

Российская академия наук
Уральское отделение
Коми научный центр
Институт геологии
Российское минералогическое общество

**МИНЕРАЛОГИЯ И ЖИЗНЬ:
ПРОИСХОЖДЕНИЕ БИОСФЕРЫ И КОЭВОЛЮЦИЯ
МИНЕРАЛЬНОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО МИРОВ,
БИОМИНЕРАЛОГИЯ**

МАТЕРИАЛЫ IV МЕЖДУНАРОДНОГО
СЕМИНАРА

Сыктывкар, Республика Коми
22—25 мая 2007 г.

Сыктывкар



2007

УДК 549

Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия: Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2007. 248 с.

ISBN 978-5-98491-022-5

В сборнике представлены материалы IV Международного семинара «МИНЕРАЛОГИЯ И ЖИЗНЬ: ПРОИСХОЖДЕНИЕ БИОСФЕРЫ И КОЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО МИРОВ, БИОМИНЕРАЛОГИЯ», в которых обсуждаются различные аспекты пограничной области в естественных науках: от происхождения жизни на Земле, структурной упорядоченности живого и минерального вещества на разных масштабных уровнях, до проблем коэволюции минерального и биологического миров. Приводятся новейшие результаты исследований биоминералов и процессов биогенного минералообразования, обсуждаются методические, методологические и философские вопросы естествознания.

Сборник представляет интерес для широкого круга специалистов естественно-научного профиля.

*Тексты докладов воспроизводятся в авторской редакции
с незначительной технической правкой.*

UDK 549

Mineralogy and Life: The Origin of Biosphere, Coevolution of Mineral and Biological Worlds, Biomineralogy: Proceedings of IV International Mineralogical Seminar. Syktyvkar: Institute of Geology of Komi SC UD RAS, 2007. 248 p.

In the collection the materials of IV International Seminar "MINERALOGY AND LIFE. THE ORIGIN OF BIOSPHERE, COEVOLUTION OF MINERAL AND BIOLOGICAL WORLDS, BIOMINERALOGY" are presented. Various aspects of a boundary fields in natural sciences are discussed: from life on the Earth origin and living and mineral substance structural orderliness on different scale levels, up to coevolution of mineral and biological worlds. Up-to-date research results of biominerals and biomineral forming processes are given, methodical, methodological and philosophical questions concerning natural sciences are discussed.

The collection is of interest for a wide range of natural scientific field experts.

The proceeding are presented as authors editions with some technical corrections.

ISBN 978-5-98491-022-5

© Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2007

ОРГАНИЗАТОРЫ

Российская академия наук
Институт геологии
Коми научного центра Уральского отделения РАН
Российское минералогическое общество

ОРГКОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

Н. П. Юшкин академик, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ

Н. Л. Добрецов академик, Сибирское отделение РАН, Новосибирск
А. М. Асхабов член-кор. РАН, Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар

ЗАМЕСТИТЕЛИ

А. Ю. Розанов член-кор. РАН, Палеонтологический институт РАН, Москва
В. И. Ракин д. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

В. И. Каткова к. г.-м. н., Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:

С. Л. Вотяков, Е. А. Голубев, А. В. Каныгин, О. В. Ковалева, В. В. Ковалевский,
А. Э. Конторович, Е. Н. Котельникова, В. П. Лютоев, Ю. Б. Марин, В. В. Масленников,
В. Н. Пармон, В. С. Цыганко, Я. Э. Юдович (Россия), А. О. Бейсеев (Казахстан),
М. А. Богдасаров (Беларусь), Ф. В. Зузук (Украина), К. Тазаки (Япония)

РЕДАКТОРСКАЯ ГРУППА

Н. П. Юшкин (отв. редактор), А. М. Асхабов, В. И. Ракин, В. П. Лютоев,
Г. Н. Каблис, Г. В. Пономарева

ПОДДЕРЖКА

Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 07-05-06032-г)
Грант Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ-5191.2006.5)

ORGANIZERS

Russian Academy of Sciences
Institute of Geology
Komi Scientific Center of Ural Branch of RAS
Russian Mineralogical Society

ORGANIZING COMMITTEE

CHAIRMAN

Yushkin, Nikolay P. academician of RAS, Institute of Geology of Komi SC of UB RAS,
Syktyvkar, Russia

COCHAIRMEN

Dobretsov, Nikolay L. academician of RAS, Siberian branch of RAS, Novosibirsk, Russia,
Askhabov, Askhab M. corresponding member of RAS, Komi Scientific Center of UB RAS,
Syktyvkar, Russia

VICE CHAIRMEN

Rozanov, Aleksey Y. corresponding member of RAS, Paleontological Institute of RAS,
Moscow, Russia
Rakin, Vladimir I. Dr. Sci., Institute of Geology of Komi SC of UB RAS,
Syktyvkar, Russia

SCIENTIFIC SECRETARY

Katkova, Valentina I. Ph. Dr., Institute of Geology of Komi SC of UB RAS,
Syktyvkar, Russia

ORGANIZING COMMITTEE MEMBERS:

Votyakov, S. L., Golubev, E. A., Kanygin, A. V., Kovaleva, O. V., Kovalevsky, V. V.,
Kontorovich, A. E., Kotelnikova, E. N., Lutoev, V. P., Marin, Yu. B., Maslennikov, V. V.,
Parmon, V. N., Tsyganko, V. S., Yudovich, Ya. E. (Russia), Beiseev, A. O. (Kazakhstan),
Bogdasarov, M. A., (Belarus), Zuzuk, F. V. (Ukraine), Tazaki, K. (Japan)

EDITORIAL GROUP

Yushkin, N. P. (editor in chief), Askhabov, A. M., Rakin, V. I., Lutoev, V. P.,
Kablis, G. N., Ponomareva, G. V.

FINANCIAL SUPPORT

Russian Fund for Basic Research (grant № 07-05-06032-g)
The grant of the President of the Russian Federation "Leading scientific schools" (SS-5191.2006.5)

МИНЕРАЛЬНЫЙ МИР И БИОСФЕРА: МИНЕРАЛЬНЫЙ ОРГАНИЗМОБИОЗ, БИОМИНЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, КОЭВОЛЮЦИЯ

Н. П. Юшкин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

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 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 конституционного и функционально единый ряд и развиваются в соответствии с общими эволюционными законами. Сравнительный анализ минеральных индивидов и биологических организмов раскрывает не только взаимообусловленность их формы и структуры, но и минералогическую предопределенность таких, приписываемых только биоорганизмам функций, как питание, обмен веществ, рост, раздражаемость, размножение, матричный механизм развития, ковариантная редупликация, единство фенотипа и генотипа, наследование, обратная связь, информационные процессы и т. п. Их развитие лежит в основе биоминеральных взаимодействий и коэволюции систем. Минеральный и биологический миры гомологичны.

Минералы многими концепциями рассматриваются не только как катализаторы неорганического синтеза биополимеров и своеобразные “воспитатели” белков, но и в качестве информационных матриц, структурно-функциональных предшественников гена и даже в качестве протогена. Случайный синтез гена путем самосборки молекул невозможен; ген должен иметь своих небологических предшественников.

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 органоминеральные конструкции. Исследования природных углеводородов 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 кон-

ституции, а среди конденсированных углеводородных молекулярных систем и органических молекулярных кристаллов, абиогенный синтез которых осуществляется как в условиях Земли, так и Космоса.

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 протобелка и могут рассматриваться как протобиоорганизмы. В последнее время появляется все больше свидетельств о предбиологической природе РНК и даже ДНК.

Высоко структурированные твердые углеродистые вещества и углеводородные молекулярные кристаллы — наиболее подходящие предбиологические системы, как для создания информационного генетического аппарата, так и для развития в простейшие живые организмы. Наиболее близкими к биологическим организмам являются абиогенные кристаллы фиброкерита, 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.

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 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. Выпестована 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.

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 глобиоз, 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 организмобиоз, т.е. структурно-функциональное развитие упорядоченных молекулярных углеводородных систем-протоорганизмов в биологические организмы.

Биологический мир не является продуктом эволюционной трансформации минерального мира. Оба они имеют общий источник происхождения — неконденсированные ионно-молекулярные системы, 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.

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 преимуще-

ственно фосфатами, оксидами, сульфидами, карбонатами. 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 характеристическим 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 (биомагнетит) 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.

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 исследовани-

ях — изучение барьерных реакций организмов на минеральные частицы, защита организмов от прямого воздействия минералов. Геохимический 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,
 - минералофизioterapia;
- минеральная фармакология
 - минералы-медикаменты,
 - минералы — компоненты лекарств;
- минералы в травматологии;
- минералы в имплантатах;
- минералы в медицинском инструментарии;
- медицинская топоминералогия;
- месторождения и ресурсы лечебных минералов.

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, небологических веществ. Но это уже уверенные подступы к нему, создание системы плацдармов для предстоящего штурма проблемы искусственного абиогенеза.

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. Наши исследования показали, что к витасинтезу можно подойти от абиогенных углеводородных структур, от минералогии. В синтезе жизни минералогическая информация может сыграть конструктивную роль и даже оказаться определяющей в конструировании ряда биоконструктивных. Считается, что до настоящего времени в научных лабораториях не было создано искусственно из небологических компонентов ни одного, самостоятельно живущего и репродуцирующегося биоорганизма. Похоже, что это не так. Ведь искусственный вирус был произведен на основе синтетической ДНК еще 35 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.

ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКАЯ ЗЕМЛЯ

СОСТАВ МЕЖЗВЕЗДНЫХ ГАЗА, ПЫЛИ И ИЗЛУЧЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТЯХ ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

А. В. Витязев, Г. В. Печерникова
Институт динамики геосфер РАН, Москва, Россия

Уже в 70-х гг. ушедшего столетия стало понятным, что наше Солнце и его планетная система родились в тесном соседстве с другими звездами. Указания на это появились фактически одновременно из двух ранее довольно несвязанных областей знания — метеоритики и астрофизики. Исследования метеоритного вещества показали, что в веществе ранней солнечной системы присутствовали короткоживущие радиоактивные элементы, такие, например, как ^{26}Al (период полураспада 0,72 млн лет), которые могут рождаться лишь при вспышках сверхновых звезд или поступать в межзвездное пространство посредством истечения атмосфер из AGB звезд. С другой стороны, астрофизики, исследующие области современного звездообразования, такие, например, как М42 (знаменитая туманность Ориона), уже знали, что звезды рождаются не поодиночке, а группами в гигантских газопылевых облаках. В туманности Ориона и других областях современного звездообразования можно наблюдать звезды с возрастными около млн. лет и массами, типичными для звезд солнечного класса или даже коричневых карликов, и в то же время массивные гиганты O и B классов, возрасты которых порядка 300 тыс. лет и меньше. Возраст наиболее молодых звезд в области Трапедии (туманность Ориона) может быть сопоставим с возрастом человеческой цивилизации.

За прошедшие десятилетия количество данных, свидетельствующих в пользу этой концепции, значительно возросло. Исследования метеоритного вещества привели к открытию дочерних элементов ряда других короткоживущих изотопов, а моделирование реакций в быстро эволюционирующих массивных звездах вместе с этими данными дает материал для примерного воссоздания обстановки, которая была 4.6 млрд лет назад в области формирования солнечной системы.

В докладе приводится сводка данных по системе короткоживущих радиоактивных элементов, обнаруженных на сегодняшний день исследователями метеоритного и планетарного вещества, и кратко обсуждаются варианты возможного звездного окружения молодого Солнца. Уже в 90-х гг. [1] мы указывали на возможность того, что “засорение” вещества протопланетного диска Солнца могло происходить не однократно [2], а многократно и эпизодически с общей длительностью порядка времени существования компактной области звездообразования ($\sim 10^7$ лет).

Астрофизические данные по составу молекул в молекулярных и диффузных межзвездных облаках и

кометах позволяют смоделировать (пока предварительно) элементный и молекулярный состав газа, вошедшего в допланетный газо-пылевой диск. В докладе будут приведены варианты состава для близких к молодому Солнцу и дальних областей протопланетного диска. Известные уже давно находки нано- и микрозерен тугоплавких минералов (типа SiC), данные по межпланетной пыли и последние данные по проекту StarDust позволяют кое-что сказать и про размеры, форму и состав межзвездной пыли, включая некоторые (пока опять же гипотетические) варианты инъекции межзвездного пылевого вещества на стадии формирования и ранней эволюции планет. Кратко обсуждаются фрактальная структура межзвездных и межпланетных пылинок и проблема выживаемости органики в связи с общими идеями о возможно межпланетной и межзвездной панспермии.

Особое внимание в докладе уделяется виду и мощности космического излучения на стадии формирования протосолнечной туманности (Solar proplyd) и позже — на стадии продвинутого планетообразования и ранних стадий эволюции Земли и планет. Приводятся наши оценки плотности излучения от ближайших звезд, основанные на данных по областям современного звездообразования. Соответствующие цифры сравниваются с оценками, имеющимися для излучения в рентгене и ультрафиолете для молодого Солнца.

В заключение кратко описывается ситуация в приповерхностных примитивных геосферах для Земли в катархее. Суммируются результаты, полученные авторами (см., например, [3]) при работе по Проекту 1.2.8. “Процессы на завершающей стадии формирования Земли” Программы № 18 Президиума РАН “Проблемы зарождения биосферы и ее эволюции”, с учетом новых оценок, полученных в настоящей работе.

Литература

1. Витязев А. В., Печерникова Г. В., Сафронов В. С. Планеты земной группы: Происхождение и ранняя эволюция. М.: Наука, 1990. 296 с.
2. Cameron A. G. W., Truran J. W. The supernova trigger for formation of the solar nebula // Icarus, 1977. V. 30. P. 447—461.
3. Витязев А. В., Печерникова Г. В. Импаکتы и эволюция ранней Земли // Катастрофические воздействия космических тел / Под ред. В. В. Адушкина и И. В. Немчинова. Институт динамики геосфер РАН. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2005. С. 251—265.

РОЛЬ РЕАКЦИИ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ В ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ТИТАНА

В. А. Дорофеева

Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва, Россия

В результате прямых измерений, проведенных в конце 2005 года с помощью космического зонда Huygens, в атмосфере Титана помимо N_2 (~95 %), был обнаружен метан, содержание которого меняется с высотой: от ~2 % на высотах ~150 км до ~5 % вблизи поверхности спутника [1]. CH_4 является важнейшим предбиологическим соединением: в стратосфере обнаружены многочисленные органические соединения, образовавшиеся в результате его фотолиза. По мнению многих специалистов, современные условия на Титане схожи с теми, которые были на Земле около четырех миллиардов лет назад, когда на ней только зарождалась жизнь. Имеющиеся данные позволяют заключить, что понимание происхождения метана является ключом к пониманию происхождения самого спутника. В работе анализируются три существующие гипотезы. 1 — источником метана могли быть ледяные планетезимали, образовавшиеся в допланетном диске в зоне питания Сатурна и содержавшие в своем составе клатрат $CH_4 \cdot 5,75H_2O$. 2 — метан образовался в результате восстановления CO_2 водородом, выделявшимся в реакции серпентинизации оливина — одного из компонентов ядра Титана. 3 — образование CH_4 связано с термическим разложением тугоплавких органических соединений, аналогичных тем, которые были экспериментально обнаружены в веществе комет. Анализ предполагаемых источников метана в атмосфере Титана основан на результатах моделирования эволюции термической структуры солнечной небулы и структуры протоспутниковых дисков Юпитера и Сатурна [2, 3], а также сравнительного анализа состава летучих в атмосферах планет-гигантов и в составе их регулярных спутников. В работе обосновывается вывод о ключевой роли реакции серпентинизации оливина в образовании метана, входящего в состав атмосферы Титана. Рассмотрены космохимические следствия, вытекающие из полученных выводов.

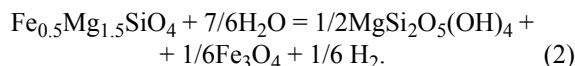
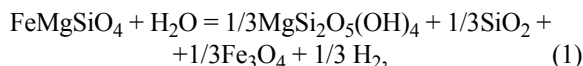
Согласно современным представлениям, основным источником летучих на планетах-гигантах и их регулярных спутниках были ледяные планетезимали, образовавшиеся в околосолнечном протопланетном диске в зоне питания этих планет и содержавшие в своем составе конденсаты и клатраты различных газов, вплоть до клатрата Kг. Образование спутников, в том числе и Титана, происходило на заключительной стадии образования Юпитера и Сатурна в окружавших их газопылевых аккреционных протоспутниковых дисках. К сожалению, в виду неопределенности численных значений входных параметров математических моделей таких дисков [2, 3] (в частности значения аккреционного потока массы на протоспутниковый диск), нельзя определенно сказать, какие максимальные температуры существовали в них. Поэтому существует неопределенность — какие твер-

дые соединения летучих, входившие в состав ледяных планетезималей были разрушены, а какие нет и, таким образом, могли войти в состав регулярных спутников. И если в отношении N_2 — основного компонента атмосферы Титана — существует вполне обоснованное представление, что его происхождение связано с аккрецией кристаллогидрата аммония, подвергшегося затем фотохимическому разложению, то относительно источника CH_4 единого мнения не существует. Им, в принципе, как и на Сатурне, мог быть кристаллогидрат метана, но тогда вместе с ним должен был быть аккрецирован и кристаллогидрат Хе, который образуется практически при тех же P — T -условиях, что и $CH_4 \cdot 5,75H_2O$. Однако при точности измерения $x_{Хе} = 10^{-8}$ ксенон, также как и криптон, в атмосфере Титана обнаружен не был [1]. Предположительно Хе может находиться в растворенном виде в слое воды, заключенным между внешней ледяной корой и силикатным ядром. Но с необходимостью существующая в этом слое конвекция, которая предопределяет равномерное распределение всех растворенных газов по высоте водного слоя, исключает возможность выноса в атмосферу в процессе криовулканизма только одного CH_4 .

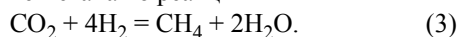
Другая гипотеза состоит в том, что метана мог образоваться при термическом разложении сложных органических соединений, подобных тем, что были экспериментально обнаружены в кометах. Этот источник представляется вполне реальным, но он мог существовать только в период дифференциации Титана, поскольку требует весьма высоких температур (до 700 К). В то же время постоянно протекающий в атмосфере спутника фотолиз метана приводит к его потере и вынуждает искать дополнительный источник CH_4 , действующий более продолжительное время, вплоть до настоящего времени.

В качестве такого источника представляется вполне обоснованным рассматривать двуокись углерода, как это впервые было предложено в [4]. Действительно, при температурах близких к T образования $NH_3 \cdot H_2O$ из газовой фазы допланетного диска конденсировалась и CO_2 . На ее долю приходилось ~20 % от общего содержания углерода (SC) в газовой фазе допланетного диска, а фиксация в твердой фазе в виде конденсата началась уже при понижении температуры до 80 К ($P = 10^{-6}$). Кроме того, в отличие от других углеродсодержащих частиц (CH_4 и CO), которые переходят в твердую фазу только в виде клатратов типа $M \cdot 5,75H_2O$ и поэтому их содержание в твердой фазе зависит от количества “свободных” молекул воды, CO_2 переходит в конденсированную фазу полностью, в соответствии с термодинамикой равновесия $CO_{2(газ)} = CO_{2(конд)}$. В процессе формирования силикатного ядра Титана за счет радиогенного тепла, вокруг него образовалась мантия,

представляющая собой слой жидкой воды с растворенными в ней газами — NH_3 , CO_2 , H_2S . Можно полагать, что одним из основных компонентов ядра был оливин, который при взаимодействии с водой образует, наряду с другими компонентами, молекулярный водород. При серпентинизации оливина количество выделившегося водорода тем больше, чем выше в нем содержание фаялита:



Однако, исследования показали [5], что экзотермическое протекание реакции серпентинизации происходит при содержании форстерита в твердом растворе оливина выше 25 мол. %, при $T > 300$ °C и $P > 500$ бар, при pH ниже нейтральной. При этих же условиях происходит образование метана по реакции



Все необходимые для протекания реакций (1—3) условия вполне реализуются в зоне контакта водяного слоя с силикатным ядром.

Сделанный вывод о роли ключевой реакции серпентинизации в образовании метана в атмосфере Титана позволяет рассмотреть некоторые космохимиче-

ские выводы, перечислим важнейшие из них. 1. Минимальные температуры в протоспутниковом диске Сатурна были $T = 70\text{—}65$ К при $P = 10^{-5}\text{—}10^{-7}$ бар. 2. Полученное ограничение позволяет установить интервал возможного изменения входных параметров моделей протоспутниковой диска Сатурна. 3. Использование этих ограничений применительно к протоспутниковому диску Юпитера позволило сравнить условия образования Титана и близкого ему по массе, строению и составу Ганимеда.

Литература

1. Niemann H. B., Atreya S. K. et al. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe // *Nature*, 2005. V. 438. С. 779—784.
2. Макалкин А. Б., Дорофеева В. А. Модели протоспутниковой диска Сатурна: Условия образования Титана // *Астрономический вестник*, 2006. Т. 40. № 5. С. 1—16.
3. Дорофеева В. А., Макалкин А. Б. Эволюция ранней Солнечной системы. Космохимические и физические аспекты проблемы. М.: Едиториал УРСС, 2004. 261 с.
4. Atreya, S. K., Adams, E. Y. et al. Titan's methane cycle // *Planetary and Space Science*, 2006. V. 54. С. 1177—1187.
5. Oze C., Sharma M. Serpentinization and inorganic synthesis of H_2 in planetary surfaces // *Icarus*, 2007. V. 186. P. 557—561.

ЭВКРИТ ПОМОЗДИНО — КОСМИЧЕСКИЙ РОВЕСНИК ЗЕМЛИ

Б. А. Мальков¹, С. И. Плоскова², Е. В. Жангуров³

¹ Коми государственный педагогический институт,

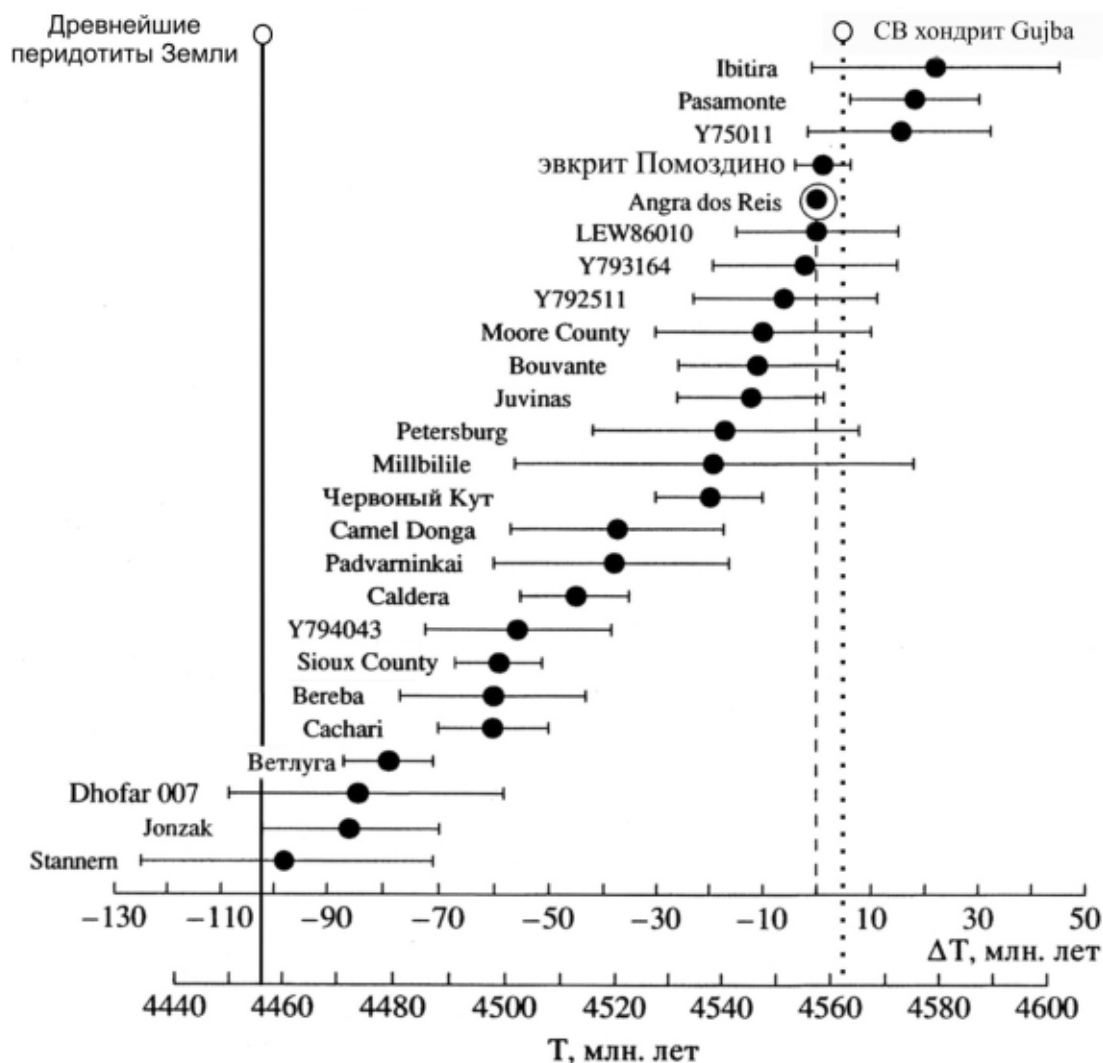
² Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,

³ Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Главные петрохимические особенности брекчиевидного эвкрита Помоздино, найденного летом 1964 г. в Усть-Куломском районе, заключаются в обилии анортита, высокой магнезиальности, обогащенности РЗЭ, присутствии серы и фосфора, ничтожном количестве калия и углерода [4]. Химический и минеральный состав всех известных эвкритов довольно близок [10, 15]. Их главные породообразующие минералы: пироксен (средний состав $\text{Wo}_{16}\text{Fs}_{49}$) и анортит (средний состав An_{85}), — находятся в пропорции 3 к 2. Их аксессуарные минералы хромит и ильменит. В некоторых эвкритах, например в Camel Donga из Западной Австралии, появляются дополнительно троилит, самородное железо и фаза SiO_2 [10, 15]. В их тонкозернистом плагиоклаз–пироксеновом матриксе присутствуют литокласты габбро и долеритов. Изотопный анализ радионуклидов указывает [8], что общий временной диапазон формирования серии из 25 эвкритов находится в интервале 4460—4570 млн лет назад (см. рисунок). Эвкрит Помоздино принадлежит к числу древнейших из них. Его “абсолютный” возраст ~4560 млн лет [8]. Он несколько

меньше времени формирования первых протопланетных тел, возникших в Солнечной системе. Это время определено $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ изотопным методом по молодым (импактным) оливиновым хондрам в СВ углестом хондрите Gужба и составляет 4562.68 ± 0.49 млн лет [14]. Ахондриты Помоздино и Camel Donga с возрастными 4560 и 4520 млн лет [8] заметно моложе СВ хондрита Gужба. Наиболее древний возраст объектов Солнечной системы $4566 \pm 2/-1$ млн лет измерен Pb–Pb методом по богатым кальцием и алюминием включениям из углестого хондрита Allende [7].

