ятгыдинский; C₁ ch — черепетский; C₁ kz — кизеловский; C₁ ks — косвинский; C₁ nr — нортнический

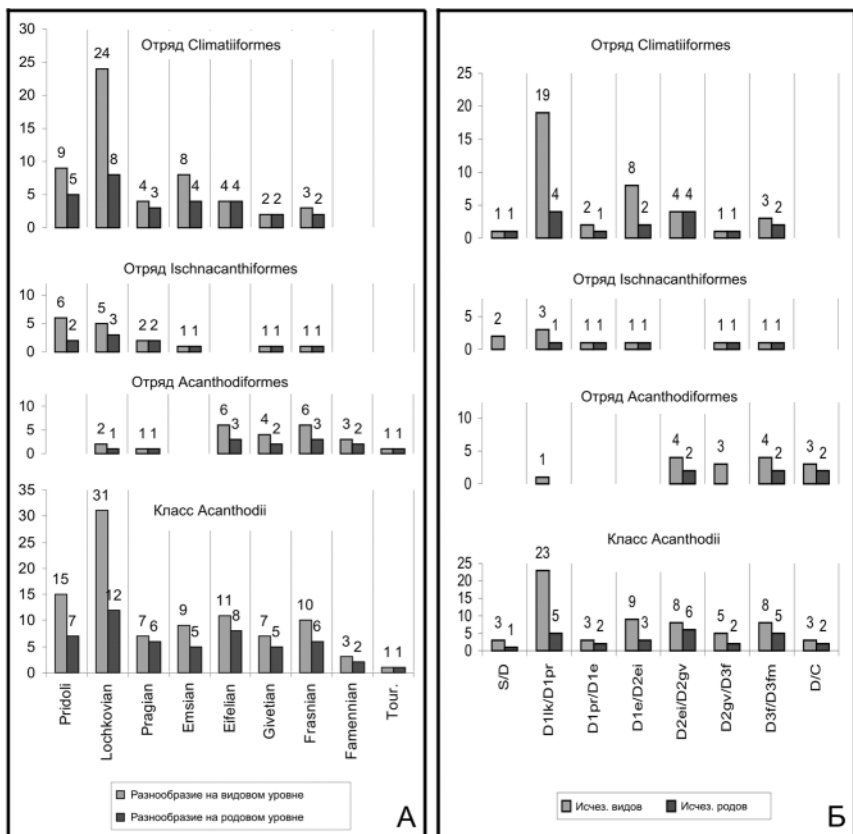


Рис. 4.2.10. Динамика разнообразия акантод в палеозое на видовом и родовом уровнях.

А — разнообразие акантод на видовом и родовом уровнях в девоне Тимано-Североуральского региона; Б — количество исчезнувших видов и родов на рубеже соответствующих веков

уровень биоразнообразия брахиопод продолжал сохраняться на протяжении всего карбона и ранней перми. Их угасание и окончательное вымирание на территории региона произошло в казанском веке перми.

У остракод в раннем турне наблюдается резкий скачок видового разнообразия, вызвавший обновление комплекса на 90 % и исчезновение большинства представителей позднефаменских видов. Во многом это было обусловлено резкой сменой обстановок — регрессией в позднем фамене, сменившейся трансгрессией в начале турнейского века. Однако обширная последующая ранневизейская регрессия не приводит к подобным изменениям. Резкое увеличение видового разнообразия в раннем турне постепенно снижается в ви-

симское, а затем и раннечерепетское время. На общем фоне уменьшения видового разнообразия остракод в висимское время происходит его увеличение в бортовых частях впадин. Это обусловлено, по-видимому, частичной миграцией представителей мелководных сообществ (рода *Acratia*, *Bairdia*, *Chamishaella*, *Shishaella*, *Glyptopleura*, *Tchizhovaella*, *Bairdiacypris*, *Amphissites*) при сокращении площадей морского бассейна в висимско-раннечерепетское время в более углубленные части бассейнов. С последующей трансгрессией в черепетско-кизеловское время связано незначительное увеличение видового разнообразия, которое в целом не привело к восстановлению его прежнего уровня раннего турне, и к концу кизеловского времени исчезает значительная часть остракод турнейского комплекса. В раннем визе сообщества остракод были изучены только из отложений остаточных бассейнов с терригенным типом осадконакопления, где наблюдается относительное увеличение их разнообразия. Вероятно, это было связано с резким сокращением морских обстановок, что привело к миграции мелководных таксонов в заполняющиеся впадины, а также способствовало адаптации к терригенному типу осадконакопления.

Таким образом, крупные этапы развития фауны остракод североуральского палеобассейна во многом зависели от эволюции бассейна осадконакопления в целом (от рифтовой до орогенной стадии). Менее масштабные таксономические изменения были обусловлены различными факторами (разномасштабными перерывами, климатическими изменениями и др.).

Каменноугольная ихтиофауна региона в сравнении с позднедевонской таксономически сильно обеднена и к тому же представлена почти исключительно микроостатками. Тем не менее в раннем карбоне появляются около 10 новых родов, среди которых *Thrinacodus*, *Bransonella*, *Lissodus* и другие; исчезает *Phoebodus*. Турнейско-визейские сообщества хрящевых достигли наибольшего таксономического разнообразия. В серпуховский век происходит значительное обеднение их фауны. В среднем–верхнем карбоне таксономический состав хрящевых меняется незначительно (Ivanov, 1999).

Раннепермская ихтиофауна довольно бедна и во многом унаследована от каменноугольной. Кроме палеонисков из семейства *Elonichthyidae*, в ней присутствуют хрящевые. Наиболее разнообразное их сообщество отмечено в ассельском веке Полярного и Приполярного Урала и поднятия Чернышева. Из артинского и кунгурского ярусов известны остатки едестид из рода *Helicoprion* (Ivanov, 2000).

В начале поздней перми разнообразие фауны рыб резко возрастает, главным образом за счет лучеперых. В уфимский век на территории Печорского угольного бассейна обитало богатое сообщество палеонисков, большая часть таксонов которого являлась эндемичной для этого региона. Впервые появля-

ются платисомиды и палеонисциды, общее число родов лучеперых достигает десятка (Янкевич, Миних, 1998). В казанский век разнообразие палеонисков продолжало расти. Эта группа заполнила практически все экологические ниши. Здесь присутствовали планктонофаги (*Acentrophorus* и др.), склерофаги (*Koinichthys*, *Wardichthys*), бентофаги (*Platysomus*, *Boreolepis*) и мелкие хищники (*Palaeoniscum*, *Elonichthys*). Крупные хищники были представлены акулами — сфенакантидами и симморидами (Есин, 1995; Esin, 1997; Malysheva et al., 2000). В татарский век, в связи с деградацией бассейна на большей части территории Тимано-Североуральского региона, биоразнообразие ихтиофауны резко снизилось (рис. 4.2.11).