Ахондриты–эвкриты — это фрагменты астероидов, т. е. остатки того космического материала, из которого сформировались все планеты земной группы. На первом этапе из обогащенных частицами районов около-солнечной туманности в результате капельной конденсации горячего вещества формировались силикатные хондры [11], которые объединялись благодаря гравитации в более крупные агрегаты: хондриты. А хондриты, в свою очередь, в результате столкновений в допланетном облаке сформировали первые протопланетные тела. Время формирования и разогрева тысячекилометровых



Относительный (ΔT) и “абсолютный” (T) Pb–Nd возраст 25 эвкритов, в том числе Помоздино и Camel Donga [8], и абсолютный $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраст молодых (импактных) оливиновых хондр в СВ углистом хондрите Gujba [14]. “Нулевая точка” временной шкалы — $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраст ангрита Angra dos Reis [8]. Для сравнения показан абсолютный возраст древнейших перидотитов Земли [3]

тел за счёт короткоживущего ^{26}Al , по данным Hf–W изотопной системы, оценивается в 3–4 млн лет [6, 7]. В это же время появились и зародыши будущих планет Солнечной системы. Взаимные столкновения планетезималей продолжались около 30 млн лет. Планеты земной группы нарастили свои массы за счёт аккреции вещества множества других протопланетных тел. Время формирования Марса и его ядра, по данным Hf–W системы, оценивается в 15 млн лет. Продолжительность роста Земли с одновременным формированием её ядра составляет около 30 млн лет [6, 7]. Формирование протопланетных тел сопровождалось разогревом их вещества за счёт энергии ударов и радиоактивного распада короткоживущего ^{26}Al (период полураспада 0.72 млн лет), плавлением и дифференциацией. Ахондриты и железные метеориты представляют обломки таких разрушенных при космических столкновениях дифференцированных родительских тел. Эвкрит Помоздино представляет небольшой (массой ~327 г) поверхностный фрагмент астероида Веста.

Согласно сценарию умеренно горячего формирования планет земной группы [2], Земля родилась в ре-

зультате аккреции космического материала из около-солнечного диска около 4570 млн лет назад и затем набирала свою конечную массу за счёт планетезималей и их осколков ещё около 30–100 млн лет. При этом происходили разогрев и дифференциация земного вещества с формированием в конечном итоге примитивной мантии и железоникелевого ядра. Древнейшие на Земле перидотиты, вынесенные на поверхность кайнозойскими базальтами Монголии, имеют средний модельный изотопный Pb–Pb возраст 4457 ± 12 млн лет, отвечающий возрасту примитивной мантии Земли [3]. Он согласуется с оценками длительности формирования ядра и комплементарной ему примитивной мантии, рассчитанной для U–Th–Pb системы [12], и совпадает с возрастом самых “молодых” эвкритов, предполагаемых фрагментов астероида Веста [8]. Алмаз, лондейлит, стишовит, рингвудит, присутствующие в метеоритах, имеют явно импактное происхождение. Напротив, в недрах крупных планетных тел образование алмазов и других барофильных минералов при высоких статических давлениях происходило уже на самых ранних этапах их (планет) дифференциации

благодаря присутствию различных форм углерода в исходном метеоритном веществе [1, 5]. В железных, железокремнистых и каменных (уреилиты) метеоритах углерод присутствует в виде графита, чаонита, лонсдейлита и в составе углеродсодержащих фаз типа когениита $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$ и карбида кремния. В эвкритях зафиксированы самые низкие ($<0,03\%$) содержания углерода среди метеоритов [10]. В хондритах обнаружены микронные частицы алмаза, корунда, шпинели, карбида кремния, считающихся межзвёздной пылью, сформировавшейся до образования Солнечной системы [7]. Среднее содержание углерода в оливин-бронзитовых хондритах — $0,09\%$, оливин-гиперстеновых — $0,08\%$. Энстатитовые хондриты обогащены углеродом и содержат в среднем $0,40\%$ C. В углистых хондритах содержания углерода колеблются от $0,1$ до $4,8\%$. В них содержится до 7% сложных органических соединений с изотопно-лёгким составом углерода [1]. Выяснение происхождения этих соединений — одна из основных проблем космохимии углерода. Изохронный $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраст молодых оливиновых хондр в углистом хондрите Gujba — $4562,86 \pm 0,49$ млн лет [14] и модельный Pb–Pb возраст богатых кальцием и алюминием включений из углистого хондрита Allende — $4566 \pm 2/-1$ млн лет [7] указывают на абиогенное формирование органического вещества в ранней Солнечной системе. Абсолютный возраст эвкрита Помоздино (~ 4560 млн лет) и других древнейших ахондритов довольно близок времени образования протопланетного зародыша нашей Земли ~ 4567 млн лет назад. То есть, родительские тела ахондритов — вероятные космические ровесники нашей Земли.

Литература

1. Вдовыкин Г. П. Органические соединения углистых хондритов // Проблемы космохимии и метеоритики. Киев: Наукова думка, 1971. С. 133–156.
2. Витязев А. В., Печерникова Г. В. Ранняя дифференциация Земли и проблема лунного состава // Физика Земли, 1996. № 6. С. 3–16.
3. Глебовицкий В. А., Никитина Л. П., Салтыкова А. К. и др. Термальная и химическая неоднородность верхней мантии Байкало-Монгольского региона // Петрология, 2007. Т. 15, № 1. С. 61–92.
4. Кваша Л. Г., Дьяконова М. И. Эвкрит Помоздино // Метеоритика, 1972. Т. 32. С. 109–115.
5. Мальков Б. А. Алмазоносная мантия — продукт ранней эволюции Земли // ДАН СССР, 1980. Т. 252, № 1. С. 175–177.
6. Печерникова Г. В. Время роста Земли // Доклады АН, 2005. Т. 401, № 3. С. 391–394.
7. Рассказов С. В., Брандт С. Б., Брандт И. С., Иванов И. В. Радиоизотопная геология в задачах и примерах. Новосибирск: Гео, 2005. 268 с.
8. Щуколюков Ю. А., Назаров М. А., Корочанцева Е. В. Радиационный возраст и время формирования нового метеорита-ахондрита Dhofar-007 (Оман) — фрагмента породы с астероида Веста // Петрология, 2007. Т. 15, № 1. С. 3–20.
9. Ciesla F. J., Hood L. L. The nebular shock wave model for chondrule formation: shock processing in a particle-gas suspension // Icarus, 2002. Vol. 158. P. 281–293.
10. Cleverly W. H., Jarosewich E., Mason B. Camel Donga meteorite, Nullarbor Plaine, Western Australia // Meteoritics, 1986. Vol. 21, No. 3. P. 263–269.
11. Cuzzi J. N., Alexander C. M. O'D. Chondrule formation in particle-rich nebular regions at least hundreds of kilometers across // Nature, 2006. Vol. 441, No. 7092. P. 483–485.
12. Galer S. J. G., Goldstein S. L. Influence of accretion on lead in the Earth // Earth Processes: Reading the Isotopic Code. Eds. A. Basu, S. R. Hart. Amer. Geophys. Union, Washington, DC, 1996. P. 75–98.
13. Kleine T., Mezger K., Palme H. The Hf-W age of lunar magma ocean // Lunar. Planet. Sci., 2005. Vol. 36. P. 1940.
14. Krot A. N., Amelin Y., Cassen P., Meibom A. Young chondrules in CB chondrites from a giant impact in the early Solar System // Nature, 2005. Vol. 436, No. 7053. P. 989–992.
15. Palme H., Wlotzka F., Spettel B. et al. Camel Donga: a eucrite with high metal content // Meteoritics, 1988. Vol. 23. P. 49–57.

ИЗУЧЕНИЕ МЕТЕОРИТНОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Г. П. Вдовыкин¹, В. А. Алексеев², Н. Н. Мельник³

¹ Институт истории естествознания и техники РАН,

² Институт земного магнетизма и ионосферы РАН,

³ Физический институт РАН, Москва, Россия

В метеоритах содержится 0,02—4,00 % углерода, находящегося в различных минеральных формах, изучение которых имеет значение при исследовании проблем происхождения жизни (Г. П. Вдовыкин “Метеориты и жизнь”, 1970).

Нами проведено исследование строения микрочастиц углерода методом комбинационного рассеяния света (КРС). Аналитическая методика и спектры стандартных образцов опубликованы в работе Н. Н. Мельника и др. (1998). Спектры КРС регистрировались на французском спектрометре, источником лазерного излучения является аргон-криптоновый лазер; пространственное разрешение составляет 5 мкм.

Исследовались метеоритные микрочастицы полимерного органического вещества, выделенные кислотной обработкой из углистых хондритов Старое Борис-

кино, Мигеи (тип С2), Каинсаз (тип С3); образцы (в порошке) углистых хондритов Мигеи, Allende без выделения из них органических полимеров; микрочастицы алмаза из уреилита Haverг; углерод, рассеянный в металле железного метеорита Canyon Diablo.

Спектры КРС органических полимеров из углистых хондритов сходны. Это дублет из двух уширенных полос с максимумами при 1350 и 1575 см⁻¹. Спектр метеоритного алмаза представляет одиночную линию при 1332 см⁻¹. На спектре КРС рассеянного углерода из метеорита Canyon Diablo проявился дублет из двух широких полос с максимумами при 1340 и 1550 см⁻¹, что характеризует неупорядоченный графит. Результаты исследования являются дополнительными характеристиками минералогии метеоритного углерода.

РОЛЬ МИНЕРАЛОВ В ПРОИСХОЖДЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ И БИОСФЕРЫ

КВАТАРОНЫ КАК ПРОТОБИОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕМЕНТОВ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

А. М. Асхабов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Ранее мы рассматривали кватароны как особую форму кластерной самоорганизации неорганического вещества на наноуровне. Однако практически с самого начала было ясно, что кватароны проявляют ряд черт, присущих живой материи. Чтобы подчеркнуть эту их специфичность и отличие от обычных оптимизированных по энергии и геометрии жестких равновесных кластеров, кватароны даже назывались “живыми” кластерами. Кватароны предлагалось рассматривать не только как протоминеральные, но и как протобиологические структуры, как неживые модели живого. Недавно выяснилось, что кватароны могут играть важную роль и в самом процессе происхождения жизни. В результате сформировалась очередная гипотеза абиогенеза, в котором кватароны выступают как концентраторы основных биогенных элементов и место первичного синтеза.

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, образующиеся в пересыщенных водных парах, являются своеобразными реакторами (“формочками”) для синтеза или селекции из окружающей среды таких соединений — составных частей живой материи.

Разработанная в рамках кватаронной концепции обобщенная схема абиогенеза выглядит следующим образом:

Образование водных кватаронов в атмосфере → захват и консервация в полостях кватаронов атомов Н, О, С, N и Р, необходимых для формирования азотистых оснований, фосфатных групп, D-рибозы и т. д. → конденсация кватаронов с “гостевыми” атомами, молекулами (возможно также 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 → образование способных к саморепликации нуклеиновых кислот, синтез белка → возникновение доклеточной жизни → формирование одноклеточных организмов.

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 определенного состава, находящейся в неравновесных условиях. Этот процесс может повторяться многократно и иметь мес-

то во многих местах. Возможно, это происходит и сейчас там, где создаются подходящие условия.

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.). Вместе с тем, она принципиально отличается от них в части 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.

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 жидкой фазе с динамичной структурой 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. 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.

В данной гипотезе пока неизвестно, что определяет присущую живой материи монокхиральность. Причину, во-видимому, следует искать в структурных особенностях воды и механизме взаимодействия полимерных молекул. Другой не совсем ясный вопрос связан с обеспечением соответствующего химического состава 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.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 05-05-65112) и Программами фундаментальных исследований Президиума и ОНЗ РАН.

ФУЛЛЕРЕНЫ В СТРУКТУРАХ БИОЛОГИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Ю. Л. Войтеховский¹, Д. Г. Степенчиков¹, М. Г. Тимофеева¹, О. В. Моргунова²

¹ Геологический институт Кольского НЦ РАН,

² Кольский филиал Петрозаводского государственного университета, Апатиты, Россия

Общим принципом эволюции биологических и минеральных систем является оптимизация материальных и энергетических затрат для достижения своих — поражающих воображение внешними проявлениями — целей. В докладе приведены примеры биологических и минералогических объектов, использовавших в борьбе за выживание одну и ту же структуру — полиэдрический каркас типа (квази) фуллерена.

Как полиэдр, на котором разрешены лишь 5- и 6-угольные грани, сходящиеся по три в каждой вершине, фуллерен в идеальном виде проявлен в углеродистых молекулах C_n , а также более сложных комплексах, синтезированных на их основе (рис. 1, 2). Но стоит заметить, что ребра фуллерена в этом случае суть химические связи между атомами и в этом смысле виртуальны.

Структура фуллерена воплощена в капсидах икосаэдрических вирусов (рис. 3). Каждый капсид представляет собой икосаэдр с гранями — фрагментами плотнейших укладок белковых глобул. На уровне глобул он представляет собой (симплициальный) полиэдр из 3-угольных граней, сходящихся по 5 и 6 в каждой вершине. Полиэдр, ду-

альный к икосаэдру — додекаэдр — есть простейший фуллерен. Полиэдры, дуальные к указанным симплициальным, суть также фуллерены, но более сложные.

Еще более зримо фуллерен — додекаэдр — воплощен в скелете *Circogonia dodecahedra*, а в скелете *Circogonia icosahedra* очевиден дуальный полиэдр — икосаэдр. В отличие от предыдущих примеров, здесь кремнистые ребра полиэдров представлены материально. Квази-фуллереновые полиэдрические мотивы в строении большого числа других представителей *Radiolaria* видны из рис. 4.

Как ранее было показано авторами, в природе теоретически возможны три комбинаторных разновидности взрослых 16-клеточных ценобиов зеленой водоросли *Pandorina morum* (Müll.) Bory. Лабораторный эксперимент показал, что из них реализуются лишь два, принадлежащих к типу фуллерена (рис. 5). Один из них, с точечной группой симметрии 222, может обладать энантиоморфным двойником.

Ruellia grandiflora — красивый цветок со сферической пыльцой, на поверхность которой природой нанесена сеть стенок, образующих ее полиэдрическое

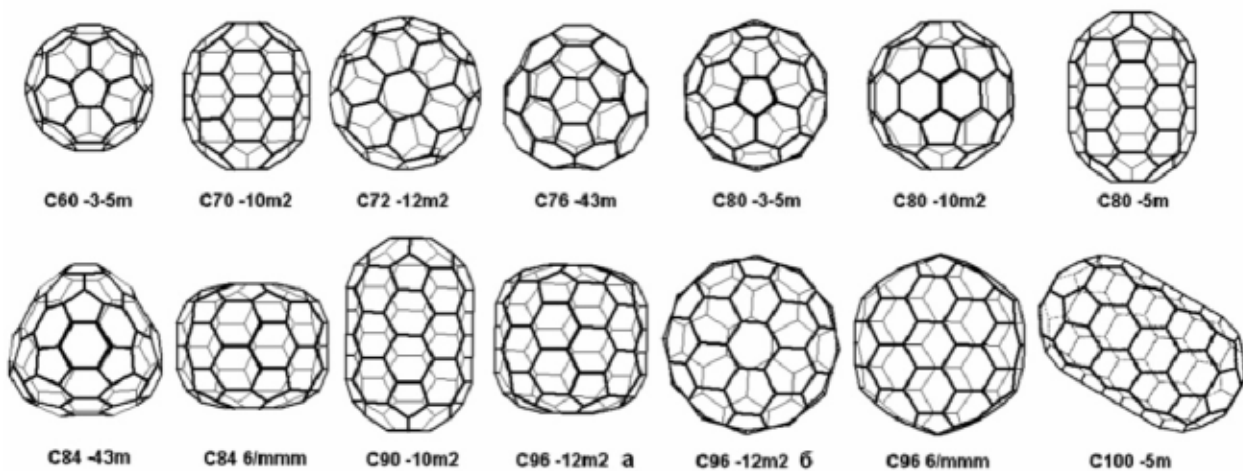


Рис. 1. Потенциально стабильные фуллерены C_{60} — C_{100}

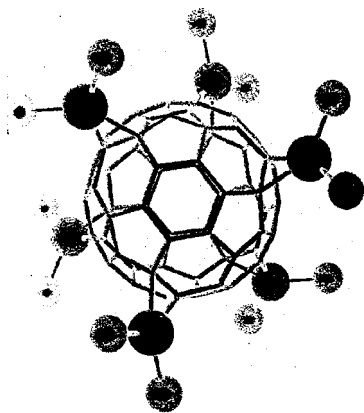
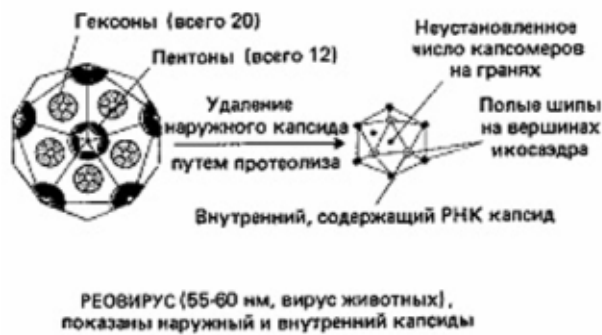


Рис. 2. Экзоэдрал $\{(C_2H_5)_3P_2Pt\}_6C_{60}$

разбиение типа квази-фуллерена — с небольшим числом 7-угольных граней (рис. 6).

В устройстве соцветий зонтичных растений и обыкновенного одуванчика (рис. 7) просматривается тот же мотив — папиллусы (парашютики), расталкивая друг друга, достигают равновесного расположения на сфере. Макушки папиллусов образуют точечную (r, R) -систему на сфере, для которой разбиение по Вороному-Дирихле есть полиэдр квази-фуллеренового типа. Идеальную структуру фуллерена нарушает вмешательство стебля растения, чем, видимо и определено появление редких 7-угольных граней в разбиении по Вороному-Дирихле.

В качестве последнего примера укажем распределение игл на поверхности рыб семейства *Tetra-*



РЕОВИРУС (55-60 нм, вирус животных), показаны наружный и внутренний капсиды



АДЕНОВИРУС (60-90 нм, вирус животных)

Рис. 3. Икосаэдрические Viruses

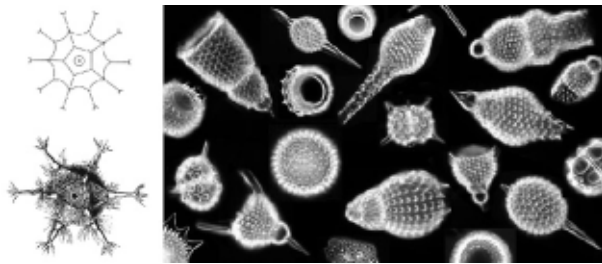


Рис. 4. Квазиполиэдрические Radiolaria

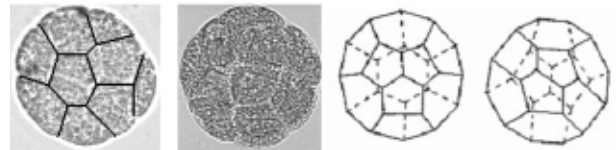


Рис. 5. Полиэдрические ценобии Pandorina morum



Рис. 6. Пыльца Ruellia grandiflora



Рис. 7. Соцветие Taraxacum officinale

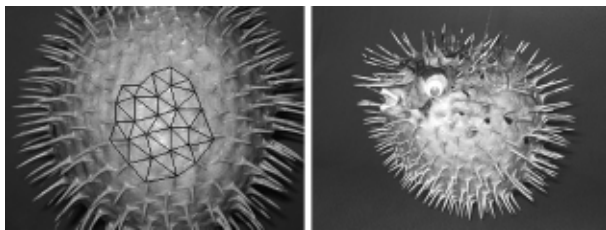


Рис. 8. Поверхность Tetraodontidae

odontidae (рис. 8). Авторами изучены два его представителя. Разбиения по Вороному-Дирихле построены для участков поверхности, не занятых органами, составляющих около 60 % поверхности сферы. В них участвуют 5- и 6- с резко подчиненным числом 7-угольников, т. е. форма Tetraodontidae также является квази-фуллереном. Можно показать, что тогда из уравнения Эберхардта для простого полиэдра следует соотношение: $f_5 = 12 + f_7$ без ограничений на f_6 , где f_n — числа n-угольников. Исходя из легко определяемого числа полиэдров (равного числу иголок) в разбиении Вороного-Дирихле, с помощью имеющихся компьютерных программ можно смоделировать соответствующие полиэдры и, далее, определить, специфичны ли участки поверхности, на которых при-

рода расположила органы питания, зрения и движения.

Литература

1. Войтеховский Ю. Л. О морфологическом разнообразии колоний *Pandorina morum* (Müll.) Bory (Volvocaceae) // Журнал общей биологии, 2001. Т. 62. № 5. С. 425—429.
2. Войтеховский Ю. Л., Тимофеева М. Г., Степенищikov Д. Г. Принцип Кюри и морфологическое разнообразие колоний *Pandorina morum* (Müll.) Bory (Volvocaceae) // Журнал общей биологии, 2006. Т. 67. № 3. С. 206—211.
3. Геккель Э. Красота форм в природе. СПб.: Товарищество "Просвещение", 1902. Вып. 1—18. Табл. 1—90.
4. Керл Р. Ф., Смоли Р. Э. Фуллерены // В мире науки, 1991. № 12. С. 14—24.
5. Мордохай-Болтовской Д. Д. Геометрия радиолярий // Уч. зап. Ростовского-на-Дону госуниверситета. 1936. Вып. VIII. С. 3—91.
6. Рис Э., Стернберг М. От клеток к атомам. Иллюстрированное введение в молекулярную биологию. М.: Мир, 1988. 144 с.
7. <http://www.micro.magnet.fsu.edu/micro/gallery/radiolarians/radiolarians.html>
8. <http://search.yahoo.com/search?p=Ruellia+grandiflora&fr=yfp-t-501&toggle=1&cop=mss&ei=UTF-8>

ЭНЕРГЕТИКА ЗЕМЛИ И БИОСФЕРА

Ф. Я. Корытов
ИГЕМ РАН, Москва, Россия

Главным источником энергии в жизни Земли, включая ее гидросферу, атмосферу и биосферу, являются трансмантийные флюиды (геофлюиды), которые постоянно, но с разной интенсивностью в пространстве и во времени, выделяются из ядра Земли.

Оно, как и ядра всех других планет (и их спутников) Солнечной системы, состоит в основном из водорода, гелия, углерода, кислорода, азота, хлора, железа, кремния и других химических элементов и представляет собой огромный и неоднородный плазмотрон. В нем происходят ядерный синтез и плазмохимические реакции, которые и являются основным источником энергии и вещества в жизни Земли.

Эта энергия, поступающая в разной форме в земную кору и на её поверхность, сопровождается различными видами электромагнитных и лазерных излучений, а также ультразвуком.

Всё это определяет основные свойства геофлюидов, из которых формируются месторождения углеводородов и всех других полезных ископаемых. С такими же геофлюидами связаны также разнотипный вулканизм (например: магматический, газовый, водный, грязевый и песчаный) и разные катастрофические явления (землетрясения, наводнения, пожары и т. п.).

Геофлюиды создали биосферу, которая, как известно охватывает атмосферу, гидросферу и литосферу. Поэтому является закономерным то, что микроорганизмы (вирусы, бактерии и т. п.) обнаружены практически везде, включая природные углеводороды (газ, нефть, уголь, торф и др.)

Углеводороды содержат также содержат газообразные, жидкие, жидкокристаллические и твердые наночастицы разных размеров, состава и формы, например: сферолитов, трубок, капель, колец, дендритов, гранул, спиралей, пленок и кристаллов. Так во всех типах углей (от бурых до антрацитов) широко распространены наноминералы самородных металлов, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и других соединений, включая карбиды, гидриды, хлориды, фториды, фуллерены и алмазы. Все они формируются в наноструктурированных (обычно полимерных) углеводородных системах различного генезиса (от нанокристаллизации до нанометасоматоза).

Состав, морфология, размеры, ориентировка и количество наноминералов в углеводородах определяют все их физико-химические свойства.

Геофлюиды и ныне играют ведущую роль в эволюции минерального и биологического миров, ибо их формирование обязано, прежде всего, процессам самоорганизации в плазмах разного состава и строения.

АТМОЭЛЕКТРОГЕННЫЙ СИНТЕЗ ПИРОБИТУМОВ И БЕЛКОВЫХ АМИНОКИСЛОТ В ФИТОФУЛЬГУРИТЕ

А. Ю. Лысюк
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Нами совместно с Г. А. Юргенсоном и Н. П. Юшкиным [1, 2] открыт новый тип геологических образований — фитофульгуриты, образующиеся в результате удара молнии в растительные массы и неизвестное ранее природное явление электроатмогенного образования твердых углеводородов, расширяющих представления о факторах, процессах и механизмах преобразования вещества литосферы.

Геологическим следствием ударов молний в горные породы, как известно, являются фульгуриты — трубчатые или каплевидные образования, состоящие из стекла, реликтов вмещающих пород и минеральных новообразований. Выделяются два типа фульгуритов, определяемых характером пород мишени: *клатофульгуриты* (алевро- или псаммито-), образующиеся по различным рыхлым породам, и *петрофульгуриты*, являющиеся следствием разряда молний на обнаженную скальную поверхность твердых горных

пород. Новый, не известный ранее, тип фульгуритов *фитофульгурит*, образовался по растительности.

Фитофульгурит представляет собой войлокоподобный ячеистопористый агрегат сросшихся волоконных, гроздевидных, каплевидных сферических образований, местами с явно выраженной субпараллельной ориентацией волокон, возможно, наследующей положение мумифицированных стеблей травы.

Волокна и подобные им образования, резко преобладающие в строении агрегата, сильно варьируют по длине от долей миллиметра до 30 мм, и по толщине — от 0,05 до 2 мм. Поперечное сечение круглое, эллиптическое, чаще всего изометричное, неправильной формы. Поверхность обычно неровная, бугристая, пузырчатая, морщинистая, волокна не выдержаны по толщине, нередко имеют наросты и ответвления, иногда приобретают сосулькообразную или каплевидную форму (рис. 1, А—К).

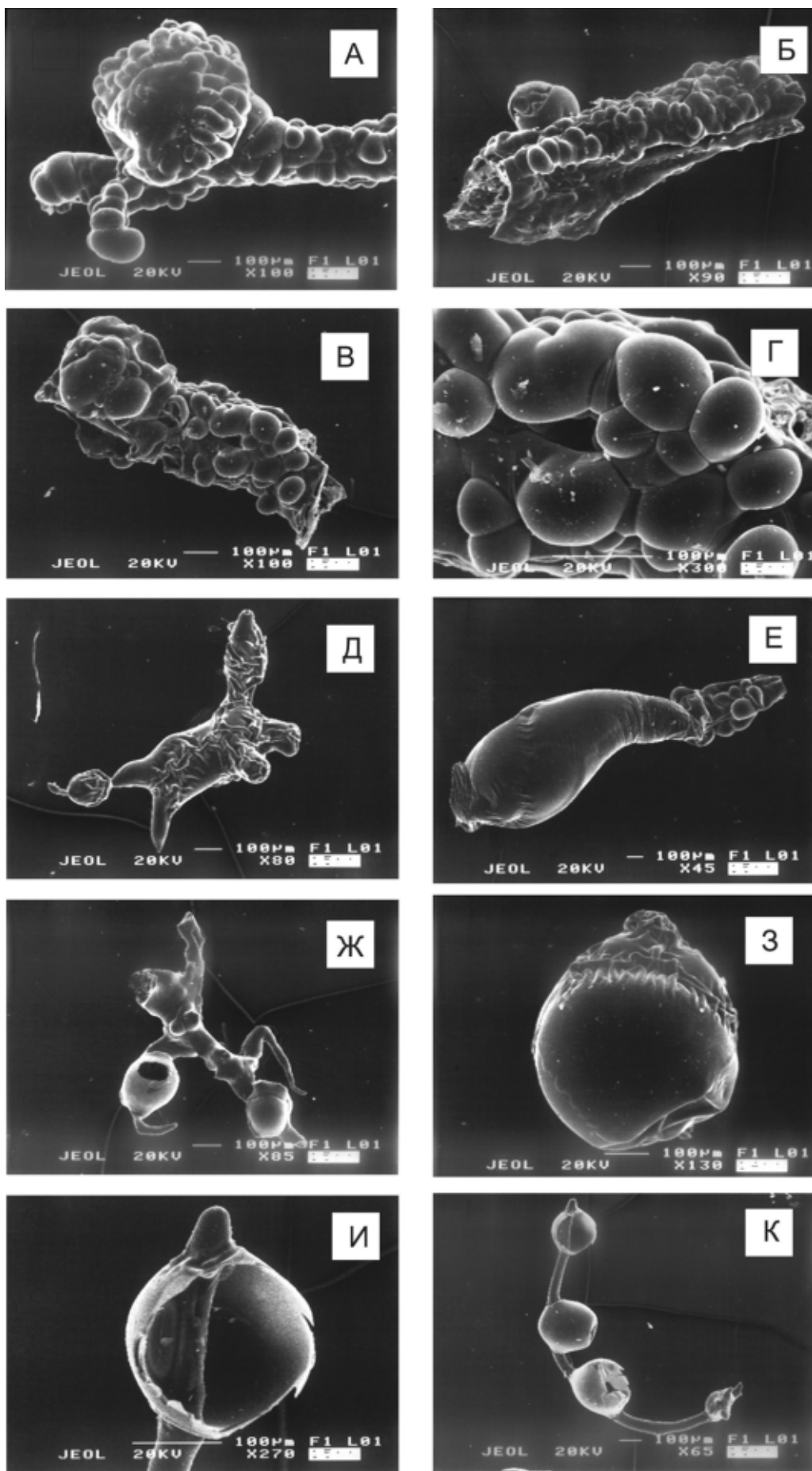


Рис. 1. Форма фитофульгуритов.

Сканирующий электронный микроскоп. А—К — пояснения в тексте

По данным изучения физических свойств и состава, а также структурных, спектроскопических, термических исследований [1, 2], вещество фитофульгурита представляет собой сложный углеводородный полимер с кислородными группами и другими гетероатомами (N, S) высокой степени карбонизации. По всем признакам он соответствует природному среднему антраксолиту, подобному нефтяному коксу или природному битумному коксу, образующемуся при контактово-метаморфическом изменении нафтоидов [3, 4]. Характерной особенностью и того, и другого является предельно высокая углеродистость (содержание C 90 % и более) и высокая пористость.

Необычным для условий как технического, так и природного коксования является рекордный синтез аминокислот, причем преимущественно в их левых конфигурациях. Общее их содержание (2.36 мг/г) превышает общий уровень их концентрации в битумах на порядок. Столь высокая концентрация аминокислот характерна только для высокоструктурированных волокнистых кристаллов керита из пегматитов Вольни (Украина), в которых она составляет 3.38 мг/г.

В фитофульгуритовом антраксолите преобладают (перечислены в порядке уменьшения содержания) серные, кислые, нейтральные, ароматические аминокислоты (рис. 2). В нафтидах, как и в каменных углях, ведущую роль играют нейтральные, кислые, ароматические, серные, в пиробитумах — нейтральные, серные, кислые, в фиброкерите — кислые, нейтральные, серные, ароматические. Следовательно, аминокислотный состав фитофульгуритового вещества довольно специфичен, что определяется химическим составом атомизирующейся в электрическом разряде исходной растительной массы и сверхкратковременным режимом пиросинтеза. Значительное преобладание (41.73 %) серной аминокислоты (L-метионина, например) можно объяснить резко восстановительными условиями в зоне электроразряда, в которой металлы (Pb, Cu, Zn) конденсировались в форме интерметаллидов, а сера связывалась в сероорганические соединения, в том числе и в метионин.

Одним из ведущих факторов запуска механизма аминокислотного синтеза выступают, скорее всего, сверхвысокие температуры, но очевидно, немалую роль могут играть рентгеновское (его энергия оценивается примерно в 250 КэВ) и особенно гамма-излучение (энергия более 10 МэВ). Напомним, что в наших экспериментах радиосинтез аминокислот осуществлялся при гамма-облучении Co^{60} с энергией 1.25 МэВ, а в ядерном реакторе — 5-6 МэВ [5].

Полученные данные представляют существенный интерес для познания закономерностей структуризации углеводородов, формирования предбиологических структур, зарождения и развития жизни. Напомним, что во всех научных концепциях абиогенеза, начиная с теории Опарина-Холдейна отводилась существенная роль атмосферным электрическим разрядам в структурировании органического вещества от малых молекул до биомолекул. С. Миллер [6] экспериментально показал возможность синтеза ряда белковых аминокислот из газов под действием электрических разрядов. Наши данные по фитофульгуриту подтверждают и развивают представление о важном значении атмоэлектрогенного фактора в процессах абиогенного формирования биоструктур. Необходимо обратить внимание и на возможные технологические перспективы открытия, в первую очередь на разработку новых электроразрядных методов получения углеводородов из растительного сырья и бытовых отходов, используя в качестве методической основы механизм природного фульгуритообразования.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в исследованиях, проведении аналитических и измерительных работ, за плодотворное обсуждение результатов Н. И. Брянчаниновой, Н. С. Бурдельной, Д. А. Бушневу, В. Н. Быкову, Е. А. Голубеву, Т. И. Ивановой, Ю. М. Королеву, В. П. Лютоеву, Г. Н. Лысюк, Г. Н. Модяновой, С. А. Садикову, М. Ф. Самотолковой, С. Н. Шаниной, В. Н. Филиппову, Я. Э. Юдовичу, Г. А. Юргенсону, а также О. А. и Е. В. Яриловым, обнаружившим фитофульгурит в золе копны сгоревшего при ударе молнии сена.

Исследования проводились при поддержке гранта ИШ 5191.2006.5, грантов РФФИ 06-05-64755а и

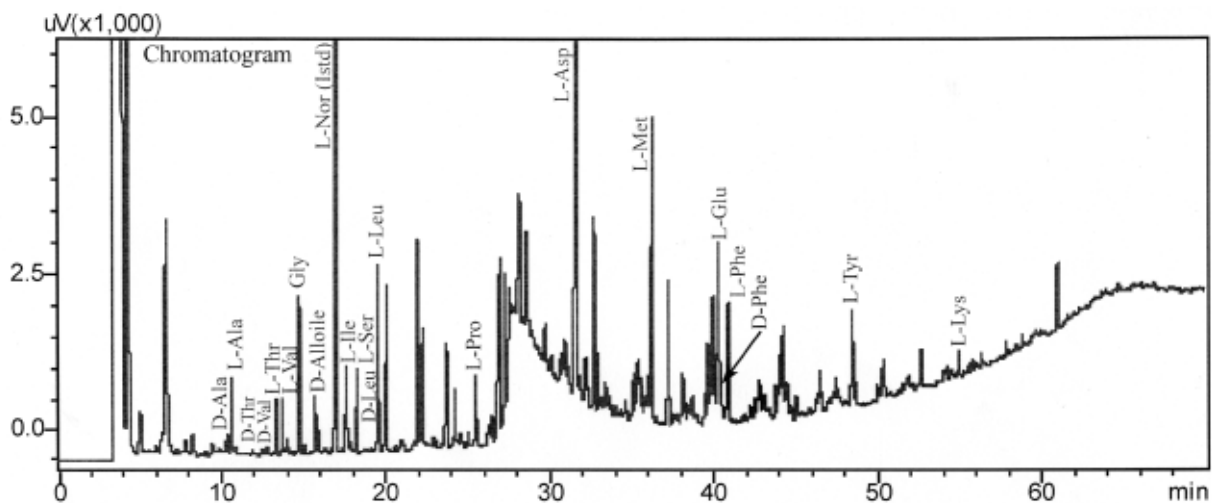


Рис. 2. Спектр аминокислот в антраксолите

06-05-81007, а также в рамках программ Президиума РАН “Происхождение и эволюция биосферы” и “Изменение окружающей среды и климата: природные катастрофы”.

Литература

1. Лысюк А. Ю., Юшкин Н. П., Юргенсон Г. А. Фитофульгуриты — новый тип электроатмогенных геологических образований // Литосфера, 2006. № 3. С. 125—140.
2. Лысюк А. Ю., Юшкин Н. П., Юргенсон Г. А. Новый тип геологических объектов — фитофульгуриты // ДАН, 2006. Т. 411, №4. С. 18—22.

3. Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А. и др. Основы генетической классификации битумов // Тр. ВНИГРИ. Вып. 320. Л.: Недра, 1964. 267 с.

4. Радченко О. А., Успенский В. А. Генетические типы битумов и условия их образования // *Geologica Balcanica*. 1979. 9.3. Р. 53—70.

5. Юшкин Н. П. Радиосинтез белковых аминокислот в твердых битумах // Вестник Института геологии Коми научного центра УрО РАН, 1999. № 9. С. 2—4.

6. Miller S. L., Urey H. C. Organic compound synthesis on the primitive Earth. *Science*, 1959. V. 130, No 33. P. 245—251.

ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕБИОТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МОЛЕКУЛ

О. П. Пестунова, А. Н. Симонов, В. Н. Снытников, В. Н. Пармон
Институт катализа СО РАН,
Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Многие минералы являются катализаторами процессов происходящих в природе [1]. Например, известно, что многие минералы катализируют превращения углеводородов в условиях залегания последних и, по-видимому, влияют на состав углеводородов в месторождениях. Вероятно, они сыграли очень существенную роль и в зарождении жизни через обеспечение синтеза биологически важных молекул, что мы попытаемся обосновать в докладе.

Масса существующей в настоящее время на Земле биосферы оценивается как $2.5 \cdot 10^{18}$ г углерода [2], что примерно в тысячу раз меньше массы Земли. Причем количество органического вещества на ранних геологических этапах её существования оценивается как незначительно меньшее [3]. Если мы предположим, что исходная ранняя биосфера, возможно, это был “мир РНК”, произошла в результате химической эволюции, то первые “живые” организмы должны были образоваться в результате достаточно длинного ряда химических превращений простых веществ таких как CO, CO₂, H₂, HCN и т. д. Для синтеза такого значительного количества вещества необходимо чтобы отдельные его стадии были селективными, что вряд ли достижимо в процессах подобным опытам Миллера, когда синтез биологически важных соединений происходил под воздействием электрического разряда, или в космическом пространстве под воздействием космического излучения [4]. В первую очередь по тому, что такое воздействие, инициируя свободно-радикальные реакции приводит в большей степени не к образованию сложных органических веществ, а к их разрушению. Для построения правдоподобной теории химической эволюции вещества необходимо принять, что объем пребиотического химического реактора имеет очень большой размер (вплоть до размера солнечной системы) [5], а селективность каждой стадии химической эволюции вещества достаточно велика. Следовательно, пребиотический синтез биологически

важных молекул происходил в ходе фотокаталитических и каталитических процессов, не только с высокой селективностью, но и с высокой скоростью, а катализаторами служили минералы.

В докладе будут рассмотрены известные каталитические системы, с точки зрения способности катализировать синтез биологически важных молекул, принимая во внимание распространенность каталитически активных элементов в земной коре [6], и возможность присутствия минералов на догеологических этапах существования Земли. Приведены примеры синтеза биологических молекул в присутствии минералов в качестве катализаторов и фотокатализаторов.

Данная работа поддерживается программой Президиума РАН № 25 “Зарождение и эволюция биосферы”, грантами РФФИ №05-03-32862, РНП.2.1.1.1969 (Минобрнаука) и Научные школы России НШ-6526.2006.3.

Литература

1. Parmon V. N. Abiogenic catalysis in Nature. *Colloids and surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999. No 151. P. 351—365.

2. Биологический энциклопедический словарь / Под ред. Гилярова М. С. М.: “Советская энциклопедия”, 1986. С. 648—649.

3. Franck S., Bounama C., von Blon W. Modelling long-term co-evolution of geosphere and biosphere, *International Workshop “Biosphere Origin Evolution”*, Novosibirsk, Russia. P. 40—41.

4. Finley D. Cold Sugar in Space.... 2004. <http://www.nrao.edu/pr/2004/coldsugar>.

5. Snytnikov V. N., Vshivkov V. A., Parmon V. N. Solar Nebula as a Global Reactor for Synthesis of Prebiotic Molecules // *Book of Program and Abstracts, 8th ISSOL Meeting 11th International Conference on the Origin of Life*, 1996, 65.

6. Войткевич Г. В. и др. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДНОЙ МАТРИЦЫ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОЛЯНЫХ ПОРОДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

А. Ф. Сметанников¹, С. Н. Шанина², В. А. Синегрибов³, Т. Б. Юдина³, П. Ю. Новиков³

¹ Горный институт УрО РАН, Пермь,

² Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,

³ ВНИИ химической технологии, Москва, Россия

Известно, что органическое вещество (ОВ) в соляных породах Верхнекамского месторождения солей (ВКМС) представлено несколькими формами нахождения: рассеянным ОВ в глинисто-ангидритовых прослоях между пластами соляных пород, каменной соли, сильвинитах, карналлитовых породах, древесными остатками и нефтепроявлениями в соляных породах, углеводородами в микровключениях соляных минералов [5]. В соляных породах ОВ приурочено к их нерастворимому в воде остатку (Н. О.). Содержание Н. О. в каменной соли колеблется от 0.47 до 1.29 %, в сильвинитовых пластах от 3.37 (пласт КрП) до 9.08 % (пласт Б), в карналлитовых породах снижается до 1.08 %. Содержание ОВ в нерастворимом остатке соляных пород — от 0.8 до 1.5 %, доля органических соединений, извлекаемых из Н. О. хлороформом и спиртобензолом, составляет от 0.3 до 0.5 % на ОВ, а в расчете на весь Н. О. — 0.0075 %.

Одной из составляющих частей битумоидов в соляных породах являются комплексные органические соединения благородных металлов [1, 3]. При анализе проб Н.О. сразу после его выделения и после длительного хранения (0.5–2 года), разница в содержании благородных металлов составила 1–2 порядка в сторону уменьшения. Такая же закономерность была отмечена и в поведении глинисто-солевых отходов (шламов), где концентрируется основная часть Н. О. после переработки соляных пород на удобрения. Здесь анализ отмытых шламов первоначально показал промышленно значимые содержания, а после перерыва в несколько лет на 1–2 порядка ниже (см. таблицу).

Явление связано с тем, что при отделении Н. О. от солевой матрицы со временем происходит преобразование структуры и состава органических соединений Au, Pt, Pd, их агрегация и блокирование кремнеземно-силикатной оболочкой [4, 2]. Установлено также, что присутствие техногенной органики (амины и полиакриламид) в шламах форсирует и интенсифицирует этот процесс. Следствием такой особенности поведения органических соединений благород-

ных металлов явилась проблема в определении их точных содержаний в Н. О. шламов и соляных пород и дальнейшем извлечении.

В процессе исследований по разработке технологии извлечения благородных металлов [4, 2] выявлено, что при обжиге Н. О. шлама в интервале температур 600–950 °С в присутствии хлоридного агента, роль которого выполняют хлориды калия (KCl) и хлориды натрия (NaCl), наночастицы заблокированных органических соединений Au, Pt, Pd отжигаются и указанные металлы образуют кислоторастворимые (хлоридные) соединения. То есть “вскрытие” заблокированных органических соединений благородных металлов требует воздействия высокой температуры и присутствия хлоридного агента (соли К или Na) с образованием кислоторастворимых соединений.

В процессе исследований по совершенствованию технологии извлечения благородных металлов из Н. О. шлама, было выявлено, что количество соли используемой при обжиге в качестве элемента-хлоринатора должно быть около 5 %. Избыточное количество соли, считалось балластом и приводило к повышенному расходу реагентов (кислоты, сорбента-анионита, десорбирующих реагентов). Дальнейший анализ показал, что при обжиге с малым или недостаточным для хлорирования количеством солей, часть благородных металлов улетучивается (уходит в возгоны). Добавление избыточного количества соли (более 10 %), приводит к сохранению (экранированию) всех или большей части вновь образованных хлоридных кислоторастворимых соединений благородных металлов и полному извлечению их в раствор.

Таким образом, влияние хлоридной матрицы на органические соединения благородных металлов в соляных породах можно разделить на три типа: 1) удаление хлоридной матрицы (отмывка Н. О.) приводит к преобразованию структуры и состава органических соединений благородных металлов и их блокированию; 2) обжиг в присутствии хлоридного агента ведет к вскрытию заблокированных соединений благородных металлов, преобразованию их в хлоридные кислоторастворимые соединения, и к частичному уходу вновь образованных хлоридных соединений благородных металлов в возгоны; 3) добавление избыточного количества хлоридов, по отношению к необходимому количеству хлорирующего агента, обеспечивает сохранение основной или большей части хлоридных соединений благородных металлов в обжигаемой шихте и макси-

Содержание Au, Pt, Pd в Н. О. шламов галургической фабрики, г/т [3]

№ пробы, год анализа	Au	Pt	Pd
БТ-34, 2000	0.57	9.6	1.6
БТ-34, 2004	0.06	0.05	0.6

мальному переводу их в раствор при последующем выщелачивании. Извлечение в этом случае в несколько раз выше, чем при содержании хлоридов в шихте 5 %.

Литература

1. Сметанников А. Ф. Особенности минералогии и геохимии благородных металлов в солях Верхнекамского месторождения // Материалы III Международного минералогического семинара “Новые идеи и концепции в минералогии”. Сыктывкар, 2002. С. 149—151.
2. Сметанников А. Ф., Оносов Д. В., Шанина С. Н. и др. Некоторые особенности поведения соединений благородных металлов соляных пород Верхнекамского месторождения // Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. Материалы международного совещания, СПб., 2005. С. 378—381.
3. Сметанников А. Ф., Шанина С. Н., Синегрибов В. А. и др. Некоторые особенности поведения соединений благородных металлов в солях Верхнекамского месторождения // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, 2005. С. 501—503.
4. Сметанников А. Ф., Шанина С. Н., Синегрибов В. А. и др. Методология исследований органических соединений благородных металлов в хлоридной матрице и вне ее // Материалы IV Международного минералогического семинара “Теория, история, философия и практика минералогии”. Сыктывкар, 2006. С. 289—290.
5. Шанина С. Н., Сметанников А. Ф. Состав органического вещества соляных пород Верхнекамского месторождения // Материалы международной конференции “Углерод: минералогия, геохимия и космохимия”. Сыктывкар, 2003. С. 186—189.

ПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК В КОСНОЙ И ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

Н. Л. Смирнова

Московский государственный университет, Москва, Россия

Все объекты косной и живой природы имеют поверхность. Поверхность может состоять из многоугольников n -гонов с прямыми и кривыми ребрами. В этом случае поверхность представляет собой мозаику, состоящую из n -гонов. Мозаика может быть регулярной — упорядоченной. Простейшая регулярная поверхность состоит из правильных n -гонов и идентичных вершин $|3|<6>$, $|4|<4>$, $|6|<3>$. Это сетки Кеплера-Шубникова (КШ) из 3-гонов, 4-гонов, 6-гонов. Остальные 8 КШ-сеток $|34|<32>$, $48|<12>$, $|63|<14>$, $|3.12|<12>$, $|46.12|<111>$, $|3434|<2111>$, $|3636|<1111>$, $|3464|<1111>$ состоят из разных n -гонов ($n=3, 4, 6, 8, 12$), но имеют идентичные вершины с одинаковой последовательностью (коронай), примыкающих к ним n -гонов: 33344, 488, 63333 и т.д. Буквенные формулы корон вершин КШ-сеток (дифференцированные КЧ, связность, валентность): **Вг** $|a|<6, 4, 3>$, $|ab|<21, 41, 32>$, $|abc|<111>$, $|abab|<1111, 2111>$, $|abac|<1111>$. Буквенные формулы корон n -гонов КШ-сеток **Гр**: $|a|<3, 4, 6>$, $|ab|<21>$, $|abab|<1111>$, $|ababab|<111111>$, $|abababab|<1111111111>$. Установленные Кротенхердтом 20 Кр-сеток содержат каждая 2 разных типа идентичных вершин (рис. 1) и n -гоны с $n = 3, 4, 6, 12$ (точка перед двузначным числом). В сетках 9, 15, 23—26 имеется более двух разных вершин. Кр-сетки 7 и 8 идентичны. В них по разному выделены модули. В сетках 1—26 сохраняются 0—2-мерные фрагменты из КШ-сеток (короны, ленты 3, 4, 6, 34, 46, кольца 3, 34, 46, комбинации колец). Буквенные формулы вершин и n -гонов для 20 сеток Кр: **Вг** $|a|<4, 6>$, $|ab|<21, 22, 41, 32>$, $|abc|<111, 211>$, $|abab|<1111, 2111>$, $|abac|<1111>$, **Гр** $|a|<3, 4, 6>$, $|ab|<21, 31, 22>$, $|abc|<111, 211>$, $|abab|<1111, 2121>$, $|abac|<1111>$, $|ababab|<111111>$, $|abababab|<21212121>$,

$|ababababab|<111111111111>$. В сетке Кр 19 имеется последовательность колец: пустой 6-гон, второе кольцо $34|<11>$, третье кольцо $34|<31>$, и четвертое кольцо $46|<21>$. Модуль из четырех колец, имеющийся латентно в сетке Кр 19, существует в сетке Кр 25 явно, сочленяясь вершинами 6-гонов. Все КШ и Кр сетки структурно родственны и образуются из $|3|<6>$ в соответствии с конструктивными законами упорядоченного замещения, деформации 0—2-мерных фрагментов (полусинонимы — тайлы, модули, сминалы, блоки, короны и т. д.). Сминалы, модули — это сохраняющиеся в разных сетках короны, ленты, фрагменты, блоки. Как сетки, так и модули широко распространены в кристаллических структурах минералов.

При классификации кристаллических структур минералов и искусственных соединений, а также при анализе неупорядоченных систем (жидкостей, дефектов) используются разбиения Вороного-Дирихле. Двумерно периодическое разбиение для жестких дисков (рис. 2а) [1] делит область на заполняющие пространство не пересекающиеся выпуклые n -гоны. Представлены две последующие координационные сферы (короны) из лигандов n -гонов, окружающих n -гон-ядро, обозначенный точкой. Значение n в отличие от КШ и Кр сеток равно 4—8, причем широко распространены 5-гоны и 7-гоны. Нами определены буквенные формулы корон: **Вг** — $|a|<3>$, $|ab|<21, 31>$, $|abc|<111, 211>$, $|abac|<1111>$, $|abcd|<1111>$, **Гр** — $|ab|<31, 41, 32>$, $|abc|<211, 221, 411, 321, 421>$, $|abab|<1111, 2111, 3111>$, $|abac|<2111, 1211, 3111, 4111, 1212, 2121, 3121>$, $|abcd|<2111>$, $|ababc|<11111, 11112, 21111, 12111, 21112, 22111>$, $|abacd|<11112, 21111, 11121>$, $|abcde|<11111, 21111, 31111, 211111>$, $|ababac|<111111, 211111, 111121>$, $|ababcd|<111112>$, $|ababc|<111111, 111112>$,

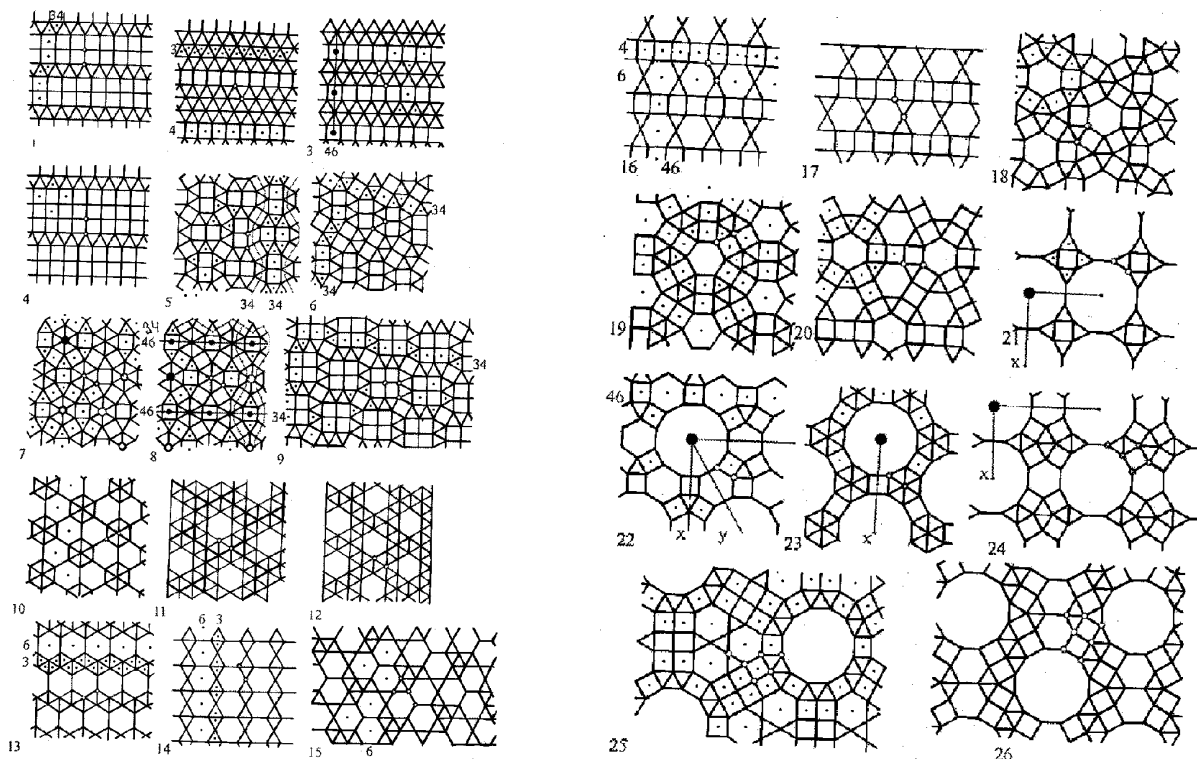


Рис. 1. Сетки Кротенхердта. Разные вершины выделены мелкими пустыми кружками. Ленты и кольца из 3-, 4-, 6-гонов выделены точками, линиями, цифрами 3, 4, 6, 34, 46. Показаны латентные ленты, например, лента 46 в сетке 3. Ленты и кольца могут отличаться составом и видом сочленения n-гонов (например, ленты из 3-гонов в сетках 2, 13, 14)

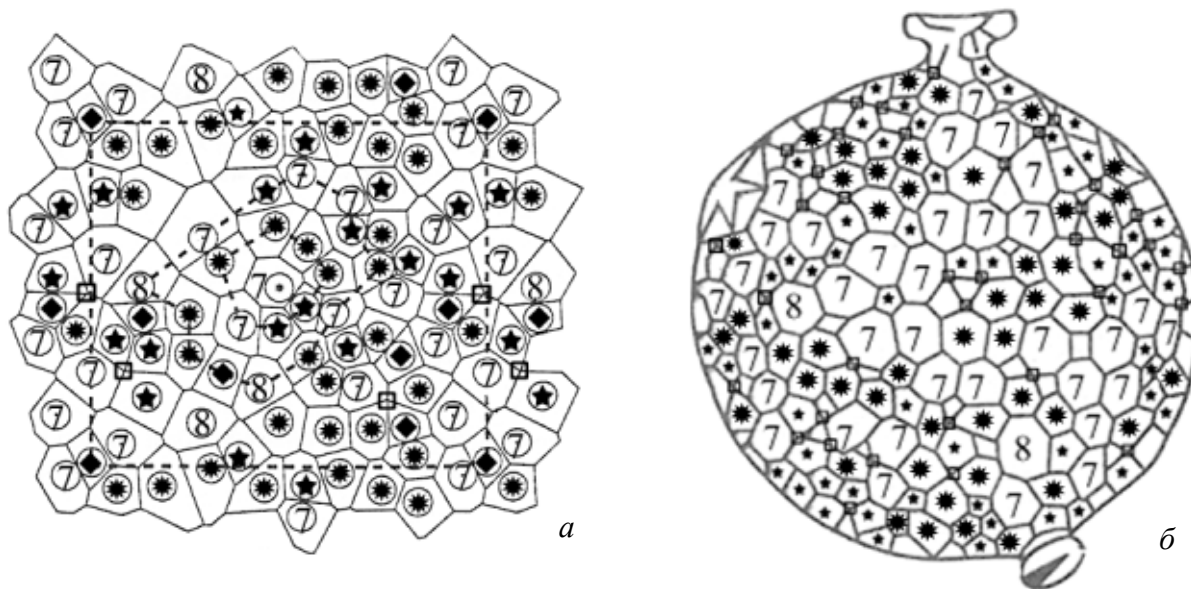


Рис. 2. а) Двумерно периодическое разбиение Вороного для жестких дисков. Нами выделены вершины с КЧ 3 — пересечение линий, 4 — квадрат, грани с КЧ 4 — ромб, 5 — пятиугольная звезда, 6 — паучок, 7-, 8-гоны обозначены цифрами. б) Аперриодическое разбиение поверхности живого организма. Нами выделены вершины с КЧ 3 — пересечение линий, 4 — квадраты, грани с КЧ 3 и 4 — пустые, 5 — пятиугольная звездочка, 6 — паучок, 7-, 8-гоны обозначены цифрами

$|abacbd|<111111>$, $|abacdc|<211111>$, $|abacde|<111111, 131111>$, $|abacabc|<1111111>$, $|ababacd|<1111211>$, $|abcadec|<2111111>$.

Ископаемые беспозвоночные при классификации характеризуются формами скелетов и раковин. Поверхность может быть покрыта табличками n-гонами (рис. 2 б). Для вершин и n-гонов нами определены буквенные формулы корон: **Вг** $|a|<3, 4>$, $|ab|<21, 31, 22>$, $|abc|<111, 211>$, $|abab|<1111>$, $|abac|<1111>$, $|abcd|<1111>$,

Гр $|a|<4, 5>$, $|ab|<21, 31, 22, 41, 32, 51, 33>$, $|abc|<111, 211, 311, 221, 411, 321, 222, 421, 331>$, $|abab|<1111, 2111>$, $|abac|<1111, 2111, 1112, 3111, 1113, 2121, 2112, 4111, 2113>$, $|abcd|<1111, 2111, 3111, 2211, 2121, 4112>$, $|ababc|<11111, 12111, 11113, 11131, 12121, 12211, 12112>$, $|abacd|<11111, 12111, 11112, 11212>$, $|ababac|<111211, 121111, 211111, 111112>$, $|ababcd|<211111, 112111, 111211>$, $|abacad|<111111, 113111>$, $|abacbd|<111111, 121111, 112111, 111211, 111121>$, $|abacde|<111111,$

121111>, |abacdc|<111211>, |abababc|<111111>, |ababcdc|<111111>, |ababacd|<111111>, |abacacd|<111111>, |abacade|<111111>.

Выделяем наборы разных формул **Bг** и **Гр** без коэффициентов для КШ-, Кр-сеток, разбиения, беспозвоночного: |a|, |ab|, |**abab**|, +|**ababab**|, +|**abababab**|, +|**abababababab**|, |**ababc**|, |**ababcd**|, |**abababc**|!, |**ababcdc**|!, |**ababacd**|!, |**abac**|, |**ababac**|, |**abacd**|, |**ababacd**|*, |**abacad**|!, |**abacbc**|*, |**abacbd**|, |**abacdc**|*, |**abacde**|, |**abacabc**|*, |**abacade**|!, |**abc**|, |**abcd**|, |**abcde**|*, |**abacd**|!, |**abacdec**|*. Полужирно выделены корни, слабо префиксы и суффиксы. Восклицательным знаком (!) обозначены формулы установленные только у бес-

позвоночного, звездочкой (*) — только у разбиения, знаком плюс (+) — только у Кр- и КШ-сеток.

Локальный порядок в косной и живой природе мало отличается. Установлен блочный изоморфизм у беспозвоночного в виде одиночных n-гонов, в виде кластеров — колец, обрывков цепочек одинарных, сдвоенных, более сложных. У беспозвоночного довольно много вершин с короной из четырех n-гонов.

Литература

1. Kumar V. S., Kumaran V. Voronoi neighbor statistics of hard-disks and hard-spheres. // J. Chem. Phys., 2005. Vol. 127. No 7. 074502/1—074502/10

О ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ПЕРВООСНОВАХ ЖИЗНИ

Р. Ф. Черкасов

Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск, Россия

Происхождение жизни (биопоэз) — одна из мировых загадок. Первый шаг к разгадке сделала химия: Ф. Велер (1824, 1828), осуществив синтез щавелевой кислоты и мочевины, опроверг представление, что органика образуется только в организме. Позднее проблемой занялись микропалеонтология, молекулярная биология и геновая инженерия. Выявлены примитивные археобактерии (Zillig e. a., 1981), являющиеся термофильными (выдерживают до 110—120 °С). Основные геологические результаты получены на минерало-петрографическом уровне: Е. К. Мархинин [5] предложил концепцию биовулканологии, Н. П. Юшкин [10] — витаминералогии и керитовую модель биопоэза, В. Н. Компаниченко [3] — происхождения жизни из гидротерм. Задача стратиграфия с тектоникой — расчленение погребенного архея и выяснение его генезиса для выявления условий и времени биопоэза.

Достоверные археобактерии найдены в слабометаморфизованных низах верхнего архея (3,3—3,6 млрд лет). В верхах нижнего архея в умеренно метаморфизованной серии Исуа выявлена проблематичная *Isuasphaera* (Pflug, 1978). А древнейшие проблематичные микрофоссилии обнаружены В. В. Кошевым [4] на графитовых месторождениях Алдана в гранулитах (3,9 млрд лет). Последующее изучение (Zhang e. a., 2001) подтверждает этот результат. Биогенность графита получила косвенное обоснование [8]. 1. Он полностью отсутствует в основных и ультраосновных сланцах (металавы). 2. Его количество меняется в тектоническом цикле, достигая максимума в его верхах (графитовые месторождения). Оно быстро падает при переходе к новому циклу, начинавшемуся лавами; это соответствует изменению распространения фоссилий в четырех циклах фанерозоя (“волны жизни”).

3. Ареалы его концентрации (“оазисы жизни”) находятся в зоне перехода между фемическими синклиниями и салическими антиклинориями.

Гигантский хроноинтервал между архейскими проблемами и завершением формирования Земли (4,6 млрд лет) неоплутонизм заполнил магматическим океаном, не оставив времени для биопоэза. Проведено сейсмостратиграфическое расчленение погребенной коры, соответствующей этому интервалу [6]. Правомерность такого подхода подтверждена обнаружением кристалла циркона (4,4 млрд лет), изотопия которого по кислороду показала, что в то время уже существовала гидросфера (Wilde e. a., 2001).

У минералов отсутствуют пятерные оси симметрии (L_5). В то же время для организмов характерны L_5 , L_7 и т. п. (Вернадский, 1922). В биопоэзе вряд ли могли участвовать крайние состояния косной материи: хаотическое газообразное и высокоупорядоченное кристаллическое. Для жизни необходимо в основном жидкое состояние. Кристаллы — это смерть (Федоров, 1906). Фундаментальный признак живой материи — использование информации, в первую очередь для распознавания и размножения. Вирус, мельчайший организм, оживает на поверхности клетки (отличает ее от минерала и т. п.), а проникнув внутрь, размножается за ее счет. Главная проблема биопоэза — образование генетического кода, имеющего высокоупорядоченную структуру. Поэтому для ее решения привлекали различные минералы (Бернал, 1959; и др.). Но как быть с окаменением? Н. В. Белов [2] предположил, что L_5 , отсутствующие в минералах, предохраняют от окаменения. И действительно, биокристаллы (вирусы и т. п.) их имеют и поэтому $1/2—2/3$ их объема составляет жидкая или гелеобразная фаза. В кристаллах (алмаз, графит и т. д.) валентные связи углерода замкнуты. Фуллерены — кластеры (C_{60}, \dots, C_{960}), возникающие при конденсации из углеродного пара, плазмы. Они имеют L_5 , их углерод вступает в соединение с другими элементами. Это позволило предложить фуллереновую версию биопоэза [7]. Исходя из принципа по-

нижения плотности вещества в ходе формирования планет (гетерогенная аккреция), образование Земли завершилась падением комет. Они несли в себе фуллерены, либо те возникли при ударах. Это привело к высокой концентрации фуллеренов и к возникновению микротрубок, элементами которых были фуллерены и от которых первые могли унаследовать L_5 . В трубки проникала жидкость с органикой, а физические эффекты (капиллярный, осмотический, диффузионный и др.) могли запустить энергетически выгодную обменную реакцию, вероятно, хемосинтез на основе соединений серы (как у серных бактерий в современном океане). Биопоз проходил в экстремальных (высокотемпературных и т. д.) условиях. На Арбанском массиве, отторженце с границы мантии и коры, между эклогитами и гранулитами залегает слой метапелитовых гранат-дистеновых сланцев мощностью 2 м [9]. Предполагается, что эти сланцы — отложения бассейнов, возникших за счет материала комет. Но в гранулитах нет признаков парапород, т. е. интенсивный вулканизм испарил бассейны, и биопоз шел в сольфатарах, а также в гидротермах. Разраставшиеся трубки могли делиться путем отмирания центральной части, уже недоступной для обмена веществ. В дальнейшем регулярная и, вероятно, диссимметричная структура скелета способствовала возникновению примитивного генетического кода. Биопоз продолжался 1—2 тектонических цикла и завершился клетками-биокристаллами, которые в дальнейшем породили бактерии, водоросли и т. д., а сами деградировали и превратились в вирусы, которые не могут существовать без клеток. Точки зрения вирусологов: вирусы — отражение доклеточного этапа эволюции жизни [1]; они — результат регрессивной эволюции клеток [Matthews, 1983]; они образуются внутри клеток из некоторых их фраг-

ментов (Лурия и др., 1981). Признается полигенность вирусов (Кусакин, Дроздов, 1994).

Литература

1. *Алтиштейн В. Д., Каверин Н. В.* О происхождении вирусных генетических систем // Журн. Всесоюз. хим. об-ва. 1980. Т. 25. С. 383—390.
2. *Белов Н. В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
3. *Компаниченко В. Н.* Возникновение жизни в глубинах гидротермальных систем. Хабаровск, 1996. 105 с.
4. *Кошевой В. В., Ройзенман Ф. М.* Микроорганизмы в архейских графитоносных породах Алданского щита // Изв. вузов. Геология и разведка. 1989. № 6. С. 141—144.
5. *Мархинин Е. К.* Вулканы и жизнь. М.: Мысль, 1980. 196 с.
6. *Черкасов Р. Ф.* Новая модель кристаллической коры щитов: сейсмостратиграфический подход // Тектоника, глубинное строение и геодинамика Востока Азии: III Косыгинские чтения. Хабаровск, 2001. С. 40—51.
7. *Черкасов Р. Ф.* О структурных различиях геологических и биологических тел // Вторая Туапсинская Междунар. науч. конф. “Вулканизм и биосфера Земли и экологические проблемы Причерноморья”: Тез. докл. Туапсе, 2000. С. 119—120.
8. *Черкасов Р. Ф.* “Волны жизни” в раннем архее // Междунар. рабоч. совещ. “Происхождение и эволюция биосферы”: Тез. докл. Новосибирск, 2005. С. 95—96.
9. *Шарков Е. В., Богатиков О. А., Коваленко В. И., Богина М. М.* Раннедокембрийские нижнекоровые базитовые гранулиты и эклогиты // Геология и геофизика, 1996. № 1. С. 94—112.
10. *Юшкин Н. П.* Биоминеральные взаимодействия: от биоминералогии к витаминералогии // Тр. Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 1997. Вып. 93. С. 5—30.

АМИНОКИСЛОТЫ В ГОРЕЛЫХ ОТВАЛАХ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА: ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ

Е. П. Щербакова¹, С. Н. Шанина², С. А. Садыков¹, Т. Н. Мороз³

¹ Институт минералогии УрО РАН, Миасс,

² Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,

³ Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

Процессы преобразования вещества в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна инициируются самовозгоранием остаточного угля и протекают в широком диапазоне температур, как в окислительных, так и в восстановительных условиях. В отличие от традиционных геологических объектов, в горелых отвалах исследователю доступны не только конечные продукты процессов, но и исходные вещества, роль которых выполняют различные компоненты гетерогенной отвальной массы: глинистые и карбонатные породы, угли, фрагменты современной древесины и металлических предметов и т. д. [2].

В окислительных условиях глинистые породы подвергаются обжигу, превращаясь, в зависимости от температуры, в желтый, розовый, красный или вишневый “горельник”. Карбонатные породы разлагаются с образованием оксидов металлов и CO₂. Уголь и древесина сгорают. Напротив, в условиях резкого недостатка кислорода и температурах не менее 500–800 °С карбонаты трансформируются в углеродные образования, а уголь, вследствие отгонки летучих, переходит в твердое вещество, внешне напоминающее шунгит. Конденсируясь в привершинных частях отвалов, летучие дают начало асфальтоподобным корам, при формировании которых восстановительные условия последовательно сменяются окислительными [2].

Нами был изучен аминокислотный (АК) состав исходных веществ и продуктов их преобразования в следующих цепочках: 1) глинистые породы → “горельник”; 2) доломиты (окаменелое дерево) → углеродис-

тые волокна; 3) уголь → “шунгит” + асфальтоподобная кора.

Для определения энантиомеров аминокислот использован метод газовой хроматографии [3]. Анализ включает в себя гидролиз образцов, их последующую очистку и перевод выделенных аминокислот в эфиры. Идентификация и количественное определение D- и L-энантиомеров аминокислот выполнялись на газовом хроматографе GC-17A (детектор ПИД, колонка Chirasil-L-Val). Кроме того, в углеродсодержащих веществах второй и третьей цепочек был определен изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$). Анализы сделаны на масс-спектрометре Delta^{plus} Advantage фирмы Thermo Finnigan. Результаты исследований представлены в таблице.

1. *Аргиллит* → *розовый горельник*. В процессе окислительного обжига содержания ароматических и гетероциклических аминокислот увеличиваются от исходного аргиллита к розовому горельнику. Значительно уменьшается доля гидроксильных разновидностей. Наблюдается небольшое уменьшение содержаний алифатических и кислых АК. Аминокислотные спектры исходных аргиллитов характеризуются преобладанием тирозина, глицина и серина; в спектре розового горельника место серина занимает пролин.