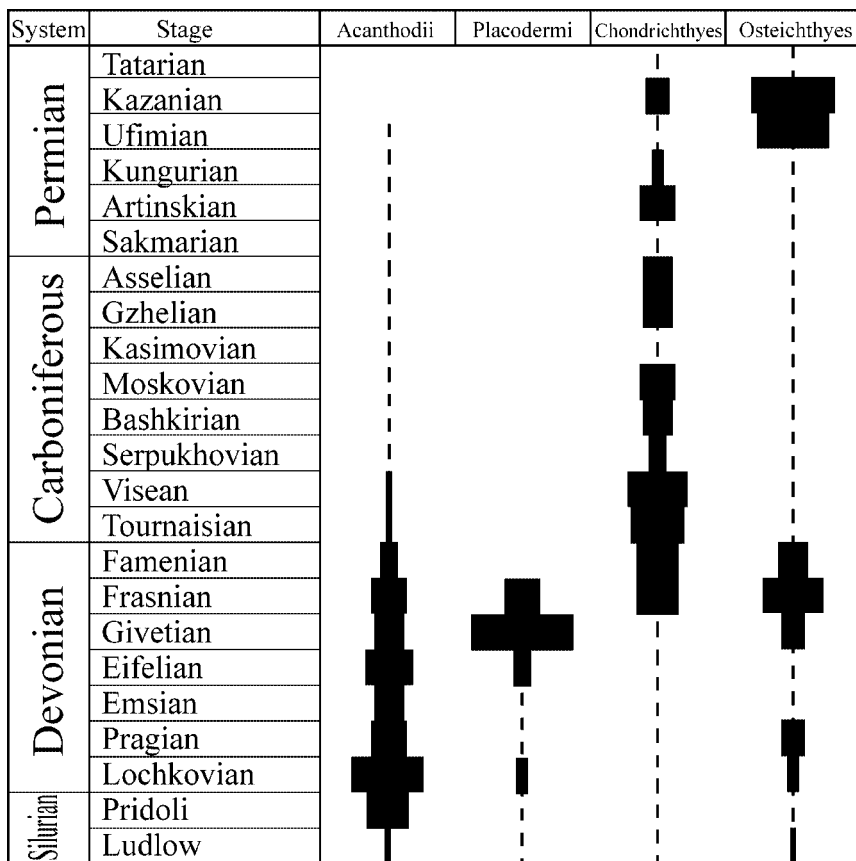


Рис. 4.2.11. Разнообразие ихтиофауны на родовом уровне в палеозое Тимано-Североуральского сегмента

Заключение

Непрерывно-прерывистый, дискретный характер развития биоты тесно связан с неравномерностью и цикличностью различных эндо- и экзогенных процессов на Земле. Именно эти процессы являются событиями, которые определяют чередование периодов быстрого арогенного и плавного аллогенного развития различных групп организмов и цикличность в изменениях экосистем. Анализ эволюционных трендов и динамики разнообразия ряда широко распространенных групп беспозвоночных организмов и ихтиофауны палеозоя позволил выявить большую роль в этих процессах событийных явлений.

Причинами кризисов в эволюции ископаемой биоты региона, приводивших в большинстве случаев к перестройкам структуры сообществ и вымираниям, являлись, прежде всего, существенные изменения условий обитания или полная ликвидация биотопов в результате изменений климата или резких колебаний уровня Мирового океана. Последние были связаны с эвстатикой или крупными оледенениями, или же с обоими этими явлениями вместе (гляциоэвстатика). В силуре и отчасти в девоне установлен дискретный характер смены фаунистических комплексов, связанный также с двумя основными факторами: экологическим и миграционным. Это подтверждается практически полным отсутствием общих форм на уровне родов и видов в соседних ярусах силурийской системы. В силуре других регионов подобное явление на рубежах стратонов выражено намного слабее.

Установлена сопряженность большинства выявленных критических рубежей в развитии биоты с границами основных подразделений Международной стратиграфической шкалы — систем, отделов и ярусов. Три из выявленных кризисов относятся к «великим» глобальным вымираниям биоты: 1) на границе ордовика и силура; 2) в конце позднего девона (рубеж фран/фамен); 3) на границе перми и триаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

БИОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Спектр проблем, разрабатываемых в исследовательском поле, очерченном названием предлагаемой монографии, несравнимо более широк относительно в ней обсуждаемых. Как мы уже обращали внимание, они входят в структуру новой меганауки — биогеологии, создаваемой современными естествоиспытателями всех профессий. Это явление подобно прошедшим ранее процессам интеграции геонаук с физикой и химией, с их математизацией.

Конечно, единение геологических наук с науками о жизни исходит от самих истоков естествознания. Во всяком случае, еще Анаксимандр Милетский (610—547 гг. до н. э.), так же как и его учитель Фалес (636—546 гг. до н. э.), вводили в натуралистические исследования ту компоненту, которая вылилась в палеонтологию. Биологические направления в геонауках, как объективные, так и методические, продуктивно развивались на всем пути их становления и развития. Более того, познание зарождения и эволюции жизни было обеспечено только благодаря биологической интеграции, как и создание геологической истории, ее периодизация, выяснение механизмов и закономерностей формирования литосферы, особенно верхней ее части — стратисферы. Плодом единства биологических исследований стало создание великого учения — биосферной концепции Зюсса–Вернадского.

Кроме палеонтологии в системе геологических наук сформировались десятки мелких и крупных направлений, изучающих междисциплинарный биологический характер: геомикробиология, биогеохимия, биоминералогия, витаминералогия, экогеология, медицинская геология, астробиология и многие другие.

Казалось бы, что геология и так предельно биологизирована, и в этом отношении в ней все благополучно. Однако та ситуация, которая создалась в биогеологических направлениях, ставит проблему не только их совершенство-

вания и развития, но и создания новой единой парадигмы путем ситеза всех направлений в единую междисциплинарную науку — биогеологию.

Термин “биогеология”, как известно, был предложен еще в 1883 году В. В. Докучаевым в связи с выяснением роли организмов в новообразованиях и позднее, в 1894 году, использовался И. Вальтером для отражения органической связи палеонтологии и геологии. Однако биогеология не сформировалась в целостное направление, уступив свое исследовательское поле биосферологии Э. Зюсса и В. И. Вернадского. Были, правда, попытки возрождения геобиологии Пьером Тейяром де Шарденом, основавшим в 1940 г. в Пекине Институт геобиологии и издавшем даже журнал под таким названием, о чем недавно напомнил Б. С. Соколов в своем замечательном эссе «О соотношении понятий биосферологии» (Соколов, 2004), но это лишь еще один эпизод предистории биогеологии как междисциплинарной науки.

Призывы к синтезу биогеологии звучали на многих встречах геологов, особенно начиная с 30 МГК в Пекине в 1996 году. На 31 МГК в Рио-де-Жанейро в 2000 году формирование биогеологии было поставлено одной из важнейших программных целей Международного союза геонаук, а на 32 МГК во Флоренции в 2004 году биогеология была одной из наиболее популярных тем дискуссий. На конгрессах Европейского геологического союза биогеологический блок докладов являлся ведущим (на генеральной сессии в 2005 году в Вене в рамках биогеологии работали 23 сессии, число докладов увеличилось в 8.5 раз). Стал издаваться новый журнал ЕГС — «Биогеонауки». В тоже время в структурном отношении геобиология только оформляется, и исследовательские группы формируются в основном по проблемным или экосистемным принципам. Например, в структуре международного союза геонаук выделяются следующие далеко не системные направления биогеологии: палеонтология, земные экосистемы, океанические системы, береговые системы, геоморфология и экзобиология, внутренние воды.

Структура биогеологических исследований сложна и многообразна и требует строгой научной разработки. Сейчас же можно попытаться дать общую проблемную схему биогеологии, определить поля ее охвата и в основном очертить исследовательские направления: познание сущности жизни, выяснение условий и механизмов зарождения жизни на Земле, биостартовой и биозащитной роли геологических структур; познание жизни прошлых биологических эпох, изменения биологического разнообразия, механизмов и законов биологической эволюции и биогеологической коэволюции; поиски жизни в космосе, биологическое и астробиологическое сотрудничество, проблемы космического биоагрязнения; познание геологической истории, корреляции геологических систем и событий, периодизация; изучение биогеологических взаимодействий, биосферные и биоэкологические исследования, вы-

яснение параметров состояния среды и их изменений в геологической истории; изучение роли организмов и биогенного материала в формировании геосфер, биоготела и биоминералы; изучение роли организмов в миграции и концентрации вещества, в формировании месторождений полезных ископаемых; биогеология в обеспечении человечества веществом, энергией и водой, создание эффективных биоготехнологий (от поисковых до добычных, перерабатывающих, биосинтезирующих); разработка проблем «геология и здоровье человека»: геологическая среда обитания, экологические проблемы геосфер, взаимодействие человека и геологической среды, биогеологические катастрофы, биогеологические методы нейтрализации неактивных следствий техногенных катастроф, медицинская геология; биоинженерия, биоконструирование, витасинтез (создание искусственных организмов). Хотелось бы еще раз привлечь внимание геологов всех направлений, да и не только геологов, к энергично развивающемуся явлению интеграции разных направлений биогеологических исследований, к построению новой биогеологической парадигмы, к созданию новой междисциплинарной науки — биогеологии.