2. *Окаменелое дерево (доломит)* → *углеродистые волокна*. В ходе преобразования первичного доломита в условиях высоких температур и резкого дефицита кислорода увеличивается доля кислых аминокислот, и уменьшаются содержания гетероциклических разновидностей. Резко уменьшается доля ароматиче-

Результаты определения аминокислотного состава и изотопов углерода в породах горелых отвалов Челябинского угольного бассейна

Показатели	1-я цепочка		2-я цепочка		3-я цепочка		
	Аргиллит неизменный	Розовый горельник	Окаменелое дерево	Углеродистые волокна	Уголь бурый	«Шунгит»	Асфальтоподобная кора
$\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ‰, PDB	–	–	– 11.48	– 25.87	– 23.75	– 24.64	– 25.08
Сумма АК, мг/г	0.010	0.016	0.024	0.013	0.039	0.046	0.300
Группы аминокислот, %							
Алифатические	41	32	47	49	65	59	36
Гидроксильные	20	7	11	12	16	10	9
Кислые	11	6	16	25	7	21	28
Ароматические	23	44	14	4	10	2	13
Гетероциклические	5	9	12	8	1	8	6
Основные	0	2	0	2	1	0	7
Серные	0	0	0	0	0	0	1

ских АК. Среди аминокислот, определенных в окаменелом дереве, преобладают глицин, пролин и тирозин. В спектре углеродистых волокон первые места занимают глицин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты. Соотношения $|\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}|$ возрастают от исходных веществ к конечным продуктам.

3. Уголь \rightarrow “шунгит” + асфальтоподобная кора. В “шунгите” по сравнению с исходным углем примерно в три раза возрастает доля кислых аминокислот, и почти в 10 раз — доля гетероциклических. Содержания ароматических и гидроксильных АК в различной степени уменьшаются. В асфальтоподобной коре значительно увеличиваются доли кислых и гетероциклических аминокислот, а доли алифатических и гидроксилсодержащих АК падают; появляется аминокислота, содержащая серу (метионин). Доля ароматических кислот в асфальтоподобной коре примерно в 6 раз выше, чем в “шунгите”. В АК-спектре угля первые три места принадлежат аланину, глицину и серину; в спектре “шунгита” — глицину, глутаминовой кислоте и изолейцину, в спектре асфальтоподобной коры — глутаминовой кислоте, аспарагиновой кислоте и глицину. Так же как и в цепочке 2, соотношения $|\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}|$ возрастают от исходных веществ к конечным продуктам.

В продуктах первых двух цепочек появляется основная аминокислота (лизин), которая отсутствует в исходных веществах. Серная аминокислота (метионин) обнаружена только в асфальтоподобной коре. В конечных продуктах, образованных в резко восстановительных условиях (углеродистые волокна и “шунгит”), присутствует D-аллоизолейцин, который является индикатором процессов, протекающих при высоких температурах [1].

Групповой состав аминокислот отражает условия преобразования вещества (Т и pO_2) в горелых угольных отвалах. Продукты окислительного обжига (алюмосиликатные породы) характеризуются двучленным групповым рядом аминокислот: ароматические (44 %) > алифатические (32 %). Продукты разложения углеродсодержащих веществ в восстановительных условиях имеют трехчленный групповой ряд: алифатические (49—58 %) > кислые (25—21 %) > гидроксильные (12—10 %). Групповой ряд аминокислот в асфальтоподобной коре отражает более сложную историю ее формирования, в ходе которой восстановительные условия сменяются окислительными: алифатические (36 %) > кислые (28 %) > ароматические (13 %). Увеличение доли ароматических АК свидетельствует об окислительных условиях преобразования вещества, резкое уменьшение указывает на восстановительные условия процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № № 06-05-64845, 06-05-64755).

Литература

1. Дроздова Т. В. Геохимия аминокислот. М.: Наука, 1977. 200 с.
2. Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.
3. 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.

**КОЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ
И БИОЛОГИЧЕСКИХ МИРОВ**

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ И ГАЗА КАК СЛЕДСТВИЕ БИОСФЕРНОГО КРУГОВОРОТА УГЛЕРОДА

А. А. Баренбаум

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

В настоящее время не подлежит сомнению, что нефти — это сложные углеводородные растворы полигенной природы. Их возникновение в природных условиях принято объяснять с позиций биогенной и абиогенной теорий нефтегазообразования. Однако исчерпывающего объяснения происхождения нефти и газа на основе такого подхода пока не получено.

Автором [1] предложен механизм образования нефтегазовых скоплений, решающий эту проблему. Согласно данному механизму нефть и газ являются побочными продуктами происходящего на нашей планете глобального геохимического круговорота углерода и воды. Над земной поверхностью, вследствие существования биосферы, углерод циркулирует в окисленном виде, а под поверхностью в восстановленном.

В системе такого круговорота можно выделить три взаимодействующих его цикла. Первый длительностью $\sim 10^8$ — 10^9 лет связан с глубоким погружением углеродсодержащих пород в мантию Земли при субдукции литосферных плит. Второй, характеризующийся временем $\sim 10^6$ — 10^7 лет, вызван преобразованием захораниваемого органического вещества (ОВ) в ходе осадконакопления. И третий, наиболее короткий цикл продолжительностью ~ 40 лет (на континентах) обусловлен переносом углерода биосферы в форме гидрокарбоната вглубь земной коры метеогенными водами в процессе их климатического круговорота.

Поступающий с метеогенными водами окисленный углерод в земной коре испытывает восстановление до углеводородов (УВ), которые, в силу низкой растворимости в воде, образуют в геологических структурах ловушках, прежде всего, осадочного чехла земной коры скопления нефти и газа. Все три цикла в той или иной мере участвуют в формировании таких скоплений и определяют полигенный характер нефти.

Главенствующую роль в этом процессе играет циркуляция углерода биосферы через поверхность Земли, инициированная круговоротом воды. Вследствие огромных масштабов переноса углерода метеогенными водами и преимущественно регионального характера их круговорота, пополнение подземных ловушек нефтью и газом, как правило, ощущается за время, исчисляемое десятками лет [2]. При этом сами ловушки, во-первых, размещаются в пределах крупных осадочных бассейнов, дренирующих большие по площади территории, и, во-вторых, тяготеют к субвертикальным разломам земной коры. Наличие разломов, с одной стороны, облегчает проникновение метеогенных вод в породы осадочного чехла, а с другой, способствует разгрузке этих вод от транспортируемого ими углерода. Участием таких вод можно объяснить быстрые вариации состава и свойств нефтей [2], а также

присутствие в них космогенного радиоактивного изотопа C^{14} [3].

В современную эпоху нефть образуется за счет двух основных физико-химических процессов: 1) экстракции подземными водами преобразованной в катагенезе и диагенезе ОВ осадочных пород, и 2) поликонденсационных реакций синтеза УВ из поставляемого водами с поверхности углерода. Первый процесс отвечает за наличие в нефти сложно построенных УВ (биомаркеров), родственных органическому веществу, из которого они произошли, а второй — нормальных и изопреноидных алканов, алканолов и других сравнительно просто структурированных УВ, составляющих основную массу нефти. Молекулярно-массовые распределения последних тождественны возникающим в реакции синтеза Фишера-Тропша при сравнительно низких температурах и давлениях [4].

Подземная микрофлора может менять состав нефтяных УВ в процессе их миграции на пути к ловушкам, так и в пределах месторождений. Наибольшие изменения отмечаются у неглубоко залегающих нефтей типов B_1 , B_2 . С глубиной численность бактерий снижается. Поэтому нефти A_1 , залегающие на глубинах от 1.5 до 5 км, обычно биодegradированы слабо.

Наряду с полигенным генезисом и биодegradацией на состав нефти влияют еще два фактора. Первый — геологический, связан с “открытостью” системы синтеза УВ в реальных условиях. Из-за неодинаковой подвижности низко- и высокомолекулярных УВ и разной эффективности их накопления в ловушках многие нефти лишены легких алканов, причем не только газовой, но и бензиновой фракций. В ряде случаев эти потери достигают 90 % и более.

Второй фактор — физико-химический. Он обусловлен фазовыми переходами УВ нефти из жидкости в газ и, наоборот, в термобарических условиях глубин ~ 1 – 8 км от поверхности. Типичная смесь УВ на таких глубинах распадается на две фазы: газ и нефть. Ниже этого “нефтяного окна” УВ представлены газом либо газоконденсатом. На еще больших глубинах подземный флюид ведет себя как единая водо-углеродная смесь и на фазы не распадается.

В соответствии с новым механизмом нефтегазообразования на формирование залежей нефти и газа наряду с условиями генезиса и накопления УВ в недрах (нефтематеринские породы, наличие разломов и ловушек, термобарические условия и т. п.) влияет также характер круговорота углерода над поверхностью планеты, который во многом определяется деятельностью людей. Количество потребляемого в мире ископаемого углерода составляет 7.6×10^{15} г/год, что превышает его массу, ежегодно поступающую на поверхность за

счет естественной циркуляции. Так что антропогенная компонента в состоянии обеспечить значительную часть потока углерода, циркулирующего сегодня через земную поверхность. Поэтому хозяйственная деятельность людей, связанная с современными объемами добычи и потребления УВ, может не только воздействовать на общий климат Земли, но и способна влиять на региональные процессы генерации нефти и газа в недрах, как в пределах континентов, так и в акваториях океанов [5].

Умеренное по темпам извлечение нефти и газа из залежей (без нарушения подземной циркуляции вод за счет их дополнительной закачки или применения иных методов интенсификации добычи) не должно сильно влиять на потенциальную нефтегазоносность региона, повышая темп восстановления его месторождений. Но произойдет это в условиях, когда извлекаемые УВ будут потребляться в пределах того же гидрогеологического бассейна, что и их добыча. Практика транспортировки нефти и газа на тысячи километров от мест добычи приводит к перераспределению мировых ресурсов УВ, причем за десятилетия. Интенсивно потребляющие нефть и газ промышленно-развитые страны аккумулируют УВ на своей территории, тогда как страны, специализирующиеся на добыче и экспорте нефти и газа, могут быстро свои ресурсы исчерпать.

Другим прогнозируемым следствием данного процесса является тенденция смещения крупнейших про-

мышленных скоплений УВ в акватории Мирового океана. Вследствие того, что на краях континентов отсутствуют необходимые геологические условия накопления УВ в недрах, избыточный углерод при региональном круговороте выносятся водами подземного стока на глубоководном шельфе и континентальном склоне материков. Поэтому, здесь сосредоточены основные запасы углеводородного сырья нашей планеты, представленные не только нефтью и газом, но и аквамаринными газогидратами.

Литература

1. Баренбаум А. А. Механизм формирования месторождений нефти и газа // ДАН, 2004. Т. 399. № 6. С. 802—805.
2. Муслимов Р. Х., Глумов Н. Ф., Плотникова И. Н. и др. Нефтегазовые месторождения — саморазвивающиеся и постоянно возобновляемые объекты // Геология нефти и газа. Спец. выпуск, 2004. С. 43—49.
3. Peter J. M., Peltonen P., Scott S. D. et al. ^{14}C ages of hydrothermal petroleum and carbonate in Guaymas Basin, Gulf of California: Implications for oil generation, expulsion, and migration // *Geology*, 1991. V. 19. P. 253—256.
4. Глебов Л. С., Клигер Г. А. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша // Успехи химии, 1994. Т. 63. № 2. С. 192—202.
5. Баренбаум А. А., Шиловская Т. И., Шиловский А. П. Современное нефтегазообразование // Углеводородный потенциал фундамента молодых и древних платформ. Казань: Изд-во Казанск. ун-та. 2006. С. 34—38.

СВЯЗЬ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ И ЖИЗНИ НА ПРИМЕРЕ ВЕНДСКО-КЕМБРИЙСКОЙ БИОТИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ

А. А. Баренбаум¹, Т. В. Литвинова²

¹ Институт проблем нефти и газа РАН,

² Геологический институт РАН, Москва, Россия

По современным данным жизнь на нашей планете существует, по крайней мере, 3.6—3.85 млрд лет. Вместе с тем большую часть этого периода населявшие Землю живые существа были представлены примитивными формами: бактериями и водорослями. И вдруг в сравнительно короткий промежуток времени на рубеже венда и кембрия произошли события, значительно изменившие геологическую летопись нашей планеты. В самом конце венда появляется многоклеточная мягкотелая эдиакарская фауна, на смену которой в начале кембрия приходят почти все просуществовавшие до наших дней основные типы организмов, обладавшие уже твердыми раковинами или скелетами [1]. Чуть позже у морских животных возникает кровеносная система, и кожное дыхание заменяется более совершенным легочным [2].

Рубеж венда–кембрия отмечен также значительными абиотическими изменениями. Резко меняется ха-

рактер накопления кальциевых и кальциево-марганцевых карбонатов, широкое распространение получают известняки, а также впервые в крупных масштабах развиваются фосфато- и солеотложение [3]. Имеющиеся факты указывают на изменение химического состава вод Мирового океана и на присутствие в них высокого содержания солей и фосфатов, которые формируют состав крови морских организмов [4] и используются животными для строительства своих скелетов и защитных панцирей.

Начиная с кембрия, эпохи глобального фосфато- и солегенеза и сопровождавших их резких изменений биоты, хотя и не столь крупных, как вендско-кембрийская, повторяются не раз. Они отмечены в перми, а также на границе мела и палеогена [5]. Эти события позволили подразделить эру “явной” жизни — фанерозой, на три части, получивших название соответственно палеозойской, мезозойской и кайнозойской эр.

Предложено множество гипотез, объясняющих вендско-кембрийскую биотическую “революцию”, однако причины столь резкого преобразования биосферы в истории нашей планеты, как и источник огромных объемов фосфора и солей, поступавших в то время в Мировой океан, до сих пор остаются остро дискуссионными [1].

В [6—9] нами обоснована гипотеза, связывающая оба эти процесса с влиянием Галактики. Наряду с объяснением причин вендско-кембрийской биотической революции данная гипотеза решила проблему приуроченности эпох фосфато- и соленакопления к определенным периодам фанерозоя, а также позволила понять специфику химического состава солей и качественно объяснить соотношение объемов их основных классов [7].

Согласно развиваемым представлениям главной причиной бурного развития жизни и массового отложения на Земле фосфатов и солей на рубеже венда и кембрия явились падения комет спиральных рукавов Галактики с повышенным содержанием фосфора, кальция, калия, натрия, хлора, серы и других химических элементов, которые живые существа активно использовали для повышения своей жизнеспособности.

Падения на Землю таких комет, согласно расчетам [10], было вызвано эволюцией нашей звездной системы, вследствие чего орбита Солнца впервые достигла радиуса коротации Галактики лишь 600 млн лет назад. До того солнечная орбита находилась внутри коротационного радиуса, и поставки галактическими кометами на нашу планету “химических элементов жизни” в необходимых количествах не происходило. С данным обстоятельством мы связываем не только бурный расцвет на Земле жизни в фанерозое, но и циклическое отложение с этого времени огромных количеств фосфатов и солей.

Другим важным фактором, связывающим жизнь с процессами минералообразования, является механизм глобального геохимического круговорота вещества на нашей планете [10]. В соответствии с этим механизмом, углерод, кислород и вода образуют на Земле единую геохимическую систему круговорота, пребывающую в динамическом равновесии. При мощных дестабилизирующих космических воздействиях, нарушающих это равновесие, в системе активизируются процессы, возвращающие ее в устойчивое состояние.

Живые организмы, обзаведясь в начале кембрия системой кровообращения и аппаратом жаберного дыхания, фактически перенесли данный механизм внутрь своего организма, обеспечив себе тем самым меньшую зависимость от резких изменений внешней среды.

В докембрии, в отличие от фанерозоя, крупнейшие “вспышки жизни” приходились не на сравнительно короткие эпохи бомбардировок Солнечной системы галактическими кометами, а на продолжавшиеся сотни млн. лет периоды массового выпадения на Землю

тел астероидного пояса, инициированные пролетами Солнца сквозь скопления звезд в Галактике. Эти падения способствовали образованию у нашей планеты кислородной атмосферы [10] и приводили к появлению на поверхности Земли жидкой воды, необходимой для существования жизни. В глубоком докембрии, как свидетельствуют геологические данные, простейшая жизнь на Земле чередовала периоды бурного расцвета и сильного угасания. Однако в последний миллиард лет, когда океан и атмосфера достигли современного состояния, общая масса живого вещества на планете оставалась весьма стабильной.

Наблюдаемое постоянство видов простейших одноклеточных организмов на протяжении всей геологической истории Земли и расцвет более совершенных живых существ, особенно в последний миллиард лет, свидетельствуют о двух параллельно протекающих на нашей планете процессах. С одной стороны, это периодическое поступление на Землю микроорганизмов с галактическими кометами, а с другой — эволюционное развитие и совершенствование на нашей планете живых существ, ранее занесенных сюда из космоса [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке одного из авторов (Т. В. Литвиновой) РФФИ, грант №05-05-65290 и Приоритетной программы № 18 Президиума РАН.

Литература

1. Хаин В. Е. Основные проблемы современной геологии. М.: Научный мир, 2003. 348 с.
2. Сочава А. В. Квазистационарная модель геохимического цикла и эволюция биосферы на рубеже докембрия и фанерозоя // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1992. № 6. С. 41—56.
3. Розанов А. Ю. Палеогеография и палеобиогеография раннего кембрия // Вестник АН СССР. 1985. № 11. С. 78—92.
4. Мияки Я. Основы геохимии. Л.: Недра. 1968. 328 с.
5. Янишин А. Л., Жарков М. А. Фосфор и калий в природе. Новосибирск: Наука, 1986. 160 с.
6. Баренбаум А. А., Литвинова Т. В. Периодичность эпох фосфатонакопления и ее возможные космические причины // ДАН, 2002. Т. 385. № 2. С. 220—222.
7. Баренбаум А. А., Литвинова Т. В. Распространение солей и фосфоритов в свете космической гипотезы // ДАН, 2003. Т. 389. № 2. С. 214—218.
8. Баренбаум А. А. Причина биотической революции в вендско-кембрии с позиций кометно-галактической гипотезы // ДАН, 2004. № 4. С. 513—515.
9. Баренбаум А. А., Литвинова Т. В. Механизм формирования палеозойских фосфатов и солей // Докл. РАН, 2005. Т. 405. № 4. С. 501—506.
10. Баренбаум А. А. Галактика, Солнечная система. Земля. Соподчиненные процессы и эволюция. М.: ГЕОС. 2002. 393 с.
11. Баренбаум А. А., Литвинова Т. В., Хаин В. Е. Появление жизни на Земле: возможное объяснение // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2007. (В печати).

СТЕПЕНЬ ВЛИЯНИЯ БИОГЕННОГО ФАКТОРА НА ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА СИДЕРИТА

О. С. Ветошкина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Формирование сидерита в условиях диагенеза — сложный, многостадийный и многофакторный процесс [1]. В настоящее время хорошо освещены результаты микробиологических экспериментальных исследований, подтверждающих большую роль микроорганизмов в реакциях восстановления и растворения железа, образовании железоорганических комплексов, процессах биоминерализации железа [2, 3 и др.]. Судя по литературным материалам, в процессе образования минералов железа биохимическим способом можно выделить “биогенную” (разложение органики) и “постбиогенную” (химическую) стадии. Биогенную стадию можно определить как процесс накопления Fe^{2+} в ходе жизнедеятельности диссимиляторных железоредукторов, играющих роль катализаторов в реакциях восстановления $Fe(III)$, и в зависимости от физико-химических условий среды образующих магнетит, сидерит, вивианит [3].

Известно, что распределение изотопов кислорода в карбонатных минералах определяется главным образом равновесной температурой их осаждения и изотопным составом воды раствора из которого они осаждаются [4, 5]. Мортимер и Колеман [6] в результате экспериментального изучения бактериального влияния на изотопный состав кислорода сидерита показали, что из-за различий в механизме реакций выражение температурной зависимости для сидерита, полученного неорганическим путем в условиях равновесия [4], не может быть применимо к сидериту, формирование которого происходило при участии микроорганизмов. Они представили зависимости коэффициентов фракционирования изотопов кислорода в системе карбонат—вода для различных типов биогенного сидерита: “чистого” сидерита, Mg-Ca-сидерита и Mn-сидерита. Как видно, величина $\delta^{18}O$ отражает конкуренцию многих изотопных эффектов в процессе сидеритизации. Использование раннедиагенетического сидерита для палеотемпературного анализа по изотопии кислорода требует учета влияния самых разных условий и факторов, в том числе возможного бактериального фракционирования изотопов кислорода.

Величины $\delta^{18}O$ сидерита из морских юрских отложений Нижневычегодской впадины варьируют в очень широком интервале от 5,4 до 30,6 ‰ SMOW. Диапазоны вариаций этих величин значительно шире, чем интервалы значений изотопного состава кислорода диагенетического сидерита, свойственного терригенным отложениям первичного морского (19—30 ‰) генезиса, приводимые другими авторами [5, 7].

Конкреции из морских относительно глубоководных глин и алевролитов чаще всего включают в свой состав сидерит, имеющий довольно тяжелый изотоп-

ный состав кислорода, величина $\delta^{18}O$ которого достигает 30,6 ‰ SMOW (–0,2 ‰ PDB). Расчет изотопно-кислородных температур осаждения Mg-Ca-сидерита, используя уравнение фракционирования Мортимера и Колемана [6] показал, что образование микробильного сидерита в морских отложениях могло происходить из поровых растворов, температуры (в среднем 24 °C) и изотопный состав которых близки к возможной температуре и изотопному составу морской воды в порах осадка в условиях диагенеза.

Некоторые сидеритовые конкреции из морских относительно глубоководных алевролитов и глин характеризуются пониженными значениями $\delta^{18}O$ по сравнению с морскими (19—30 ‰) диагенетическими карбонатами [5, 8 и др.]. Расчетные значения температур [6] формирования бактериогенного Mg-Ca-сидерита (до 72 °C при $\delta^{18}O = -1,2$ ‰) весьма превышают возможные температуры формирования карбонатов на малых глубинах погружения в условиях диагенеза. Расчет изотопно-кислородных температур с использованием уравнения фракционирования Мортимера и Колемана [6] показал, что осаждение Mg-Ca-сидерита в мелководных прибрежно-морских отложениях должно было бы происходить в поровых растворах, температуры которых также слишком высоки для условий диагенеза (до 80 °C при $\delta^{18}O_w = -1,2$ ‰). Иногда значения $\delta^{18}O$ фосфатосидеритовых конкреций характеризуются столь существенным обогащением легким изотопом кислорода (5,4; 13,4 ‰ SMOW), что приближаются к изотопному составу сидерита, находящегося в изотопном равновесии с метеорными водами.

По-видимому, в условиях диагенеза бактериальное происхождение хотя и важный, но не единственный фактор, влияющий на установление изотопных отношений. Осаждение сидерита, по-видимому, происходило в поровом растворе, обедненном изотопом ^{18}O . В литературе [5, 8 и др.] предложено несколько объяснений причин аномально низких значений $\delta^{18}O$ сидерита. Они были суммированы в работе Мозли и Каротерс [8]. Вариации изотопного состава воды в мелководных и прибрежно-морских отложениях можно объяснить смешением морской воды с метеорной, единственным значительным источником изотопно-легкой воды. Расчеты величины $\delta^{18}O_w$ растворов, из которых могли осаждаться карбонатные минералы при допустимой температуре 25 °C, показали, что по изотопному составу они близки к морской воде, но несколько опреснены ($\delta^{18}O_w$ в среднем –4,5 ‰ SMOW).

Внедрение пресной метеорной воды в морские относительно глубоководные отложения не может рассматриваться в качестве возможной причины уменьшения содержания изотопов ^{18}O в сидерите, поскольку

ку нет химико-минералогического подтверждения притока метеорной воды. Из всего разнообразия предложенных механизмов [8] наиболее вероятным и приемлемым для объяснения обеднения сидерита изотопом ^{18}O морских сидеритовых конкреций и пластов является процесс взаимодействия минерал-вода в закрытой системе. Формирование ранних минералов может уменьшить величину $\delta^{18}\text{O}_w$, выборочно удаляя изотопы ^{18}O из поровых растворов [9]. Более поздние минералы обеднялись изотопом ^{18}O .