Российские геологи сыграли ключевую роль во всех интегрирующих исследовательских направлениях и сейчас лидируют во многих из них. Этому в значительной степени способствуют программа Президиума Российской академии наук «Происхождение и эволюция биосферы» и ряд других интеграционных программ, а так же активное российское участие в созидательной биогеологической деятельности Международного союза геонаук.

ЛИТЕРАТУРА

- Абушик А. Ф., Шамсутдинова Л. Л.* Остракоды раннего девона Тимано-Печорской провинции. СПб: Изд-во С.-Петербургской карт. фабрики ВСЕГЕИ, 2000. 181 с.
- Амитров О. В.* К определению конвергенции // Бюл. МОИП. Отд. геол., 1978. Т. 53. Вып. 5. С. 156.
- Анистратенко В. В.* Гомеоморфия: суть явления и его значение для систематики и филогенетики (на примере брюхоногих моллюсков) // Вестник зоологии, 1998. Т. 32, № 1—2. С. 98—107.
- Асхабов А. М.* Кватаронный механизм образования фуллеренов // ДАН, 2000. Т. 374. № 3. С. 359—361.
- Асхабов А. М.* Кватароны как протобиологические структуры и прекурсоры элементов живой материи // Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия. Сыктывкар: Геопринт, 2007. С. 19.
- Асхабов А. М.* Кластерная (кватаронная) самоорганизация вещества на наноуровне и образование кристаллических и некристаллических материалов // Зап. ВМО, 2004. № 4. С. 108—123.
- Асхабов А. М.* Кластеры «скрытой» фазы — кватароны и образование жидкой воды // ДАН, 2005. Т. 405. № 3. С. 381—384.
- Афанасьева Г. А.* О гомеоморфии // Бюл. МОИП. Отд. геол., 1978. Т. 53. Вып. 5. С. 156.
- Афанасьева Г. А.* О термине “гомеоморфия” // Палеонтол. журн, 1977. Вып. 4. С. 119—122.
- Афанасьева М. С., Михайлова М. В.* Доманиковская свита Тимано-Печорского бассейна: радиоларии, биостратиграфия и условия седиментации // Стратиграфия, геологическая корреляция, 2001. Т. 9. № 5. С. 3—25.
- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е.* Минералогия поделочных и полудрагоценных разновидностей тонкозернистого кремнезема. М.: Наука, 1984. 144 с.
- Батурин Г. Н., Дубинчук И. Т.* Минералы никеля в железомарганцевых конкрециях Тихого океана // Докл. АН СССР, 1984. Т. 278. № 4. С. 958—961.
- Батурин Г. Н., Дубинчук И. Т.* Сульфидные минералы в железомарганцевых конкрециях Тихого океана // Докл. АН СССР, 1983. Т. 272. № 4. С. 950—953.
- Батурин Г. Н., Фишер Э. И., Курский А. Н. и др.* Золото в глубоководных железомарганцевых конкрециях // Геохимия, 1986. № 6. С. 751—759.
- Батурин Г. Н., Фишер Э. И., Фишер В. Л.* О содержании золота в железомарганцевых конкрециях океана // Докл. АН СССР, 1984. Т. 275. № 2. С. 421—424.
- Безносова Т. М., Майдль Т. В., Мянник П. и др.* Граница ордовика и силура на Приполярном Урале: новые результаты и проблемы // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XIV Геол. съезда Республики Коми. Т. 3. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 224—227.
- Безносова Т. М., Мянник П.* Граница ордовикской и силурийской систем // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2002. № 10. С. 3—6.
- Беляева Н. В., Корзун А. Л., Петрова Л. В.* Модель седиментации франско-турнейских отложений на северо-востоке Европейской платформы (в связи с формированием рифовых резервуаров). СПб.: Наука, 1998. 154 с.

- Березов Т. Т., Коровкин Б. Ф.* Биологическая химия. М.: Медицина, 1998. 704 с.
- Богоявленская О. В., Цыганко В. С.* Девонские строматопораты из разреза «Большая Надота» (Приполярный Урал) // Сыктывкарский палеонтологический сборник. Сыктывкар, 2000. № 4. С. 19—23. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 102).
- Бондарь Е. Б.* Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 1. Общая характеристика сланцев // Горючие сланцы, 1985. № 2/3. С. 246—253.
- Бушнев Д. А.* Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна // Нефтехимия, 2002. Т. 42. № 5. С. 325—339.
- Бушнев Д. А.* Продукты пиролиза керогена верхнеюрской толщи Сысольского сланценосного района // Литология и полезные ископаемые, 2001. № 1. С. 96—101.
- Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С.* Сероорганические соединения верхнеюрской сланценосной толщи Сысольского района // Нефтехимия, 2003. Т. 43. № 4. С. 256—265.
- Бушнев Д. А., Лыюров С. В.* Органическая геохимия юрских отложений Сысольского сланценосного района (Республика Коми) // Геохимия, 2002. № 2. С. 220—227.
- Валюквичюс Ю. Ю., Гладковский В. Т., Каратайте-Талимаа В. Н. и др.* Стратиграфия силура и нижнего девона Северного Тимана // Изв. Академии наук СССР, Сер. геол., 1983. № 10. С. 53—64.
- Вассоевич Н. Б.* Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1973. С. 11—59.
- Ведерникова Л. В., Силаев В. И.* Анатомия и микроструктурно-морфологическая характеристика агатовых секретий Полярного Урала // Петрология и минералогия севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1997. С. 71—84. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 94).
- Веймарн П. П.* Коллоидное состояние как общее свойство вещества // Журн. Русск. физ.-хим. общ., 1906. Т. 38.
- Галимов Э. М.* Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: Едиториал УРСС, 2001. 256 с.
- Глебовская Е. А.* Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л.: Недра, 1971. 140 с.
- Годовиков А. А., Рипинен О. И., Моторин С. Г.* Агаты. М.: Недра, 1987. 368 с.
- Голубев Е. А.* Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Тр. Междунар. симпозиума «Углеродсодержащие формации в геологической истории». Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2000. С. 106—110.
- Голубев Е. А.* Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 155 с.
- Голубев Е. А., Глебашев С. Г., Игнатьев С. В., Филиппов В. Н.* Надмолекулярное строение антраксолита месторождения Бакырчик, Восточный Казахстан // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2006. № 4. С. 4—7.
- Голубев Е. А., Ковалева О. В.* Надмолекулярная микро- и наноструктурная упорядоченность в твердых углеродистых веществах // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб: Наука, 2005. С. 232—246.

Голубев Е. А., Ковалева О. В., Филиппов В. Н. Надструктурная организация природных твердых битумов // Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Материалы Междунар. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 102—104.

Гольдберг И. С. Основные закономерности размещения битумов на территории СССР // Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов. (Тр. ВНИГРИ). Л.: ВНИГРИ, 1979. С. 52—96.

Гольдберг И. С. Природные битумы СССР. Л.: Недра, 1981. 198 с.

Гольдберг И. С. Условия образования асфальтитов в нефтяных и газоконденсатных залежах // Геология нефти и газа, 1975. № 5. С. 47—51.

Гольдберг И. С., Лебедев Б. А. Пути изменения нефтей и образования природных битумов // Сов. геология, 1981. № 5. С. 10—17.