Литература

1. Ветошкина О. С. Сидеритовые биоморфозы в юрских отложениях Нижневычегодской впадины севера Русской плиты // ДАН, 2006. Т. 406, № 5. С. 663—667.
2. Lovley D. R., Phillips E. J. P. Organic matter mineralization with the reduction of ferric iron in anaerobic sediments // Appl. Environ. Microbiol., 1986. V. 51. № 4. P. 683—689.
3. Заварзина Д. Г. Роль диссимиляторных железоредуцирующих бактерий в преобразовании минералов железа // Палеонтологический журнал, 2004. № 3. С. 3—10.
4. Carothers W. W., Adami L. H., Rosenbauer R. J. Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO_2 -siderite // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1988. V. 52. P. 2445—2450.
5. Тимофеева З. В., Кузнецова Л. Д., Донцова Е. И. Изотопы кислорода и процессы сидеритообразования // Геохимия, 1976. № 10. С. 1462—1475.
6. Mortimer R. J. G., Coleman M. L. Microbial influence on the oxygen isotopic composition of diagenetic siderite // Geochim. Cosmochim. Acta, 1997. V. 61. № 8. P. 1705—1711.
7. Mozley P. S., Wersin P. Isotopic composition of siderite as an indicator of depositional environment // Geology, 1992. V. 20. P. 817—820.
8. Mozley P. S., Carothers W. W. Elemental and isotopic composition of siderite in the Kuparuk Formation, Alaska: Effect of microbial activity and water/sediment interaction on early pore-water chemistry // J. Sed. Petrol., 1992. V. 62. P. 681—692.
9. Irwin H., Curtis Ch. D., Coleman M. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic rich sediments // Nature, 1977. V. 269. P. 209—213.

НАНОБАКТЕРИЯ КАК МИНЕРАЛЬНО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР И ЕЕ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ НОВООБРАЗОВАНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

В. Т. Волков¹, Л. П. Рихванов², Ю. И. Сухих¹, Н. Н. Волкова¹

¹Сибирский государственный медицинский университет,

²Томский политехнический университет, Томск, Россия

The present review contains the information on discovery and perspectives of investigation of the new class bacteria covered with carbonate-apatite cover, which went down to the literature as nanobacteria. Its wide spreading in the nature first had been discovered by the Professor of Geology of Texas University Robert Folk and its discovery in human being belonged to Finnish researches. The opening stony bacteria creates the wide perspective to revise the nature of many diseases, as well as ecological problems of environment.

Носителями минералов являются не только недра Земли, но и все живое на ней, включая человека. Минералы, возникающие в живом организме и называемые биоминералами, участвуют в его построении (зубы, кости) и физиологически ему необходимы. Они входят и в состав различных новообразований патогенного характера, не свойственных живому организму, возникающих при нарушениях в его функционировании и обнаруживаемых практически во всех тканях и органах человека и животных.

Биоминералы, будь то физиогенные или патогенные, неразрывно связаны с органическим веществом, образуя вместе с ним единый органоминеральный агрегат (ОМА). К настоящему времени известно, что в организме человека более 80 единиц минералов органического и неорганического состава.

Структура минерального и биологического мира, идеи В. И. Вернадского о неразделимой связи живого и косного, признаки сходства и различия минералов и

биоорганизмов, все эти проблемы привлекают внимание современных исследователей.

Интерес к данной проблеме все более возрастает из-за резкого ухудшения экологической обстановки, что является одним из важнейших факторов роста заболеваний, приводящих к возникновению минеральных патологий.

Не исключается тот факт, что причиной образования органоминеральных образований служит инфекция и новые, бактериологические факторы (каменные бактерии, нанобактерии и др.), средой обитания которых может быть и питьевая вода.

В 1990 году американским геологом из Техасского университета Робертом Фольком в горячих источниках вблизи Неаполя при электронномикроскопическом исследовании была открыта новая разновидность бактерии, покрытая карбонат-апатитной оболочкой (каменная бактерия), вошедшая в мировую литературу под названием как нанобактерия. Диаметр этих обра-

зований составляет десятые доли микрон. Они способны к размножению.

В 1992 году группой финских ученых во главе с А. О. Каяндером и Н. Чифчиоглу подобные бактерии были констатированы в почечных камнях человека, страдающих мочекаменной болезнью и подробно был изучен вопрос образования мочевых камней человека, как формируется карбонат-апатитная капсула и изучено внутреннее содержание этого симбиоза живого и неживого вещества. Для изучения самой нанобактерии финские ученые провели деминерализацию каменной оболочки однопроцентным раствором соляной кислоты, изучили ее биохимический состав и обнаружили бактериальную ДНК, в дальнейшем сконструировали ген, который контролирует синтез белка и моноклональные антинанобактериальные антитела.

Группа томских ученых медиков, геологов, физико-техников с двухтысячного года проводит многоплановые исследования участия нанобактерии в генезисе болезней, связанных с биоминерализацией, в организме человека и животных. Мы решили проверить новый фактор геоэкологии в минерализации подземных вод.

Исследования проводились на территории Томского района Томской области, расположенного на стыке двух крупных гидрогеологических структур — Колывань-Томской складчатой зоны и Западно-Сибирского артезианского бассейна.

Объектом исследования были подземные воды, минеральные новообразования на сколах зерен загрузки, на фильтрах, скважинном оборудовании водозаборов Томского района, патогенные органоминеральные агрегаты внутренних органов человека и животных.

В процессе исследования были использованы следующие методы:

- электронная сканирующая микроскопия,
- поляризационная микроскопия,
- иммунофлюоресцентная микроскопия с использованием моноклональных антинанобактериальных антител фирмы NanoVac Finland и тиазинового флюорохрома,
- трансмиссионная электронная микроскопия,
- гистохимические методы окраски карбонат-апатитной оболочки,
- энерго-дисперстный спектральный рентгеновский микроанализ,
- рентгеноструктурный анализ,
- лазерно-люминесцентный анализ,

На основании этих исследований получены следующие данные

В конденсате подземной воды, на фильтрах, сколах загрузки и других коммуникациях водозаборов установлено присутствие микроорганизмов класса хламидий, покрытых минеральной карбонат-апатитной оболочкой (нанобактерия — каменная бактерия). Их количество в воде определяется общей жесткостью, общей минерализацией и содержанием железа.

Нами также проведен подсчет количества нанобактерий в 1мл подземной воды. Полученные результаты

позволили составить схематическую карту плотности распределения нанобактерий по Томскому району. Ореолы повышенной концентрации нанобактерии располагаются в центральной, северо-западной и северо-восточных частях района, то есть там же где и наибольшее содержание железа и повышенная жесткость воды.

Выявленные органоминеральные образования отличаются чрезвычайной мозаичностью своего облика. Предложена морфологическая классификация нанобактериальных новообразований, которая предполагает выделение следующих преобладающих форм: бациллярная, вегетирующая, пластинчатая, призматическая. Доминирующим вариантом является овоидный (coccoid).

Размеры, овоидная форма, наличие карбонат-апатитной оболочки полностью совпадает с размерами формой и строением нанобактерий зарубежных исследователей.

Установлена корреляционная взаимосвязь между химическими особенностями природной воды, присутствием нанобактерий и некоторыми формами болезней, связанных с биоминерализацией (мочекаменная болезнь, узловой зоб и др.). В патологически измененных органах и тканях этих видов заболеваний установлено присутствие органоминеральных образований, аналогичных в природных водах.

Литература

1. Волков В. Т., Волкова Н. Н., Смирнов Г. В., Сухих Ю. И. Болезни биоминерализации (новейшая экология). Томск: Тандем-Арт, 2004. 391 с.
2. Волков В. Т., Смирнов Г. В., Волкова Н. Н., Сухих Ю. И. Нанобактерия // Сибирский медицинский журнал. 2003. № 3. С. 5—9.
3. Волков В. Т., Смирнов Г. В., Волкова Н. Н. и др. Нанобактерия. Томск: Твердыня, 2003. 358 с.
4. Волков В. Т., Сухих Ю. И. Подагра (перспективы исследования). Томск: Тандем-Арт, 2003. 428 с.
5. Волков В. Т., Волкова Н. Н., Смирнов Г. В. и др. Биоминерализация в организме человека и животных. Томск: Тандем-Арт, 2004. 496 с.
6. Волков В. Т., Смирнов Г. В., Волкова Н. Н., Цыров Г. И. Перспективы изучения нанобактерии в пульмонологии // Доклады академии наук высшей школы России. 2004. № 1. С. 113—122.
7. Волков В. Т., Волкова Н. Н. Контагиозна ли подагра? Прав ли был доктор Бургаев? // Сибирский медицинский журнал, 2003. № 5. С. 5—10.
8. Folk R. L., Lynch F. L. Nanobacteria in the laboratory in the natural environment in carbonate sediments and rocks // *Alpe Adria Microbiology Journal*. 1998. V. 7(2). P. 89—95.
9. Folk R. L. Nanobacteria in the natural environment and in medicine // *J. Mineralogy*. 1998. 7(1). P. 87—89.
10. Kajander A. O., Kuronen A., Akerman K., Ciftcioglu N. Nanobacteria from blood the smallest culturable autonomously replication agent on Earth // *Science*. 1997. 311. P. 420—428.
11. Ciftcioglu N. Nanobacteria and man. Enigmatic microorganisms and life in extreme environments / Eds. J. Seckebach. Kluwer (the Netherlands), 1998. 99 p.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГЕНЕЗИСУ ВЫСШЕГО АНТРАКСОЛИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАКЫРЧИК, ВОСТОЧНЫЙ КАЗАХСТАН

Е. А. Голубев, С. Н. Шанина, В. Н. Филиппов
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

На территории Казахстана в пределах Кызыловской зоны разломов (КЗР) на участке Бакырчик обнаружены проявления твердых битумов, по степени преобразованности соответствующих высшим антраксолитам. Структурные аналогии с карельскими шунгитами позволили отнести эти проявления к позднепалеозойскому нестратифицированному линейно-метаморфическому типу шунгитового оруденения [1—3]. Выделяют три типа пород — высокоуглеродистый шунгитовый ($C_{\text{орг}} > 25\%$), среднеуглеродистый шунгитистый ($C_{\text{орг}} 5—25\%$), низкоуглеродистый шунгит-содержащий (обычно 1—5%). Органическое вещество было привнесено в породы, его содержание нарастает по мере увеличения степени их проницаемости. Связь антраксолита с вмещающей минеральной матрицей слабая, он образует самостоятельные зерна и их агрегаты размерами от микрон до сантиметров, уже механически легко отделяющиеся от матрицы. По экспериментальным и теоретическим данным процессы, характеризующие стадию формирования высокоуглеродистых шунгитовых пород участка Бакырчик, протекали при температуре не выше 350 °C и pH среды не более пяти [2].

Источник углерода является предметом дискуссии. Предполагаются как биогенное происхождение углеродистого вещества КЗР, так и абиогенное [2]. Одним из способов установления источника органического вещества является анализ аминокислот. Нами был проведен анализ энантиомеров аминокислот, выделяющихся из пород в процессе кислотного гидролиза. Анализ выполнен на газовом хроматографе GC-17A (колонка Chirasil-L-Val, детектор ДИП).

Образцы высшего антраксолита месторождения Бакырчик были отобраны из одного изометричного массивного куска породы, представляющей собой (по терминологии С. Г. Глебашева) высокоуглеродистую шунгитовую брекчию со слоисто-линзовидной текстурой. Доминирующее в их составе углеродистое вещество представлено многочисленными изометричными кластическими зёрнами высшего антраксолита. Антраксолит сцементирован прослоями мелко- и среднезернистого кварца, слюды, кальцита.

Содержание органического углерода в исследованном образце породы составляет 66%. Общее количество аминокислот, выделяемых из образца в процессе гидролиза, составляет 0.8 мкг/г $C_{\text{орг}}$, что сравнимо с количеством аминокислот в карельских высших антраксолитах. В образце характерно значительное преобладание L-форм аминокислот над D-формами, что свидетельствует в пользу биогенного происхождения исследуемого органического вещества. Однако по групповому составу образец значительно отличается

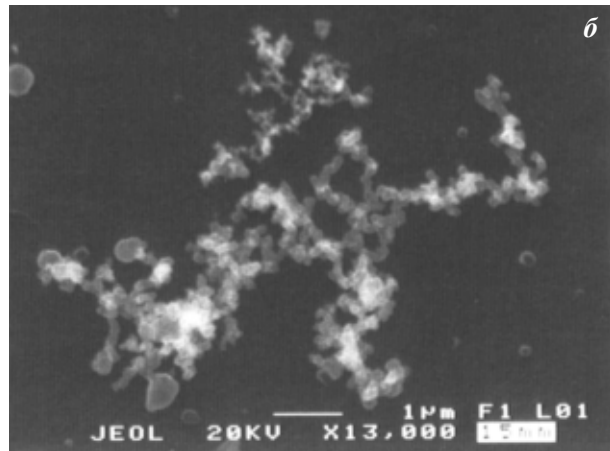
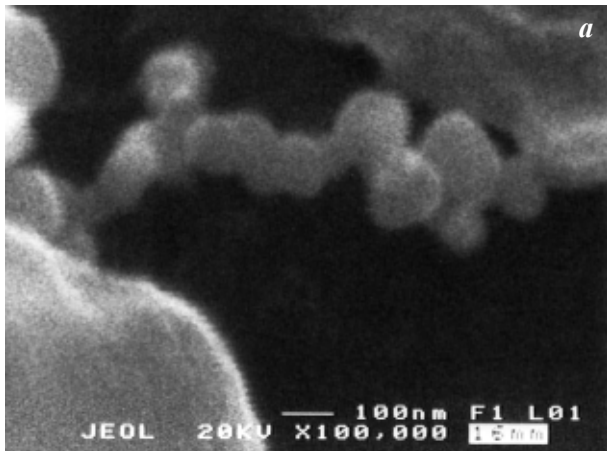
от карельских антраксолитов, где преобладают алифатические (глицин, аланин, лейцин) и гидроксильные (серин) аминокислоты, а содержание ароматических разностей не превышает 3%. При этом для антраксолита Бакырчика характерно резкое преобладание ароматической аминокислоты — тирозина (37%) и довольно высокое содержание основной аминокислоты — лизина (7%). Такие высокие содержания тирозина могут свидетельствовать о значительном бактериальном окислении органического вещества (биодетрадации) [4].

Известно, что одним из достоверных способов обнаружения ископаемых бактерий является РЭМ с возможностью элементного анализа. Поскольку у ископаемых микробов невозможно непосредственно анализировать биохимические особенности, определяющими являются анализ морфологии и продуктов жизнедеятельности. Первое особенно важно, поскольку минералы, замещающие живые организмы, как правило, сохраняют, как слепки, форму замещенных ими организмов.

Для высоколокального изучения использовался растровый электронный микроскоп JSM-6400 (Jeol), параллельно осуществлялся элементный анализ поверхности рентгеноспектральным методом. Исследования проводились на свежих сколах. С помощью РЭМ в образцах казахстанских антраксолитов был обнаружен ряд образований, которые по морфологическим и вещественным признакам могут быть с высокой степенью вероятности интерпретированы как фоссилизированные нанобактерии.

Первые представлены плотными изометричными глобулами диаметром около 100 нм, которые сочленяясь друг с другом по цепочечному типу, формируют дендритоподобную структуру (см. рисунок, а) Они имеют магниевый состав. Вторая группа объектов представлена разноразмерными (диаметр варьируется от 100 до 500 нм) сфероидными частицами преимущественно цинкового состава (см. рисунок, б), в которых отчетливо проявляется оторочка, указывающая на наличие внутренней поры в данных образованиях. Эти наночастицы сшиты в нити, разветвляющиеся и переплетающиеся.

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют в пользу биогенного происхождения органического вещества, сформировавшего проявления битумов района Бакырчик Кызыловской зоны разломов (Восточный Казахстан). В качестве причины специфического состава аминокислот казахстанского антраксолита, отличающего его от эталонных образцов карельских высших антраксолитов, можно предполагать деятельность микроорганизмов, фоссилизировавших битумы.



РЭМ-изображения фоссилизированных нанобактерий в антраксолите месторождения Бакырчик:

(а) магниевого состава, (б) цинкового состава

рованные останки которых в органическом веществе мы обнаружили с помощью РЭМ. Процесс бактериального окисления антраксолита месторождения Бакырчик Кызыловской зоны разломов (Восточный Казахстан) является “наложенным” на первичное органическое вещество в ходе процессов его миграции.

Исследования проводились при поддержке гранта НШ 5191.2006.5, гранта РФФИ 06-05-64755а, и Президента РФ (МК-1502.2007.5).

Литература

1. Глебаев С. Г., Игнатъев С. В., Ковязин А. Н. Формирование и размещение шунгитовых пород Кызыловской

зоны (Восточный Казахстан) // Советская геология, 1989. № 1. С. 33—42.

2. Глебаев С. Г. Шунгитоносность Кызыловской зоны разломов (вещественный состав, закономерности размещения, условия формирования и прогноз). Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Казань, 1992. 130 с.

3. Глебаев С. Г. Минералогия шунгитоносных пород СНГ (Карелия, Казахстан) // Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Материалы Междунар. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 123—126.

4. Yamashita Y., Tanoue E. Chemical characterization of proteine-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. Marine Chemistry, 2003. 82. 255—271.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ ВОСТОЧНЫХ САЯН

Э. В. Данилова, Д. Д. Бархутова, Б. Б. Намсараев

Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ, Россия

Микробное сообщество играет важную роль в процессе минералообразования в гидротермальных системах, участвуя в создании геохимических барьеров [1]. При выходе гидротермальных вод на поверхность и протоке по руслу источника создаются градиенты по концентрациям, растворимости компонентов, температуре, рН и давлению [2].

Образование геохимических барьеров в мате ведет к осаждению ряда минералов. Образование травертинов — карбонатных пород происходит в ходе декомпрессии углекислого газа при выходе вод на поверхность. Давление падает, углекислый газ вскипает и улетучивается из гидротермальных вод. В результате вода становится пересыщенной по кальциту и происходит его выпадение из раствора [3]. Нашими исследованиями установлено, что отложение травертинов из термальных углекислых сульфатно-гидрокарбонатных кальциевых вод также происходит с участием

микроорганизмов [5]. Образующиеся тела травертинов могут достигать 85 м мощности и занимать огромные площади [4]. Это хорошо видно на углекислых источниках Восточных Саян: Жойгон и Хойто-Гол.

В осаждение карбоната кальция наибольший вклад вносят цианобактерии: в ходе кислородного фотосинтеза удаляют CO_2 из раствора и нарушают карбонатное равновесие. Считается, что большинство травертинов образовано в результате совместного воздействия биогенных и абиогенных факторов, зависящих от множества переменных: содержания растворенного CO_2 , температуры воды, интенсивности света и т. д. В травертине слои биогенно осажденного кальцита могут перемежаться со слоями абиогенного кальцита. Биогенно осаждаемый кальцит может составлять до 90 % от всего осаждаемого кальцита.

Наибольшая активность процесса минералообразования, на примере минеральных источников Жой-

гон, обнаруживается в зонах с постоянным доступом воды источника и превышением продукции ($0,20 \text{ гС/м}^2\text{сут}$) над деструкцией ($0,03 \text{ гС/м}^2\text{сут}$). Здесь происходит формирование щелочного геохимического барьера в зоне окисленного фотосинтеза в связи с удалением CO_2 в цианобактериальном мате, на котором и происходит осаждение карбоната кальция. Если же доступ воды из источника уменьшается, то деструкция в мате значительно превышает продукцию. При этом мат высыхает, образуя тонкие постепенно разрушающиеся корки, и литификации микробного мата не происходит.

Наилучшие условия для осаждения карбонатов создаются под слоем активно растущих цианобактерий в связи с появлением локальных зон с высоким рН и подтоком раствора, несущего ионы кальция и карбоната снизу. Таких прослоев может быть несколько, что зависит от периода активного роста цианобактерий [4].

Характерной особенностью среды обитания микроорганизмов источников Хойто-Гол являются наличие большого количества сероводорода, который обеспечивает интенсивный круговорот серы. Геохимическая деятельность бесцветных серобактерий и тионовых бактерий связана с окислением соединений серы. Выделенные культуры тионовых бактерий из источников Хойто-Гол были близки по своим свойствам к *Thiobacillus thioparus*, характерной особенностью которых является снижение рН среды в процессе роста до 3,5 от исходной рН 7. Развитие данной бактерии сопровождается появлением на поверхности среды

пленки серы. Конечным продуктом окисления является сульфат.

На конечном этапе деструкции часть органического вещества в минеральных источниках активно используется сульфатредукторами за счет использования сульфатов, поступающих с водами сероводорода минеральных вод, образованного в процессе микробиологического окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президиума РАН "Происхождение и эволюция биосферы", Президиума СО РАН №24.

Литература

1. Герасименко Л. М., Кранов Г. А., Орлеанский В. К., Заварзин Г. А. Роль цианобактериального фильтра в трансформации газовых компонентов гидротерм на примере кальдеры Узон на Камчатке // Журн. Общ. Биологии, 1983. № 6. С. 842—851.
2. Крайнов С. Р., Швец В. М. Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. 285 с.
3. Аверкин Ю. А. Динамика отложения компонентов из гидротермального раствора при выкипании CO_2 // Геохимия, 1987. № 11. С. 1580—1585.
4. Намсараев З. Б., Горленко В. М., Намсараев Б. Б., Бархутова Д. Д. Микробные сообщества щелочных гидротерм. Новосибирск: изд-во СО РАН, 2006. 111 с.
5. Татаринев А. В., Яловик Л. И., Данилова Э. В., Намсараев З. Б. Участие микроорганизмов в образовании травертинов и сапропелитового керогена в отложениях термальных углекислых вод Байкальской рифтовой зоны // Докл. РАН, 2006. Т. 411. № 4. С. 1435—1438.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИБРЕЖНО-МОРСКИХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ГРУНТОВ

Д. Ю. Здобин, Е. В. Абакумов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Органическое вещество играет определяющую роль в формировании физико-химических свойств грунтов [1, 2]. Тем более это актуально для прибрежно-морских донных грунтов, так как при активном привносе органического вещества с сопредельной суши и активной жизнедеятельности в теплый период на латерали образуются своеобразные биогеоценозы. По существу необходимо говорить о биогеоценозе, как нового вида в типах формирования осадочных пород.

Органо-минеральные грунты являются биокосными телами, и на наш взгляд наиболее эффективным следует считать исследование именно органно-минерального субстрата как единого целого. Информации о характеристиках органического вещества, находящихся в тесной зависимости от свойств минерального субстрата крайне мало, еще меньше информации о

взаимовлиянии этих компонентов имеется для донных грунтов в целом. Эту задачу можно считать наиболее трудноразрешимой в современном грунтоведении.

Из современного огромного числа методов изучения органического вещества биокосных тел (органоминеральных грунтов) мы остановились на методе определения степени внутримолекулярной окисленности гумуса [3], так как, во-первых, органическое вещество исследовалось в нативном образце, во-вторых, в отличие от субэдральных субстратов (где присутствуют и гуминовые и фульвокислоты) мы исследовали субаквальные образования, где можно говорить только о гуминовых веществах, и в-третьих, как способе, позволяющем охарактеризовать кислородно-водородный баланс гумуса, а также степень влияния на этот показатель окислительно-восстановительных условий в водоеме.

Окисляемость, содержание органического углерода и степень внутримолекулярной окисленности грунтов

Глубина отбора образца, см.	Исходные образцы			После термической обработки при 240 °С		
	Сох, %	C-CO ₂ , %	CBO, % от C-CO ₂	Сох, %	C-CO ₂ , %	CBO, % от C-CO ₂
о. Большой Горелый, современные прибрежно-морские грунты (лагуна)						
5-7	1.60	0.95	-68	0.20	0.51	+61
11-13	0.75	0.60	-25	0.40	0.66	+39
22-24	0.90	0.80	-13	0.30	0.80	+62
42-41	0.90	0.83	-8	0.20	0.80	+75
60-65	0.90	0.78	-15	0.40	0.64	+38
о. Средний (прибрежно-морские грунты вышедшие на поверхность – марш)						
28-32	2.32	3.70	+37.3	1.10	1.55	+29
50-52	1.40	1.79	+21.8	0.80	1.30	+38
66-68	2.20	1.60	-37.5	0.90	0.90	0
75-82	1.12	0.64	-75.0	1.00	1.06	+6
100-105	1.03	0.55	-87.3	0.80	0.94	+15

В данной работе мы изучили и сопоставили результаты исследования грунты двух существенно различающихся по условиям образования объектов на островах Керетского архипелага Кандалакшского залива Белого моря: современного субаквального прибрежно-морского диагенеза (о. Большой Горелый) и субаэральной окислительной стадии трансформации постсубаквальной толщи марша (о. Средний). [4]

В образцах грунта сопряжено определяли содержание углерода, определенное прямым методом мокрого сжигания (C-CO₂), окисляемость (“гумус по Тюрингу”, C-OX) и степень внутримолекулярной окисленности органического вещества — CBO [5]. Параллельно этому определению образцы высушивали при температуре 105° в термостате, а затем подвергали их нагреванию до 240° и после этого определяли те же показатели в образцах, подвергнутых термической обработке [6].