Горючие сланцы Европейского Севера СССР / Л. Ф. Васильева, В. А. Дедеев, Л. А. Дурягина и др. Сыктывкар: Коми НЦ УрО АН СССР, 1989. 152 с.

Грант В. Эволюция организмов. М.: Наука, 1980.

Григорьев В. В., Кузнецов В. И., Рубанов С. П. Месторождение агатов «Ягодное». Салехард-Екатеринбург: Изд-во УГГРА, 2001. 63 с.

Гуляева Л. А., Завьялов В. А., Поделько Е. Я. Геохимия доманиковых отложений Волго-Уральской области. М., 1961. 104 с.

Дегенс Э. Т., Ройтер Дж. Х. Аналитические методы исследования в органической геохимии / Органическая геохимия. М.: Недра, 1967. 264 с.

Дегенс Э. Т. Диагенез (и катагенез) органического вещества // Диагенез и катагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971.

Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы // Новосибирск: Наука, 1987. Сиб. отд. (Тр. института геологии и геофизики). Вып. 693. 184 с.

Дроздова Т. В. Аминокислоты в органических остатках осадочных пород // Тр. Биогеохим. лабор. ГЕОХИ им. В. И. Вернадского АН СССР, 1968. № 12.

Дроздова Т. В. Геохимия аминокислот. М.: Наука, 1977. 200 с.

Дубинина Г. А. Изучение экологии железобактерий пресных водоемов // Изв. АН СССР. Сер. биол., 1976. 46. С. 575—592.

Есин Д. Н. Раннеказанские палеонисциды севера европейской части России и Прикамья // Палеонтол. журн., 1995. № 2. С. 119—132.

Заварзин А. А. Труды по теории параллелизма и эволюционной динамике тканей. Л.: Наука, 1986.

Заварзин Г. А. Роль комбинаторных событий в развитии биоразнообразия. Природа, 2002. № 6. С. 9—19.

Калинин Д. В., Сердобинцева В. В. Генезис и поисковые критерии месторождений благородного опала // Геология и геофизика, 2003.

Калинин Д. В., Сердобинцева В. В. Надмолекулярная кристаллизация в процессах минералообразования // Геологи и геофизика, 2000. Т. 41. № 7. С. 41—55.

Камашев Д. В., Асхабов А. М. Синтез ультрадисперсных опаловых матриц с заданными размерами частиц // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2000. № 12. С. 7—9.

Камашев Д. В. Механизм образования надмолекулярных структур на примере сферических частиц кремнезема // Материалы 10-й науч. конф. «Структура, веще-

ство, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента», Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 82—84.

Камашев Д. В. Новые данные в синтезе монодисперсных сферических частиц кремнезема // IV Всероссийская конф. «Физико-химические проблемы создания новых конструктивных материалов. Сырье, синтез, свойства». Сыктывкар, 2001. С. 128—130.

Камашев Д. В. Влияние скорости осаждения сферических частиц кремнезема на надмолекулярную структуру опаловой матрицы // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2002. № 11. С. 5—8.

Камашев Д. В. Влияние условий синтеза аморфного кремнезема на морфологию частиц // Материалы III Междунар. минералогического семинара «Новые идеи и концепции в минералогии». Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 185—186.

Камашев Д. В. Синтез и структура сферических частиц кремнезема // Тезисы докладов X национальной конференции по росту кристаллов. Москва, 2002. С. 586.

Камашев Д. В. Влияние условий синтеза и осаждения на морфологию и свойства надмолекулярных структур кремнезема // Материалы VI Междунар. конф. «КРИСТАЛЛЫ: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров, 2003. С. 36—39.

Каныгин А. В. Ордовикский этап развития биосферы: кардинальная перестройка морских экосистем // Геодинамика и эволюция Земли: Материалы к научн. конф. РФФИ. Новосибирск, 1996. С. 170—173.

Каныгин А. В. Ордовикский феномен взрывной радиации органического мира: экологическая революция в морских экосистемах // Биоразнообразие в истории Земли: Тез. докл. 47-й сессии Палеонтол. об-ва. СПб., 2001. С. 37—40.

Каныгин А. В. Похвальное слово катастрофам // Наука из первых рук, 2004. № 1. С. 29—39.

Каныгин А. В. Эволюционная хронология ордовикских биот: связь с глобальными геологическими событиями среды // Биосферные процессы: палеонтология и стратиграфия: Докл. 50-й сессии Палеонтол. об-ва. СПб., 2004а. С. 56—59.

Каткова В. И. Мочевые камни. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 1996. 87 с.

Каткова В. И., Симаков А. Ф. Роль аминокислот в генезисе биоминеральных образований // Сыктывкарский минералогический сборник № 27. Сыктывкар, 1998. С. 58—66. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 98).

Каткова В. И. Особенности процессов биоминералообразования в гелевой среде // Минералогия и жизнь. Материалы III Междунар. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 97—98.

Каткова В. И., Каблис Г. Н. Роль микробиологического фактора при формировании биогенного кварца // Доклады РАН, 2003. Т. 389. № 5. С. 666—668.

Каткова В. И. Биоминералогия стоматолитов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 111 с.

Каткова В. И., Шанина С. Н. Непрямые показатели биоминералогенезиса // Биокосные взаимодействия: жизнь и камень. Материалы III Международного симпозиума СПб.: СПбГУ, 2007. С. 126—128.

Катченков С. М. Малые элементы в доманиковых отложениях // Тр. ВНИГРИ, 1969. Вып. 279. С. 337—339.

Кизильштейн Л. Я. Фрамбоидальный пирит причастен к возникновению жизни на земле? // Природа, 2007. № 1. С. 49—54.

Клубов Б. А. Природные битумы севера. М.: Наука, 1983. 208 с.

Клубов Б. А. Принципиальная модель образования твердых битумов // Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры. СПб.: Наука, 1995. С. 77—83

Ковалева О. В., Королев Ю. М., Юшкин Н. П. Нефтяные углеводороды, генерируемые из природных органических веществ разного генетического типа // Нефтехимия, 2003. Т. 43. № 1. С. 7—12.

Ковалева О. В. Превращения природных битумов при их термоллизе // Нефтехимия, 2004. Т. 44. № 6. С. 459—465.

Ковалева О. В. Структурная эволюция твердых углеводородов в условиях термального воздействия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 138 с.

Ковалевский В. В. Структура шунгитового углерода // Журнал неорганической химии, 1994. № 39. С. 28—32.

Кораго А. А. Речной жемчуг. СПб.: Недра, 1981. 119 с.

Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.

Корень Т. Н. События на границе ордовика и силура // Использование событийно-стратиграфических уровней для межрегиональной корреляции фанерозоя России. СПб.: ВСЕГЕИ, 2000а. С. 35—38.

Корень Т. Н. Поздневенлокское событие // Там же, 2000б. С. 38—41.

Корень Т. Н. События вымирания в эволюции силурийских граптолитов: закономерности динамики разнообразия и филогенетические последствия // Биоразнообразие в истории Земли: Тез. докл. 47-й сессии Палеонтол. об-ва. СПб., 2001. С. 43—44.

Королев Ю. М. Рентгенографическое исследование нефтей и нефтяных компонентов // Нефтехимия, 1993. Т. 33. № 4. С. 352—358.

Королев Ю. М. Рентгенографические исследования аморфных углеродистых систем // Химия твердого топлива, 1995. № 5. С. 99—111.

Красилов В. А. Модель биосферных кризисов // Экосистемные перестройки и эволюция биосферы. М.: Издание Палеонтол. ин-та, 2001. Вып. 4. С. 9—16.

Кузнецов А. В. История изучения доманиковых отложений Тимано-Печорского и Волго-Уральского нефтегазоносных бассейнов // Геология горючих ископаемых Европейского Севера России. Сыктывкар, 1995. С. 90—101.

Лебедев Б. А. Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра, 1992. 239 с.

Лобзова Р. В., Зиборова Т. А. Эволюция высокоуглеродистых веществ при метаморфизме // Известия АН СССР. Сер. геол., 1988. № 2. С. 60—69.

Лысюк Г. Н. Минералогия океанических железомарганцевых конкреций. Л.: Наука, 1991. 120 с.

Лысюк Г. Н. Бактериальные структуры океанических железомарганцевых конкреций. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 17 с.

Лысюк Г. Н. Бактериальные структуры марганценосных кор выветривания. Сыктывкар: Геопринт, 2004. 15 с.

Лысюк Г. Н. Биоминеральные микроструктуры оксидных марганцевых агрегатов // Природа, 2004. № 2. С. 65—68.

Лысюк Г. Н. Биоминеральные наноструктуры оксидов марганца океанических желомарганцевых конкреций // Записки РМО, 2007. № 5. С. 93—98.

Лютеев В. П., Остащенко Б. А., Калашников Н. Н. Углерод в агатовых жеодах Тимана (Lutov V. P., Ostashenko B. A., Kalashnikov N. N. Carbon in Timan Agate Geodes) / Расширенные тезисы II Междунар. семинара «Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия». Сыктывкар, 1996. С. 97—98.

Лютеев В. П. Структура и спектроскопия халцедона. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 116 с.

Майдль Т. В., Ветошкина О. С., Хипели Д. В. Природа кремнисто-карбонатного переслаивания в стратотипическом разрезе доманика // Геология и минеральные ресурсы Европейского северо-востока России. Материалы XIV Геологического съезда Республики Коми. Т. 3. Сыктывкар, 2004. С. 78—79.

Македонов А. В. Литология и фации пермских угленосных отложений // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. М., 1965. Т. 3. С. 83—96.

Максимова С. В. Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. М.: Наука, 1970. 84 с.

Матяш И. В., Брик А. Б., Галий С. А. и др. ЭПР радикала CH_3 в кварце ртутных месторождений // Геохимия, 1983. № 6. С. 916—919.

Мелков В. Г., Сергеева А. М. Роль твердых углеродистых веществ в формировании эндогенного уранового оруденения. М.: Недра, 1990. 164 с.

Мерц А. В., Юдович Я. Э., Кетрис М. П. К вопросу о геохимии ухтинского доманика // Горючие сланцы, 1990. Т. 7. № 3—4. С. 218—230.

Мицюк Б. М., Багмут Н. Н., Матяш И. В., Федотов Ю. В. О природе спектров ЭПР черных опалов Волыни // Конституция и свойства минералов. Киев, 1974. Вып. 8. С. 105—106.

Неручев С. Г., Рогозина Е. А., Парнарова Г. М. и др. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа / Под ред. С. Г. Неручева. М.: Недра, 1986. 247 с.

Органическая геохимия и нефтегазоносность пермских отложений севера Предуральяского прогиба / Анищенко Л. А., Клименко С. С., Рябинкина Н. Н. и др. СПб: Наука, 2004. 214 с.

Ордовик Приполярного Урала. Геология, литология, стратиграфия / Дембовский Б. Я., Дембовская З. П., Ключина М. Л., Наседкина В. А. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 260 с.

Ордовик Приполярного Урала. Палеонтология / Под ред. В. Н. Пучкова. Свердловск: УрО АН СССР, 1991. 287 с.

Островский В. Е., Кадышев Е. А. Обобщенная гипотеза происхождения простейших элементов живой материи, трансформации первичной атмосферы и образования залежей гидратометана // Успехи физических наук, 2007. Т. 177. № 2. С. 183—206.

Пеньков В. Ф., Шевченко В. Н., Успенский В. А., Дубинчук В. Т. Надмолекулярные структуры в критах // ДАН СССР, Геохимия, 1972. Т. 204. № 3. С. 707—710.

Пеньков В. Ф., Дубинчук В. Т., Успенский В. А. Надмолекулярные структуры антраксолитов // ДАН СССР, 1975. Т. 224. № 5. С. 1156—1158.

Пеньков В. Ф. О надмолекулярном структурообразовании в природных твердых битумах // ДАН СССР, 1983. Т. 296. № 3. С. 459—463.

Пеньков В. Ф. Генетическая минералогия углеродистых веществ. М.: Недра, 1996. 224 с.

Петров Ал. А. Геохимическое значение стеранов // Научно-прикладные аспекты геохимии нефти и газа. М., 1991. С. 20.

Пономаренко А. Г. Основные события в эволюции биосферы // Проблемы доантропогенной эволюции биосферы. М.: Наука, 1993. С. 15—25.

Пономаренко А. Г. Эволюция экосистем, основные события // 27-й Междунар. геол. конгресс. Палеонтология. Секция С. 02. Доклады. Т. 2. М.: Наука, 1984. С. 71—74.

Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.

Ракин В. И., Коданев И. В. Периодическое зарождение микроиндивидов в агатах / В кн. Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 105—114.

Ракин В. И. Пространственные неоднородности в кристаллообразующей системе. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 370 с.

Ракин В. И., Каткова В. И. Диффузионно-кинетические системы кристаллизации. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 44 с.

Ракин В. И. Производство энтропии растущим кристаллом, как мера неравновесности в кристаллогенезисе / Электронный журнал “Исследовано в России”, 89, 855—861, 2006. <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2006/089.pdf>

Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалунов Б. З. и др. О распределении примесей между фазами при глубокой очистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // ЖПХ, 1977. № 7. С. 1625—1627.

Самойлович М. И., Новожилов А. И. Спектр ЭПР радикалов (H_3C), (H_2O)⁺, (HO) и атомарного водорода в берилле // Журнал неорганической химии, 1970. Т. 15. Вып. 1. С. 84—85.

Сергиенко И. З., Бобылева М. И., Сидоренко С. А., Егоров И. А. Аминокислоты и углеводы в древнейших отложениях (на примере кианитовых сланцев Кольского полуострова) // ДАН, 1974. Т. 215. № 2. С. 474—477.

Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика, 2000. Т. 41. № 2. С. 188—193.

Силаев В. И., Любоженко Л. Н., Лютое В. П. Анкерит-кварц-халцедоновая минерализация — мезозойский этап гидротермальной минерализации на Полярном Урале // Минералы и минеральные месторождения европейского северо-востока России. Сыктывкар, 1994. С. 4—19. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 83).

Силаев В. И., Шанина С. Н., Ивановский В. С. Включения нефтяных газов в агатовидных секциях в связи с проблемой прогноза нефтегазоносности Полярного Урала // ДАН, 2002. Т. 383. № 4. С. 516—522.

Силаев В. И., Шанина С. Н., Лютов В. П. Углеводородно-минеральный парагенезис в агатовых секрциях Полярного Урала // Новые идеи в минералогии. Материалы III Междунар. минералог. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 141—142.

Силаев В. И., Ильченко В. О., Лютов В. П. и др. Аутигенная псевдоминерализация в антраксолите // Проблемы геологии и минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 283—314.

Скурихин И. М., Нечаев А. П. Все о пище с точки зрения химика. М.: Высш. шк., 1991. 288 с.

Солнцева Л. С., Пудовкина И. А. Методика исследования нерастворимых битумов по инфракрасным спектрам поглощения // Минеральное сырье. М., 1968. С. 44—59. (Тр. ВИМСа. Вып. 18).

Средний и верхний оксфорд Русской платформы // Тр. МСК, под ред. М. С. Меженикова. Т. 19. Л.: Наука, 1989. 183 с.

Страхов Н. М. Горючие сланцы зоны *Perisphinctes panderi* d'Orb // Бюл. МОИП. Отд. геол., 1934. Т. 12. № 2. С. 200—250.