Анализируя результаты исходных и термически обработанных образцов (см. таблицу), можно сказать, что современные прибрежно-морские грунты лагуны отличаются очень низким содержанием органического вещества и значительной степенью восстановленности гумуса, которая в данном случае связана, скорее всего, со свойствами собственно органического вещества, а именно — с повышенным содержанием алифатических компонентов.

Морские отложения марша, вышедшие на поверхность содержат больше органического вещества в верхних слоях. Вероятно — это гумус, который аккумулялировался за счет деятельности растений поселившихся на осушенной территории. Подтверждением этому служит и положительная величина степени внутримолекулярной окисленности органического вещества. В нижележащих горизонтах, напротив, органическое вещество при незначительном его содержании является восстановленным, при этом нельзя исключить

присутствие в грунтах хлоридов. Следовательно можно сделать вывод о том, что окислительная обстановка характерна только для грунтов марша, вышедших на поверхность.

При невозстановленной или слабовосстановленной минеральной компоненте современные прибрежно-морские грунты отличаются резко восстановленным органическим веществом, особенно это характерно для верхних горизонтов — образуются грунты с органическим веществом, содержащим значительные количества водорода в составе молекул.

Проведенные исследования показали, что для исследования органо-минеральных грунтов можно использовать метод окисления и определения углерода при учете величин степени внутримолекулярной окисленности — восстановленности органического вещества.

Литература

1. *Нижарадзе Т. Н. и др.* Биохимические модели оглеенных глин. Вроцлав, 1991, 291 с.
2. *Оситов В. И.* Природа прочностных и деформационных свойств горных пород. М.: МГУ, 1979. 232 с.
3. *Абакумов Е. В., Попов А. И.* Определение в одной пробе углерода, карбонатов и углерода, окисляемости, азота органического вещества почв // Почвоведение, 2005. № 2. С. 186—194.
4. *Здобин Д. Ю.* Физико-химические и биохимические свойства прибрежно-морских органо-минеральных осадков // Тез. доклада II Международного симпозиума “Биокосные взаимодействия: Жизнь и камень”, СПб.: СПбГУ, 2004. С. 113—117
5. *Пономарева В. В., Плотникова Т. А.* Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Л.: Наука, 1980. 222 с.
6. *Чуков С. Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: СПбГУ, 2001. 213 с.

РЕГУЛЯРНЫЕ И ДЕМЕТИЛИРОВАННЫЕ ГОПАНЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ПЕРМСКИХ ПОРОД, УГЛЕЙ, НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

В. А. Каширцев, А. Э. Конторович

Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск, Россия

Некоторые из тритерпановых углеводородов относятся к тому классу молекул-биомаркеров (хемофоссилией) который был первоначально установлен в геологических объектах и только позже удалось установить и расшифровать близкие аналогичные структуры в органических соединениях живых организмов. В частности, речь идет о гопанах, которым принадлежит существенная роль в общем комплексе биологических маркеров. Первоначально они были определены в нефтях, горючих сланцах и углях и лишь потом выделены из некоторых древесных и травянистых растений, главным образом — папоротниковых и значительно позже в бактериях *Acetobacter xylinum* был идентифицирован пентациклический спирт C_{35} — бактериогопантетрол. Дальнейшими работами было показано, что гопаноиды (гопанолы, гопены и гопаны) распространены практически по всему разрезу осадочных отложений что в свое время это послужило поводом для того, чтобы профессор Страссбургского университета Ги Уриссон предложил (не в шутку) докторскую степень тому аспиранту, который сможет найти осадочные отложения, не содержащие гопаноидов, и объяснить, почему они отсутствуют [1] (Уриссон и др., 1984).

Объектами наших исследований явились фракции насыщенных углеводородов, выделенные из отбензиненных нефтей Вилюйской синеклизы и хлороформенных экстрактов битуминозных песчаников Оленекского поднятия, а также гумусовых углей и рассеянного органического вещества (РОВ) пермского возраста Лено-Анабарского прогиба и Вилюйской синеклизы. Схема хромато-масс-спектрометрических исследований приведена в работе [2].

В составе тритерпанов пермских углей незначительной стадии катагенетического преобразования идентифицированы гопаны (пики 11, 24, 30 на рис. 1) с “биологической” стереохимической структурой (I — на рис. 2). Более “зрелые” угли Вилюйской синеклизы подобных структур уже не содержат, но надо

отметить, что как в том, так и в другом случае, установлены сравнительно высокие концентрации редко встречающегося деметилированного пентациклического углеводорода — 28, 30-норгопана C_{28} (пик 13 на рис. 1, структура X на рис. 2). Наряду с отмеченным норгопаном, в углях, а также в битумоидах РОВ в значительно меньших концентрациях идентифицирован другой деметилированный гопан — 25, 28, 30-нор C_{27} (пик 6 на рис. 1, структура IX на рис. 2).

В пермских нефтях Вилюйской синеклизы этот тип деметилированных биометок представлен в весьма незначительных концентрациях и обычно не используется для корреляции разновозрастных (по возрасту коллекторов) нефтей этого бассейна. Вместе с тем ряд других биомаркеров, и в первую очередь — диагопан (пик 16 на рис. 1, структура VIII на рис. 2) характерен для всех нефтей пермского, триасового и юрского возрастов Вилюйского бассейна [3].

В пермских природных битумах Сибирской платформы, идентифицирован гомологический ряд 25-норгопанов (пики 1—3, 9, 12, 18, 19, 21, 22, 27, 28 на рис. 1; структуры IV и VII на рис. 2) при почти полном отсутствии регулярных гопанов. Аналогичные структуры известны в интенсивно биodeградированных тяжелых нефтях Австралии, США России и природных битумах Мадагаскара [4—7], тогда как 28, 30-бисноргопаны являются наиболее значимыми молекулами-биомаркерами для юрских отложений и нефтей норвежского сектора Северного моря [8]. В ряде случаев они используются даже в целях стратиграфической корреляции [9].

Все вместе взятое позволяет считать деметилированные 25-норгопаны структурами “вторичного” происхождения, возникшими в процессе интенсивной биodeградации нафтидов в зоне гипергенеза, тогда как 28-норгопаны всего скорее “первичные” биометки, синтезированные прокариотами на стадии бактериальной переработки исходного органического вещества осадков.

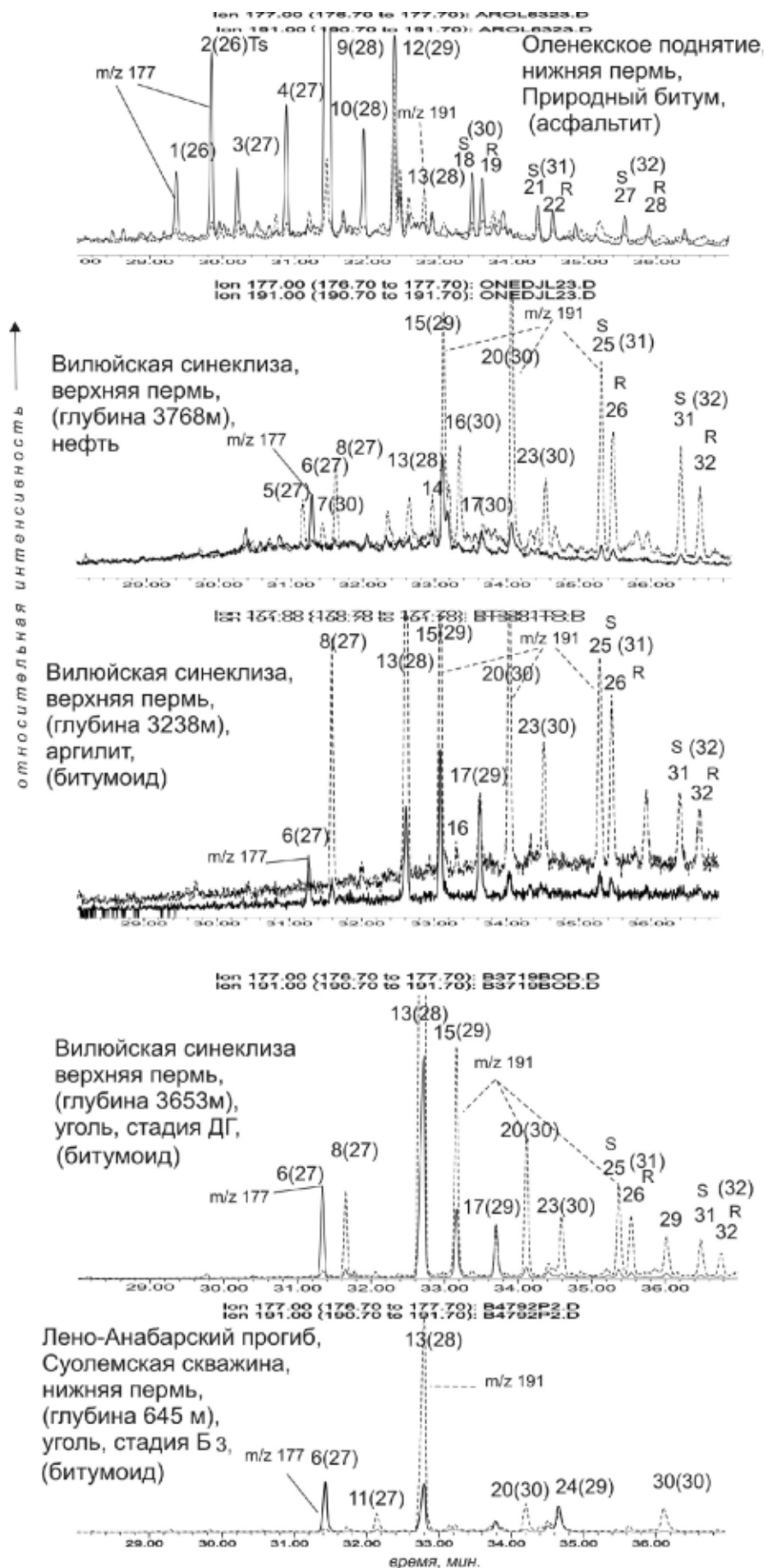


Рис. 1. Масс-фрагментогаммы по ионам m/z 177 и 191 (пунктирная линия) фракций насыщенных углеводородов битумоидов, нефтей и природных битумов из пермских отложений северо-востока Сибирской платформы. Цифры в скобках — количество атомов углерода в молекуле (пояснения в тексте)

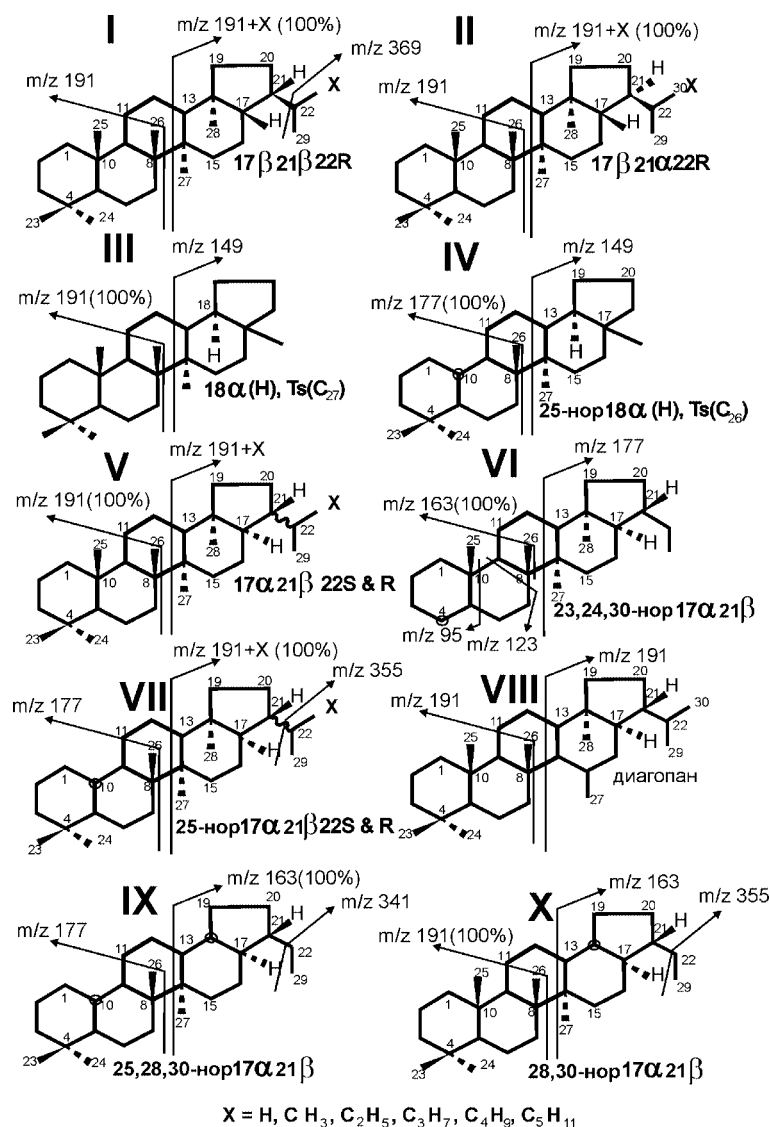


Рис. 2. Структуры и схемы ионной фрагментации при электронном ударе гопановых углеводородов. В подписях под структурами показано стереохимическое положение атомов водорода и направление вращения алкильного заместителя при C-22

Литература

1. Уриссон Г., Альбрехт П., Ромер М. Микробное происхождение горючих ископаемых // В мире науки, 1984. № 10, С. 18—26.
2. Каширцев В. А., Конторович А. Э., Москвин В. И. и др. Терпаны нефтей озера Байкал // Нефтехимия, 2006. Т. 46. № 4. С. 243—250.
3. Каширцев В. А. Органическая геохимия нафтидов Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003, 160 с.
4. Каюкова Г. П., Пустильникова С. Д., Абрютин Н. Н. и др. Структурноизмененные углеводороды типа гопана // Нефтехимия, 1981. Т. XX1, N 6. С. 803—811.
5. Reed W. E. Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible source // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1977. Vol. 41. P. 237—247.

6. Rullkotter J. and Wendisch D. Microbial alteration of 17α (H) hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1982, Vol. 46. P. 1545—1554.
7. Volkman J. K., Alexander R., Kagi R. J., Woodhouse G. W. Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1983. Vol. 47. P. 785—794.
8. Nytoft H. P., Bojesen-Koefoed J. A., Christiansen F. G. C₂₆ and C₂₈-C₃₄ 28-norhopanes in sediments and petroleum // Organic Geochemistry, 2000. Vol. 31. P. 25—39.
9. Dahl B. The use of bisnorhopane as a stratigraphic marker in the Oseberg Back Basin, North Viking Graben, Norwegian North Sea // Organic Geochemistry, 2004. Vol. 35. P. 1551—1571.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ КОМПОНЕНТ В ШУНГИТОВЫХ ПОРОДАХ

В. В. Ковалевский

Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, Россия

Процессы взаимодействия органической и минеральной компонент принципиально важны не только для понимания генезиса углеродсодержащих пород, и определения перспективных направлений их использования, но также и в глобальном аспекте выявления различных направлений эволюции органического вещества в природе. Среди них наиболее интригующими являются концепции возникновения жизни на минералах, которые, как полагают, могут быть не только катализаторами синтеза углеводов, но также и информационными матрицами, структурными и функциональными предшественниками белковых молекул [1]. Согласно предлагаемой концепции на самой первой стадии биогенезиса и эволюции добиологических и биологических систем происходит синтез органических молекул, из которых затем образуются биомономеры и полимеризуются биополимеры [1]. Действительно, не так давно показано, что, например, в системе: закись железа — карбонат кальция — вода, при условиях синтеза, соответствующих распределению давления и температуры в верхней мантии Земли (5 ГПа, 1500 К), происходит синтез углеводов начальных членов алканового, алкенового и аренового гомологических рядов [2]. Вместе с тем не определены механизмы дальнейшего взаимодействия между органическим веществом и минералами, приводящие к синтезу более сложных компонент. В этом плане, в качестве природной модельной системы, демонстрирующей ярко выраженные признаки этого взаимодействия, могут быть использованы шунгитовые породы.

Шунгитовые породы представляют собой сложные органо-минеральные композиты с микро- и нанодисперсным распределением и характерной морфологией минеральных и углеродистой компонент [3, 4]. Основными породообразующими минералами являются кварц, слюда, хлорит, альбит, кальцит и доломит, в состав которых, в основном, входят Si, Fe, Ti, Al, Ca, Mg, Mn, K, Na. Акцессорные минералы представлены сульфидными минералами, в частности, пиритом, виоларитом, халькопиритом, сфалеритом, миллеритом и другими, а также слоистыми силикатами — роскоэлитом и парагонитом, содержащие Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Pb, S, As, Se и пр. [5]. Помимо микрокристаллов с размерами от десятков микрон до нескольких нанометров, выявлены слои микроэлементов, внедренные между слоями углеродистого вещества (УВ), и кластеры микроэлементов, с размерами менее нанометра, расположенные в пределах слоев УВ и нарушающие их ближний порядок.

Для определения структурно-морфологических особенностей взаимодействия органической и минеральной компонент шунгитовых пород использовалась

высокоразрешающая электронная микроскопия (JEOL-4000EX). Весьма характерная особенность этого взаимодействия заключается в наличии областей, для которых отсутствует четкая граница между УВ и минералом. При этом слои УВ имеют такое же направление как атомарные слои минерала, т. е. являются как бы их продолжением (рис. 1). Подобное взаимодействие наблюдается при каталитическом преобразовании органического вещества, и связано с процессами его сорбции, преобразования и десорбции [6]. Вторая особенность, напротив, определяется наличием областей с четкими границами между минералами и УВ. При этом слои УВ параллельны атомарным слоям минерала и образуют пакет толщиной 5—10 нм (рис. 2), что характерно для ориентационного влияния минералов на преобразование контактирующего с ним

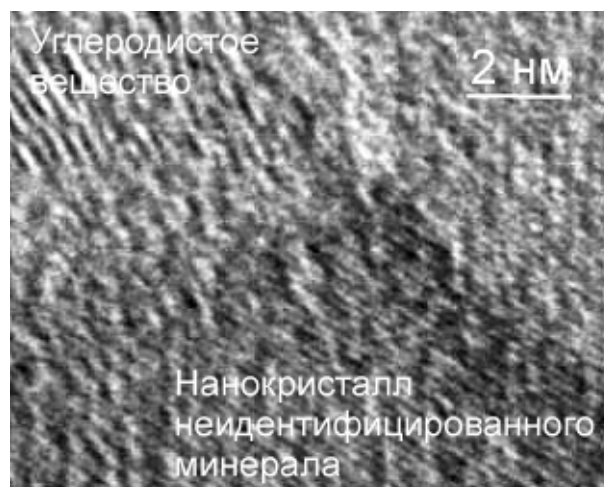


Рис. 1. Область шунгитовой породы без четкой границы между минералом и углеродистым веществом



Рис. 2. Область шунгитовой породы с четкой границей между минералом и углеродистым веществом

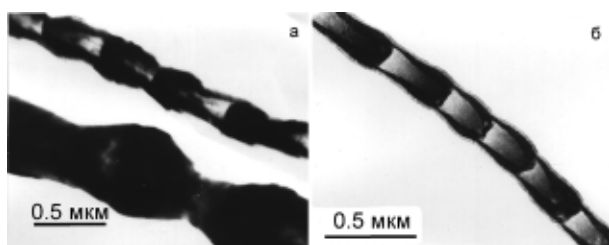


Рис. 3. Волокнистые объекты, обнаруженные в шунгите Нигозеро и подобные по строению нитчатым трихомам *Cyanophyta* (идентифицированы В. В. Макарихиным) — (а), и бамбуковидные волокна, синтезированные путем высокотемпературного пиролиза — (б)

органического вещества. Еще одна особенность взаимодействия проявляется в образовании сложных надмолекулярных структур. В частности, совсем недавно было установлено, что на поверхности природных минералов магнезита может происходить образование углеродных нанотрубок в присутствии метана при температуре 800—900 °С [7]. В УВ шунгитов также были обнаружены волокнистые объекты, подобные по морфоструктуре нитчатым трихомам *Cyanophyta*. Аналогичные объекты были синтезированы с участием кобальтсодержащего катализатора путем высокотемпературного пиролиза (рис. 3) [6]. Поразительное сходство этих объектов свидетельствует о подобии процессов их образования и возможно, связано с воздействием минеральных компонент на выработку алгоритмов организации простейших биологических систем.

Таким образом, на примере шунгитовых пород можно выделить ряд механизмов взаимодействия органо-минеральных комплексов, которые могли происходить в процессе их коэволюции:

1. Поглощение неорганизованного органического вещества — выделение преобразованного органического вещества со структурным порядком, отвечающим условиям среды и организации минерала.

2. Упорядочение и преобразование органического вещества по поверхности контакта с минералом под воздействием его ориентационного влияния.

3. Возможное влияние минеральных компонент на выработку алгоритмов организации морфоструктурных форм простейших биологических систем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Республики Карелия (грант 05-05-97520С).

Литература

1. *Yushkin N. P.* Natural polymer crystals of hydrocarbons as model of prebiological organism // *J. Cryst. Growth*, 1996. V. 167. P. 237—247.

2. *Кучеров В. Г., Бенделмани Н. А., Алексеев В. А., Кенни Д. Ф.* Синтез углеводородов из минералов при давлении до 5 Гпа // *ДАН*, 2002. Т. 387. № 6. С. 789—792.

3. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. *В. А. Соколова и Ю. К. Калинина*. Петрозаводск, 1975. 240 с.

4. *Kovalevski V. V., Melezhih V. A.* The Karelian shungite: unique geological occurrence, unusual structure and properties, new practical applications, in: *Rammlmair D., Mederer J., Oberther Th., Heimann R. B., Pentinghaus H.* (Eds.), *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture*. Rotterdam, the Netherlands, 2000. V. 1. P. 363—366.

5. *Зайденберг А. З., Рожкова Н. Н., Ковалевский В. В., Генералов М. Е.* Использование метода РСМА в исследовании минерального вещества шунгитов // Тезисы междунар. симпозиума. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». М.: ИГЕМ РАН, 1997. С. 219.

6. *Kovalevski V. V., Safronov A. N.* Pyrolysis of hollow carbons on melted catalyst // *Carbon*. 1998. V. 36. № 7—8. P. 963—968.

7. *Kawasaki S., Shinoda M., Shimada T. et al.* Single-walled carbon nanotubes grown on natural minerals // *Carbon*, 2006. V. 44. № 11. P. 2139—2141.

О МИКРОФОССИЛИЯХ В РИФЕРИЙСКИХ СЛАНЦАХ ТИМАНА И ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

О. С. Кочетков

Ухтинский государственный технический университет, Ухта, Россия

Следы жизнедеятельности организмов и их ископаемых остатков в осадках докембрия, проливают свет на древнейший живой мир, его специфику. Трудности в отыскании этих следов в первую очередь обусловлены микроскопическими размерами живших тогда организмов, т. е. микрофоссилий, а также метаморфизмом и дислоцированностью вмещающих осадочных пород. Ископаемые прокариоты — цианобактерии в виде сине-зеленых водорослей и настоящие водоросли, представлявшие органический мир докембрия, состав-

ляют большую часть объектов его микропроблематики, микрофоссилий. Вместе с тем они изучаются как индикаторы стратиграфических границ и фациальных условий седиментации [5]. Тем не менее описанная нами [1] гигантская сифония из рифея Тимана пока не найдена в иных регионах его развития. Примечательно то, что сифонии создавали рифогенные колонии в среде с терригенно-обломочным типом седиментации в отличие от тех же широко известных строматолитов, строящих карбонатные рифы. Но те и другие не

служат концентраторами углеродистого битуминозного вещества (Св). В отличие от них большие концентрации Св в первичноглинисто-сапропелевых осадках обусловили образование и значительное распространение в осадочных толщах рифея и всего протерозоя “черных сланцев” и шунгитов, в которых нередко встречаются следы жизнедеятельности микроорганизмов и их остатков. К ним, в частности, относятся многие пирит-марказитовые и лейкоксеновые порфириновые включения в рифейских черных сланцах Тимана и Енисейского кряжа.