Страхов Н. М., Родионова К. Ф., Залманзон Э. С. К геохимии нефтеносных отложений (нижнефранские породы Второго Баку) // К геохимии и литологии палеозойских осадочных пород. М., 1955. № 66. С. 3—115. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. геол. Вып. 155).

Тельнова О. П. Этапы развития девонских миоспор // Тр. Ин-та геологии КНЦ УрО РАН. Сыктывкар, 1994. С. 16—26.

Тельнова О. П., Мейер-Меликян Н. Р. Споры в репродуктивных органах девонских растений. СПб.: Наука, 2002. 78 с.

Тельнова О. П. Эволюционные тренды спор древнейших наземных растений // ДАН, 2005. Т. 401. № 3. С. 1—5.

Торфяные ресурсы Республики Коми. Сыктывкар, 2000. 613 с.

Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения Европейской части России / Под ред. В. Ф. Череповского. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. 483 с.

Успенский В. А., Радченко О. А. К вопросу о схеме генетической классификации веществ, именуемых битумами // Изв. АН СССР, 1952. Сер. геол. № 6. С. 121—127.

Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А. Основы генетической классификации битумов. Л.: Недра, 1964. 266 с. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 230).

Файзулина Е. М. Исследование твердых битумов методом инфракрасной спектроскопии // Химия твердого топлива, 1968. № 1. С. 68—75.

Файзулина Е. М. Сравнительная характеристика структуры твердых битумов по инфракрасным спектрам // Химия твердого топлива, 1970. № 3. С. 29—39.

Файзулина Е. М. Природные битумы разных генетических классов по данным ИК-спектроскопии // Литология и полезные ископаемые, 1983. № 2. С. 57—64.

Филиппов М. М., Черевко Н. К., Голубев Е. А. Высшие антраксолиты // Записки РМО, 2006. Т. 135. № 6. С. 55—62.

Филиппович Ю. Б. Основы биохимии. М.: Высшая школа, 1969. 574 с.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). М.: Химия, 1982. 400 с.

Цыганко В. С. Седиментационные перерывы в девоне Северо-Востока европейской части СССР // Стратиграфия и палеогеография фанерозоя европейского Северо-Востока СССР. Сыктывкар, 1987. С. 40—45. (Тр. X геол. конф. Коми АССР).

Цыганко В. С., Лукин В. Ю., Журавлев А. В. К вопросу о границе среднего и верхнего отделов девона на Приполярном Урале // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: новые результаты и перспективы: Материалы XIII геол. съезда Респ. Коми. Сыктывкар: Геопринт, 1999. Т. 2. С. 240—243.

Чайкина М. В., Никольская Ю. П. Система $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--Ca(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °C // Известия АН СССР, 1973. № 12. С. 43—49.

Чижова В. А. Развитие остракод в фамене и турне и граница девона и карбона // Граница девона и карбона на территории СССР. Минск, 1988. С. 271—286.

Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 682 с.

Чухров Ф. В., Горшков А. И., Рудницкая Е. С. и др. О вернадите // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978. № 6. С. 5—19.

Шанина С. Н., Бушнев Д. А. Определение энантиомеров аминокислот в природных органических соединениях // II Российское совещание по органической минералогии: материалы докладов. Петрозаводск: ИГ КарНЦ, 2005. С. 166—167.

Шмальгаузен И. И. Организм как целое в индивидуальном и историческом развитии. М.: Наука, 1982. 382 с.

Шмальгаузен И. И. Факторы эволюции. Теория стабилизирующего отбора. М.: Наука, 1968. 451 с.

Шнюков Е. Ф., Щербаков И. Б., Соболевский Ю. В. Самородное железо // Геология и металлогения северной и экваториальной частей Индийского океана. Киев: Наукова думка, 1984. С. 96—104.

Штеренберг Л. Е., Васильева Г. А., Воронин В. И., Корина Е. А. Минералы золота и серебра в металлоносных осадках Тихого океана // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1981. № 3. С. 151—154.

Шуклина А. С., Полевова С. В. Споры *in situ* и проблемы классификации мезозойских древовидных папоротников // Палеонтол. журн., 2007. № 3. С. 78—84.

Юркевич И. А., Разумова Е. Р. Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефтей и битумов. М.: Наука, 1981. 158 с.

Юшкин Н. П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгитов: данные растровой туннельной микроскопии // ДАН. Геология, 1994. Т. 337, № 6. С. 800—803.

Юшкин Н. П. Белковые аминокислоты в битумах: абиогенный синтез // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 1997. № 6. С. 1—3.

Юшкин Н. П. Биоминеральные взаимодействия. М.: Наука. 2002. 60 с.

Янкевич Д. И., Миних М. Г. Ихтиофауна // Биота Востока Европейской России на рубеже ранней и поздней перми. М.: ГЕОС, 1998. С. 220—229.

Abelson P. H. Geochemistry of amino acids // Breger I. A. (Ed.), Organic Geochemistry. Pergamon Press. Oxford, 1963. P. 431—455.

Asker E. G., Winyall M. E. Method of preparing loosely aggregated 200–500 millimicron silica. US Patent. N. 4049.781. 1977.

Banks H. P. Floral assemblages in the Siluro-Devonian // *Biostratigraphy of Fossil Plants*. 1980. P. 1—24.

Beznosov P. Acanthodian remains from the Frasnian of Middle and South Timan // *Ichthyolith Issues, Special Publication* 8. Yerevan, 2005a. P. 3—4.

Beznosov P., Kuzmin A. & Khipeli D. Vertebrate and conodont assemblages from the type section of Izhma Formation (Upper Devonian, Famennian; South Timan) // *Ichthyolith Issues, Special Publication* 7. Riga, 2003. P. 11.

Blokker P., Schouten S., van den Ende H. et al. Chemical structure of algaenans from the fresh water algae *Tetradracon minimum*, *Scenedesmus communis* and *Pediastrum boryanum* // *Org. Geochem.*, 1998. V. 29. N. 5—7. P. 1453—1468.

Brauer D. F. Heterosporous, barinophytacean plants from the Upper Devonian of North America and a discussion of the possible affinities of the Barinophytaceae // *Rev. Palaeobot. Palynol.* 1981. V. 33. P. 347—362.

Carlson H. R., Harden C. S. Mass-spectrometry of ion-included water cluster: on explanation of infrared continuum absorption // *J. Applied Optics*, 1980. V. 19. P. 1779.

Chaloner W. G. Spores and land plant evolution // *Rev. Palaeobot. Palynol.* 1967. V. 1. P. 83—93.

Chaloner W. G., Pettitt J. M. A seed megaspore from the Devonian of Canada // *Palaeontology*. 1964. V. 7. P. 29—36.

Cichan M., Taylor T., Brauer D. Ultrastructural studies of in situ devonian spores: *Protobarinophyton pennsylvanicum* Brauer // *Rev. Palaeobot. Palynol.* 1984. V. 41. № 3/4. P. 167—175.

Davydov V. Y., Golubev V. G., Kartenko N. F. et al. Fabrication and structural studies of opal-III nitride nanocomposites // *Nanotechnology*, 2000. N. 11. P. 291—294.

De Wit R., Caumette P. An overview of the brown-coloured isorenieratene-containing green sulphur bacteria (Chlorobiaceae) // *Microbial biogeochemistry*, 1999. P. 908—910.

Degens E. T., Hunt J. M. Thermal stability of amino compounds in recent and ancient sediments. Humic acids and kerogen concentrates // *Intern. Meeting Organic Geochemistry*. Paris, 1964.

Dickie J. P., Haller M. N., Yen T. F. Electron microscopic investigations on the nature of petroleum asphaltics // *J. Colloid Interface Sciences*, 1969. V. 29. P. 475—484.

Edwards D., Selden P. The development of early terrestrial ecosystem // *Bot. J. Soctl.* 1992. V. 46. № 2. P. 337—366.

Esin D. N. Peculiarities of trophic orientation changes in palaeoniscoid assemblages from the Upper Permian of the European part of Russia // *Modern Geology*, 1997. 21. P. 185—195.

Gaskin A. J., Darragh P. J. Opaline materials and method of preparation. US Patent. N. 3497. 367. 1970.

Gelin F., Boogers I., Noordeloos A. A. M. et al. Novel, resistant microalgal polyethers: An important sink of organic carbon in the marine environment? // *Geochem. Cosmochim. Acta*, 1996. V. 60. No. 7. P. 1275—1280.

Gelin F., Boogers I., Noordeloos A. A. M. et al. Resistant biomacromolecules in marine microalgae of the classes Eustigmatophyceae and Chlorophyceae: Geochemical implications // *Org. Geochem.*, 1997. V. 26. N. 11/12. P. 659—675.

Gensel P. G., Andrews H. N. Plant life in the Devonian // *Prager scientia*, 1984. 384 p.

Gensel P. G., Strother P. K., Knoll A. H. Palynological contributions to aspects of the early evolution of land plants // 15th Int. Bot. Congr. Yokogama, Aug. 28-Sept. 3, 1993, Abst. Yokogama. 1993. P. 30.

Gensel P. G., White A. R. The morphology and ultrastructure of spores of the early Devonian trimerophyte *Psilophyton* (Dawson) Hueber and Banks // *Palynology*, 1983. V. 7. P. 221—233.

Gerson F., Huber W. Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 464 p.

Gilbert L. E., Raven P. H. Coevolution of Animals and Plants // University of Texas Press, Austin. 1975. P. 354—386.

Golubev Ye. A., Kovaleva O. V., Philippov V. N. The Characteristic of the Superstructural Organizations of Natural Solid Bitumens with AFM // *Microscopy & Microanalysis*, 2003. V. 9 (Suppl. 3). P. 306—307.

Golubev Ye. A., Kovaleva O. V., Yushkin N. P. Observations and morphological analysis of supermolecular structure of natural bitumens by atomic force microscopy // *Fuel*, 2008. V. 87. N. 1. P. 32—38.

Gourier D., Binet L., Sczypczak A. et al. Search for EPR markers of the history and origin of the insoluble organic matter in extraterrestrial and terrestrial rocks // *Spectrochimica Acta. Part A*, 2004. P. 1349—1357.

Halbagh P., Kriete, Prause B., Puteanus D. Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts // *Chem. Geol.*, 1989. № 1—2. P. 95—106.

Hantzpergue P., Baudin F., Mitta V. et al. The Upper Jurassic of the Volga basin: ammonite biostratigraphy and occurrence of organic-carbon rich facies. Correlations between boreal-subboreal and submediterranean provinces // *Crasquin-Soleau S., Barrier E. (eds). Peri-Tethys Memoir 4: epicratonic basins of Peri-Tethyan platforms. Мйм. Mus. nah. Hist. nat.*, 1998. T. 179. P. 9—33.

Harada K., Nishida S. Biochronology of some Pacific ferromanganese nodules and their growth mechanism // *La genese de nodules de manganeses. CNRS*, 1979. P. 211—216.

Hoering T. C. A comparison of melanoidin and humic acids // *Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Year book*, 1973. V. 72.

Huebner W. F., Snyder L. E. Macromolecules: from star-forming regions to comets to the origins of life // *Comets and Origin and Evolution of Life*, 2006. Springer Berlin. P. 113—136.

Ivanov A. O. Late Devonian — Early Permian chondrichthyans of the Russian Arctic // *Acta Geologica Polonica*. 1999. № 49(3). P. 267—285.

Ivanov A. & Luksevics E. Diversity and distribution of placoderms in the Upper Devonian of Russian Arctic // *Ichthyolith Issues, Spec. Publ. 6. Syktyvkar*, 2000. P. 43—45.

Ivanov A. Permian elasmobranchs (Chondrichthyes) of Russia. *Ichthyolith Issues, Spec. Publ. 6. Syktyvkar*, 2000. P. 39—42.

Ivanov A. O. & Luksevics E. Late Devonian vertebrates of the Timan // Daba un Muzejs. Riga, 1996. № 6. P. 22—33.

Kok M. D., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S. Formation of insoluble, nonhydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000. V. 64. P. 2689—2699.

LeGeros R. Z., LeGeros J. P. Brushite crystals grown by diffusion in silica gel and in solution // *J. Cryst. Growth*, 1972. V. 13—14. P. 476—480.

Mallet J. Species concepts // *Evolutionary Genetics: Concepts and Case Studies* / Eds. Fox C. W. & Wolf J. B.). Oxford University Press. Oxford, 2006. P. 367—373

Malysheva E. O., Ivanov A. O., Beznosov P. A. et al. Facies and ichthyofauna of the Kazanian from the Vym' River (Komi Republic, Russia) // *Ichthyolith Issues, Spec. Publ.* 6. Syktyvkar, 2000. P. 59—63.

Marss T. *Andreolepis* (Actinopterygii) in the Upper Silurian of Northern Eurasia // *Proc. Estonian Acad. Sci. Geol.*, 2001. 50 (3). P. 174—189.

McGregor D. C. Spores in Devonian stratigraphical correlation. In: M. R. House, C. T. Scrutton, M. G. Bassett. *The Devonian System* // *Spec. Papers in Palaeontology*, 1979. V. 23. P. 163—184.

Miller S. L. A production of amino acids under possible primitive Earth conditions // *Science*, 1953. V. 117. P. 528—529.

Miller S. L., Urey H. C. Organic compound synthesis of primitive Earth // *Science*, 1961. V. 130. No. 3. P. 245—251.

Mitter C., Farrell B., Wiegmann B. The phylogenetic study of adaptive zones: has phytophagy promoted insect diversification? // *Amer. Nat.*, 1988. V. 132. P. 107—128.

Nip M., de Leeuw J. W., Schenck P. A. Structural characterization of coal, coal macerals and their precursors by pyrolysis-gas chromatography and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry // *Coal Sci. Technology*, 1987. V. 11. P. 89—92.

Ohta M., Tsutsumi M., Ueno S. Observation of etch pits on as-grown faces of brushite crystals // *J. Cryst. Growth*. 1979. V. 47. P. 135—136.

Ohta M., Tsutsumi M. The relationship between the morphology of brushite crystals grown rapidly in silica gel and its structure // *J. Cryst. Growth*, 1982. V. 56. P. 652—658.

Orr W. L. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils // In: Leythausen D., Rullkotter J. (Eds). *Advances in Organic Geochemistry*. 1985. Pergamon Press, Oxford (Org. Geochem.), 1986. V. 10. P. 499—516.

Peters K. E., Moldowan J. M. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1993.

Rao P. S., Weil J. A., Williams J. A. S. EPR investigation of carbonaceous natural quartz single crystals // *Canadian Mineralogist*. 1989. V. 27, № 2. P. 219—224.

Riboulleau A., Derenne S., Sarret G. et al. Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the «Kashpir oil shales» (Upper Jurassic, Russian platform) // *Org. Geochem.*, 2000. V. 31. P. 1641—1661.

Riboulleau A., Derenne S., Largeau C., Baudin F. Origin of contrasted features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian platform) // *Org. Geochem.*, 2001. V. 32. P. 647—665.

Riboulleau A., Baudin F., Deconinck J.-F. et al. Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: the Upper Jurassic Kashpir oil shales (Volga basin, Russia) // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003. V. 197, No. 3-4. P. 171—197.

Richardson J. B., Ioannides N. Silurian palynomorphs from the Tannezuft and Acacus Formations, Tripolitania, North Africa // *Micropaleontology*, 1973. V. 19. P. 201—307.

Richardson J. B. Origin and evolution of the earliest land plants // *Major events in the history of life* / Edited by J. W. Schopf, Jones and Bartlett. Boston. 1991. P. 95—118.

Richardson J. B., Bonamo P. M., McGregor D. C. The spores of *Leclerqia* and the dispersed spore morphon *Acinosporites lindlarensis* Riegel: a case of gradualistic evolution // *Bull. Nat. Hist. Mus. London (Geol.)*, 1993. V. 49. № 2. P. 121—155.

Robat N., Schwarcz H. P. Problems in determining lifetimes of ESR signal in natural and burned flint by isothermal annealing // *Radiation Measurements*, 1995. V. 24. No 2. P. 161—167.

Rogerson E. C., Edwards D., Davies K. L., Richardson J. B. Identification of in situ spores in a Silurian *Cooksonia* from the Welsh Borderland // *Special Papers in Palaeontology*. 1993. № 49. P. 17—30.

Saiz-Jimenez C., de Leeuw J. W. Lignin pyrolysis products: Their structures and their significance as biomarkers // *Advances in Organic Geochemistry*, 1985 (ed. Leythaeuser D. and Rullkötter J.); *Organic Geochemistry*, 1986. V. 10. P. 869—876.

Sinninghe Damsté J. S., Koopmans M. P., Köster J., van Kaam-Peters H. M. E. et al. Molecular palaeontological evidence for photic zone anoxia in past depositional environments. Paleoenvironment and Source rock occurrence // *Organic Geochemistry: developments and applications to energy, climate, environment and human history. Selected papers from the 17th International Meeting on organic geochemistry*. Donostia — San Sebastian, 1995. P. 55—57.

Sinninghe Damsté J. S., Kock-Van Dalen A. C., de Leeuw J. W., Shenck P. A. Identification of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur-rich kerogens // *Journal of Chromatography*, 1988. V. 435. P. 435—452.

Steemans P., Herisse A., Bozdogar N. Ordovician and silurian cryptospores and miospores from southeastern Turkey // *Rev. Palaeobot. and Palynol.*, 1996. 93. № 1—4. P. 35—76.

Steemans P. Biodiversification des spores et cryptospores de l'Ordovicien au Devonien inférieur // *Paleodiversifications terres et mers comparées. International symposium Lyon*, 1998. P. 61.

Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid and Interface Sci.*, 1968. V. 26. P. 62—69.

Stratigraphic Palynology of the Palaeozoic of Saudi Arabia / Ed. Al-Hajri S., Owens B. Bahrain: Gulf PetroLink, 2000. 231 p.

Summons R. E., Powell T. G. *Chlorobiaceae* in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology // *Nature*, 1986. V. 319. P. 763—765.

Taylor W. A., Brauer D. R. Ultrastructural of in situ Devonian spores: *Barinophyton citrulliforme* // *Am. J. Bot.*, 1983. V. 70. № 1. P. 106—112.

Valukevicius J. & Kruckek S. Acanthodian biostratigraphy and interregional correlations of the Devonian of the Baltic States, Belarus, Ukraine and Russia // Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg. Frankfurt a. M., 2000. 223. P. 271—289.

Valukevicius J. New Late Silurian to Middle Devonian acanthodians of the Timan-Pechora region // Acta Geologica Polonica, 2003. 53 (3). P. 209—245.

Van Kaam-Peters H. M. E., Schouten S., Köster J., Sinninghe Damsté J. S. Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: Evidence for preservation of carbohydrates through sulfurisation // Geochim. Cosmochim. Acta, 1998. V. 62. P. 3259—3284.

Waples D. W., Machihara T. Biomarkers for geologist — a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology // AAPG methods and exploration, 1991. № 9.

Wellman C. H., Osterloff P. L., Mohiuddin U. Fragments of the earliest land plants // Nature, 2003. V. 425. P. 282—285.

Wershaw R. L., Bouner G. E. Pyrolysis of humic and fulvic acids // Geochim et Cosmochim Acta, 1969. V. 33, № 6.

Wilson C. T. R. Condensation of water vapor in the presence of dust-free air and other gases // Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1897. A.V. 189. P. 265.

Wolf A. A., Friebele E. J., Tran D. C. EPR spectra of gel-to-glass reactions // Journal of Non-Cryst. Solids, 1985. V. 71. P. 345—350.



Н. П. Юшкин,
академик РАН



А. М. Асхабов,
чл.-кор. РАН



Д. В. Камашев,
к. г.-м. н.



В. И. Ракин,
д. г.-м. н.



В. И. Каткова,
к. г.-м. н.



Г. Н. Лысюк,
к. г.-м. н.



В. П. Лютов,
к. г.-м. н.



Л. А. Анищенко,
к. г.-м. н.



С. Н. Шанина,
к. г.-м. н.



Е. А. Голубев,
к. г.-м. н.



О. В. Ковалева,
к. г.-м. н.



Д. А. Бушнев,
д. г.-м. н.



О. П. Тельнова,
д. г.-м. н.



В. С. Цыганко,
к. г.-м. н.



Т. М. Безносова,
д. г.-м. н.



В. Ю. Лукин,
к. г.-м. н.



Д. Б. Соболев,
к. г.-м. н.



П. А. Безносов,
м. н. с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ <i>Н. П. Юшкин</i>	3
ГЛАВА 1. ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ	
1.1. Минеральные истоки жизни и формирование биосферы <i>Н. П. Юшкин</i>	5
1.2. Кватароны как протобиологические структуры и прекурсоры элементов живой материи <i>А. М. Асхабов</i>	24
ГЛАВА 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО ВЕЩЕСТВА	
2.1. Синтез, свойства и модели образования надмолекулярных матриц кремнезема <i>Д. В. Камашев</i>	29
2.2. Мера неравновесности при кристаллизации биоминералов <i>В. И. Ракин</i>	44
ГЛАВА 3. БИООРГАНИЗМЫ И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ	
3.1. Взаимодействие минеральной и органической составляющих в биоминеральных образованиях <i>В. И. Каткова</i>	60
3.2. Процессы биогенного марганцеобразования на дне океана и в корях выветривания <i>Г. Н. Лысюк</i>	72
3.3. Рассеянное органическое вещество в минералах кремнезема <i>В. П. Лютеев</i>	86
3.4. Аминокислоты в природных объектах Тимано-Печорского бассейна <i>Л. А. Анищенко, С. Н. Шанина</i>	95
3.5. Структурные трансформации твердых углеводородов в природе <i>Е. А. Голубев, О. В. Ковалева</i>	117
3.6. Органическое вещество углеродистых толщ — свидетель прошлых биосфер в минеральном окружении осадочных пород <i>Д. А. Бушнев</i>	132

ГЛАВА 4. КОЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО МИРОВ В ИСТОРИИ ЗЕМЛИ

4.1. Тренды миоспор как отражение динамики коэволюции абиотических и биотических событий в фанерозое <i>О. П. Тельнова</i>	144
4.2. Событийные факторы в эволюции морской биоты палеозоя <i>В. С. Цыганко, Т. М. Безносова, В. Ю. Лукин, Д. Б. Соболев, П. А. Безносов</i>	159
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. БИОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ <i>Н. П. Юшкин</i>	181
ЛИТЕРАТУРА	184

Научное издание

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ БИОСФЕРЫ И КОЭВОЛЮЦИЯ
МИНЕРАЛЬНОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО МИРОВ**

*Утверждено к печати Ученым советом
Института геологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук*

Сборник подготовлен
информационно-издательским отделом
Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Компьютерная верстка *Г. Н. Каблиса*
Корректоры *О. В. Габова, И. Г. Рудакова*

Подписано к печати 26.11.2007
Формат 60×90^{1/16}. Гарнитура Times. Печать офсетная
Усл. печ. л. 12,6. Уч. изд. л. 12,4
Тираж 150 экз. Тип. заказ № 689

Издательство “Геопринт”
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

Отпечатано с готового оригинал-макета
ООО “Полиграфика”
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 78