На Енисейском кряже в рифейских метаосадочных породах лахандинской свиты, накопившихся как осадки мелевшего эпиконтинентального моря, описаны нитчатые сине-зеленые водоросли как бентосные организмы, прикреплявшиеся к субстрату (Тимофеев, Герман [5]). Причем у них ширина обрывков нитей (трихом) достигает 137, а длина — 600—2000 микрон. При подводных волнениях за счет разрушения трихом создавались захоронявшиеся детритовые скопления. Правда, их минерализация отвечает преимущественно пирит-марказитовому составу. Тем не менее, морфологическое сопоставление скоплений трихом со скоплениями лейкоксеновых “зерен” в сланцах Тимана показывает их сходство (рис. 1, 5, 6). Различие минерализаций объясняется разными структурно-формационными, фациальными условиями седиментогенеза. Так, на Тимане накопление черносланцевых пачек происходило в миогеосинклинальной зоне и сопровождалось вулканической деятельностью, привнесившей эндогенные углеводороды (УВ) и титан вместе с вулканическим базитовым стеклом.

Генезис лейкоксена в сланцах до последнего времени преимущественно рассматривается как регрессивно-метаморфический, обусловленный вторичным изменением метаморфоженного ильменита [2]. Однако, проведенные нами исследования свидетельствуют [4] о его полигенном характере, в частности, доказано наличие и широкое распространение в сланцах рифея первичнообразованного лейкоксена (рис. 1). Для последнего свойственны две главные формы нахождения:

а) в виде изометричных стяжений водной двуокиси титана, формировавшихся на стадии катагенеза и, возможно, метаморфизма у каких-либо активных центров в виде включений карбоната, керогена, б) в виде сигаровидных, лентовидных тел и их фрагментов, природа которых, как показано нами, органическая, связанная с образованием биоморфоз по сине-зеленым нитчатым водорослям и спирохетам. Доказательства этого сводятся к следующему. Размеры биоморфоз измеряются десятками долями миллиметра (рис. 2). Нередко можно наблюдать скопления удлиненных субпараллельных слоистости порфириблестовых частиц, в 10 и более раз крупнее сопровождающих алевроитовых обломочных. Они представляют собой обрывки захороненных трихом нитчатых водорослей по аналогии с известными скоплениями их в рифейских сланцах Енисейского кряжа. К спирохетам относятся нами спиралевидные биоморфозы. Сигаровидные тела пронизывают метаморфизованный осадочный субстрат сланцев, перпендикулярно наблюдаемой слоистости. Иногда у таких “сигар”, верхнее относительно подошвы слоев “тупое” окончание венчается “зонтиком” (рис. 3). Это деформированное сплющенное первично шаровидное образование — “пузырек”, выполненное фестончатым кварцем и окруженное ободком из микроглобул апатита. Подобное сочетание формы и состава возможно представить как результат замещения протоплазмы “пузырька” кремнеземом в виде опала, который в дальнейшем перешел в халцедон и кварц, а его оболочки — коллофанитом, перешедшем в апатит, форма и положение “сигар”, наличие “пузырька” позволяют утверждать, что мы имеем дело с бентосной формой “пузырьковой” сине-зеленой водоросли. “Пузырек” при ее жизни находился над осадком, а в осадке закреплялась ножка водоросли, или ее ризоид (“сигара”). “Пузырек” может быть полностью эродирован и тогда остается лишь сигаровидный ризоид (рис. 4). С ножкой связано, по-видимому, прижизненное усвоение водорослью титана из осадка и элизионных вод на стадиях седименто- и диагенеза. Очень сходная фигура псевдоморфизма встречена в сланцах

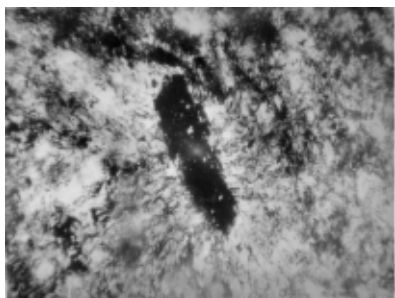


Рис. 1. Лейкоксеновое стяжение с гелицитовой структурой в углеграфит-слюдистом сланце (р. Умба)

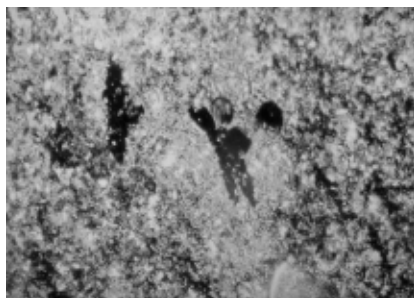


Рис. 2. Порфириблест первичнообразованного лейкоксена (фитоморфоза) и частично лейкоксенизированные споры в углеграфит-слюдистом сланце. Средний Тиман р. Умба, рифей

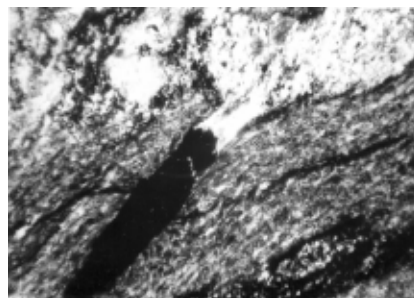


Рис. 3. Порфириблест первичнообразованного лейкоксена с куполовидной “шляпкой” или “зонтиком” из фестончатого кварца; окантованной оторочкой “ткани”, состоящей из глобул апатита. Это, возможно, сложная фитоморфоза, образовавшаяся по “пузырьковой” водоросли. Средний Тиман, р. Верхняя Сенка, сланцы цилимской свиты

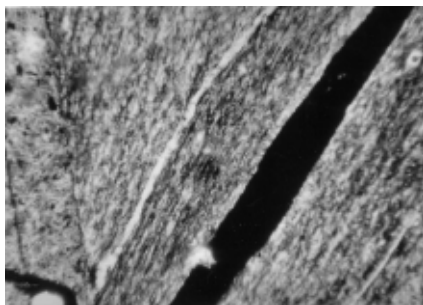


Рис. 4. Фрагмент (увеличенный участок) “ризоида”. Средний Тиман, р. Четлас.

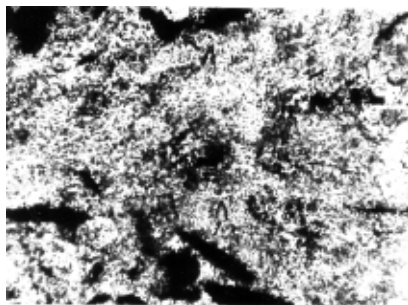


Рис. 5. Скопления детрита из обрывков трихом. П-ов Канин

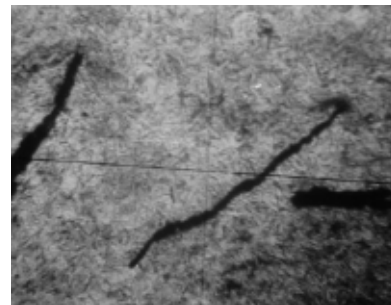


Рис. 6. То же самое, что на рис. 5. Средний Тиман, р. Умба

лахандинской свиты рифея и выделяется как *Leiothrichoides tipicus* Hertmann (Тимофеев, Герман [5]). Повышенная концентрация титана во вмещающей среде объяснима вулканической деятельностью, сопровождающейся накоплением пеплового базитового материала и изливанием термальных вод, обогащенных титаном. Из осадка и вод титан усваивался цианобактериями, что позволяет их назвать титанобактериями по аналогии с железобактериями и считать, как и прочих сине-зеленых цианей, хемоавтотрофными, т.е. получающими энергию для жизни химическим путем.

В более древних, чем лахандинская свита, осадочно-метаморфических толщах рифейского возраста Енисейского кряжа, (удерейская, горбилковская свиты и др.), черные сланцы содержат зерна лейкоксена, ильменита и сульфидов, как автигенные минералы в углеграфит-хлорит-слюдяных слоях, подчеркивая прямую зависимость автигенной рудной минерализации от Св. В черных сланцах с пирит-кварцевыми и альпийскими прожилками удерейской свиты, содержащих около 1,5 % углеграфита, керогена, углеграфит-хлорит-серицитовой тонкочешуйчатом субстрате содержится довольно крупные (более 1 мм) игольчато-звездчатые агрегаты рутила, которые возможно определить как продукты гидротермального воздействия на лейкоксен с его раскристаллизацией.

Распределение лейкоксеновых порфиробластов в черных сланцах рифея Тимана весьма неравномерно. Их значительные скопления имеют локальный характер. Они зафиксированы в рифейских сланцах района Ярегского (Южный Тиман) и Пижемско-Умбинского (Средний Тиман) месторождений лейкоксеновых руд девонского возраста. В этих случаях лейкоксеновые псевдоморфозы буквально насыщают сланцы (2—3 де-

сятка на 1 м² шлифа), образуя пластовые, до 3 м мощностью, массивы подобных черных, при чем не слоистых, сланцев, которые в дальнейшем были источником лейкоксеновых руд для девонских россыпей.

Локальность развития титанобактерий в виде массивов в рифее мы связываем с близостью к подводным гидротермам, что подтверждается интересными аналогиями с современными цианеями, которые функционально недалеко “ушли” от своих рифейских предков. В долине гейзеров Камчатки и горячих источников Узона [3] получили мощное развитие термофильные водорослево-бактериальные сообщества, которые усваивают из растворов ряд микроэлементов и титан и живут при 200 °С окружающей среды. Причем сине-зеленые водоросли обладают ярко выраженной способностью к усвоению титана, содержание которого достигает 0,35 % их массы, хотя попутно с титаном ими накапливаются, но менее, и другие металлы (медь и ряд других).

Литература

1. Вологдин А. Г., Кочетков О. С. Об открытии остатков гигантских сифоней в древних слоях Тиманского кряжа // Докл. АН СССР, 1966. Т. 169, № 3. С. 672—675.
2. Калужный В. А. Геология новых россыпеобразующих метаморфических формаций. М.: Наука, 1982. С. 264.
3. Карпов Г. А. и др. Концентрация микроэлементов водорослями-термофилами горячих источников Узона и долины гейзеров на Камчатке // Вулканология и сейсмология, 1983. № 6. С. 40—49.
4. Кочетков О. С. Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина. М.-Л.: Наука, 1967. 120 с.
5. Палеонтология докембрия и раннего кембрия. Тр. Всесоюз. симпозиума. Л.: Наука, 1979. 304 с.

БИОГЕННЫЙ АУТИГЕНЕЗ — ИНДИКАТОР ФЛЮИДОДИНАМИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Г. А. Кринари¹, А. Н. Кольчугин¹, Э. А. Королев¹, В. П. Морозов¹, И. А. Шайдудлин²

¹ Казанский государственный университет, Казань,

² НГДУ «Азнакаевскнефть», Азнакаево, Россия

Формирование нефтяных залежей на многих изученных нами площадях Татарстана было многоэтапным и включало как первичную миграцию водонефтяного флюида, согласно флюидодинамической теории [1], так и последующую фильтрацию жидкости в латеральном и вертикальном направлениях. При этом становится актуальным выявление по имеющим биогенную природу минералогическим критериям путей миграции, в результате которой происходит либо заполнение коллекторов нефтью, либо их вторичное обводнение. Причиной процессов является избыточное давление, создаваемое биохимическим окислением нефти по реакции В. Н. Холодова с выделением тепла и генерацией CO_2 [2]. За время существования в прошлом газовых шапок растущее давление периодически прорывало покрывку, нарушая установившееся ранее гидростатическое равновесие. Очевидно, что прорывы происходили преимущественно в пределах наиболее крупных нефтеносных структур данной площади, где объем реакционных зон генерации CO_2 был максимален. Временная разгерметизация залежи над газовой шапкой смещало вверх зону ВНК и обводнялась нижняя часть продуктивного пласта, но градиент давления вызывал фильтрацию пластовых вод и на всей прилегающей территории. На более мелких её поднятиях обводнялись любые участки пластов, принимая полосчатый или пятнистый облик. Одновременно происходило и перераспределение нефти из более мелких структур в более крупные. Прорыв покрывки на участке её максимального перегиба, в водонасыщенной зоне более крупных структур, или за пределами площади, на уровне, превышающем отметки кровли всех крупных структур, приводил к повсеместному смещению зон ВНК вниз на всех объектах, имеющих развитую газовую шапку. При этом нарастали размеры участков пласта, где процессы, приуроченные к зоне ВНК, увеличивали открытую пористость и проницаемость породы. Неоднократное повторение явлений привело к тому, что в конечном счёте значения ФЕС для карбонатных коллекторов на более крупных структурах оказалось много выше, чем на мелких, а образование вторичной пористости в карбонатах стало необходимым условием наличия промышленных залежей нефти. Величина смещения ВНК, по отношению к региональному уровню, может достигать 15 м. Реальность этого механизма подтверждается наличием значимой корреляционной связи между размером структуры и амплитудой смещения ВНК. Такая зависимость, полученная для 50 локальных структур Азнакаевской площади отвечает уравнению прямой: $y = 15.68 \ln(x) - 31.95$; $R^2 = 0.71$. Однако биогенные про-

цессы в продуктивных толщах не ограничиваются генерацией CO_2 . Одновременно система обогащается подвижными формами кремнезёма и глинозёма вместе с катионами щелочных металлов за счёт биокосного разложения алюмосиликатов в пределах тех участков разреза, где нефть и вода присутствуют в соизмеримых количествах, включая зоны ВНК [3, 4]. Совокупность этих явлений может вызвать изменения минерального состава покрывок, сводящиеся, в конечном счёте, к частичному или полному разложению большей части глинистых минералов — сначала каолинита и три-хлорита, затем смектитов и слюд [4]. Реальность обогащения системы подвижными формами глинозёма иллюстрирует рис. 1, где приведены дифракционные спектры двух зон окремнения над залежью нефти в регионально выдержанной пачке глин, перекрывающих продуктивные известняки кизеловского горизонта (скв. 11554 Онбийской площади). Видны отражения слабо окристаллизованных фаз: Br — баерита, Th1 — тридимита, Cl — низкого кристобалита, Ak — акаганеита, Qh — высокого кварца.

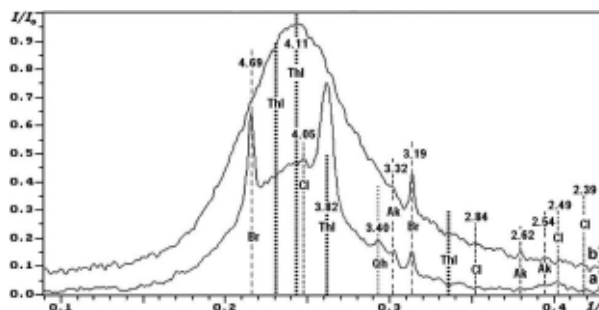


Рис. 1. Аутигенез оксидов глинозёма и кремнезёма над залежью нефти, пояснения в тексте

В самих проницаемых пластах, где происходила миграция флюидов, в отличие от тех, где её не было, фиксируются явно аутигенные не свойственные породам нормальной седиментации минералы свободного глинозёма: основные сульфаты из группы алюминита и алуниит обычно вместе с основными карбонатами — скарброитом, иногда давсонитом, алюмогидрокальцитом. Для примера на рис. 2 приведены полученные методом рентгеновской дифрактометрии высокой чувствительности спектры двух заведомо идентичных по исходному составу пород, отличающихся своей последующей историей. Образец «с», очевидно, отвечает зоне сплошной обводнённости, из которой при разгерметизации удалены все продукты разложения, кроме Са, который образовал вторичный кальцит в результате снижения парциального давления CO_2 .

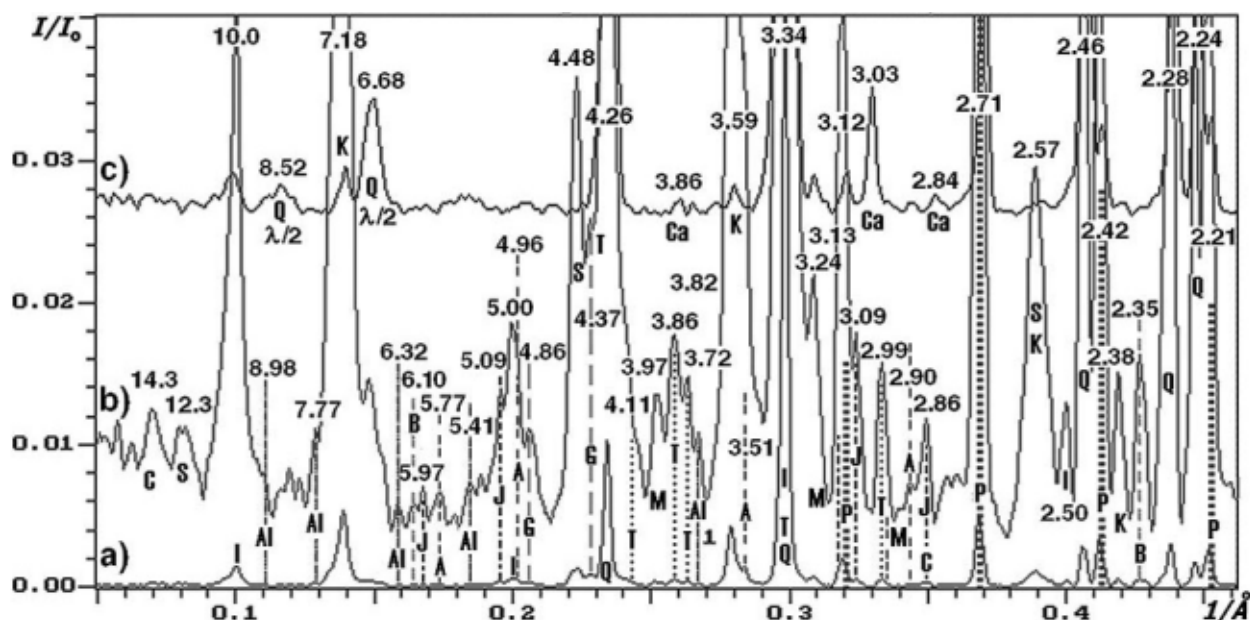


Рис. 2. Дифракционные спектры песчаников бобриковского горизонта Тумутукской площади, скв. 40106, интервал 1174—1180 м; а), б) — зона частичного обводнения, в) образец из зоны разгерметизации.

Обозначения отражений минеральных фаз: К — каолинит, М — микроклин, Q — кварц, I — слюда, С — хлорит, Са — кальцит, Р — пирит, S — сепиолит, J — ярозит, А — алуниит, Al — алюминит, G — гиббсит, В — бемит, Т — тримит, фиксирующий начало окварцевания

Диффузия обогащённого свободным глинозёмом раствора в перекрывающую проницаемый коллектор покрывку преобразует, в зависимости от ряда факторов, её минеральный состав. Происходит формирование в смешанослойных фазах, имеющих смектитовую компоненту, и в деградированном хлорите октаэдрических сеток Al(OH)₃. В итоге образуются фазы типа тосудита (Т) и поликомпонентные смешанослойные фазы типа иллит/смектит/ди-вермикулит (I/S/V) и иллит/ди-вермикулит (или судоит) (I/V) — по иллит/смектиту

(I/S) [4]. Наличие или интенсивность дифракции от названных фаз позволяет оценивать практическую значимость отдельных зон нефтенакопления, а также выявлять коллектора, где нефтенасыщенность была частично потеряна в ходе вторичного природного обводнения. В качестве примера приведён участок разреза продуктивного карбона Татарстана по скв. 11312 Онбийской площади. Разрез представлен регионально продуктивными отложениями бобриковского горизонта, сформированными в условиях гумидного литогенеза и содержащими каолинит в качестве преобладающего глинистого минерала. Промышленные залежи нефти здесь не обнаружены, однако минеральный состав глинистых покрывок позволяет отличать исходно водоносные кварцевые песчаники от нефтеносных ранее коллекторов, которые потенциально способны дать притоки промышленной нефти на соседних скважинах. Присутствие каолинита на узких интервалах разреза фиксирует менее проницаемые пласты, где не шло биокосное разложение

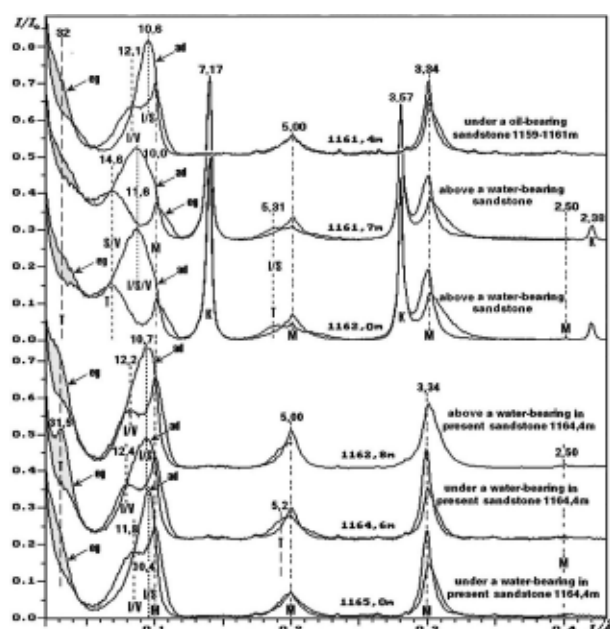


Рис. 3. Нормированные и наложенные друг на друга спектры базальной дифракции воздушно сухих (ад) и насыщенных этиленгликолем (ег) образцов тонкой фракции, пояснения в тексте

Литература

1. Соколов Б. А. Флюидодинамическая модель нефтегазообразования // Вестник МГУ, Серия 4. Геология. № 4. 1996. С. 28—36.
2. Холодов В. Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах. М.: Наука, 1983. 152 с.
3. Сахибареев Р. С. Вторичные изменения коллекторов в процессе формирования и разрушения нефтяных залежей. Л.: Недра, 1989. 260 с.
4. Кричари Г. А., Шинкарёв А. А., Гиниятуллин К. Г. Абиогенная и биогенная деградация минералов: различия, механизмы и практические приложения // ЗРМО, 2005. СXXXIV, №1. С. 18—32.

ПЛАСТОВЫЕ ФОСФОРИТЫ — ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНОЕ СООБЩЕСТВО ПРОШЛОГО

Т. В. Литвинова

Геологический институт РАН, Москва, Россия

Вендско-кембрийская эпоха фосфатонакопления характеризуется широким распространением пластовых фосфоритов. Практически одновременно возникли осадочные бассейны, где в относительно короткий промежуток геологического времени (в томмотском веке раннего кембрия) сформировались крупнейшие фосфатносные провинции мира. Все они сложены микроскопическими фосфатными пеллетами. Использование электронного микроскопа позволило выявить бактериальные формы в фосфоритах Хубсугула, Сибири, Китая, Малого Каратау [1]. Было установлено, что размеры фосфатных пеллет в пределах одного морфологического типа изменяются ступенчато, что свидетельствовало в пользу их биологического роста. [2]. Состав пеллет всегда постоянен, в отличие от крайне переменчивого состава вмещающих их пород [3]. Сопоставление их с микрофоссилиями и др. организмами, распространенными в нижнекембрийских и более древних породах, показало, что их морфологическое строение и размеры практически одинаковы [4, 5]. Все фосфатные пеллеты можно подразделить на три группы.

1. Микрочастицы, состав внутренней части которых и материал, в который они погружены (кремнезем или доломит), всегда совпадают. Такие пеллеты могут быть овальной, круглой, округло-квадратной конфигурации, в форме восьмерки, треугольника, куба. Фосфатный чехол представлен одной резе двумя монолитными оболочками либо сложен мельчайшими округлыми гранулами. Микрочастицы в форме треугольника и куба обладают нитчатыми чехлами, похожими на остатки осцилляториевых цианобактерий. Круглые и овальные пеллеты с монолитной оболочкой идентичны по морфологии фосфатным пустым коркам, полученным при экспериментальных исследованиях по фоссилизации [6]: живые трихомы при высоких концентрациях фосфора стараются покинуть чехол, оставляя лишь оболочки.

2. Пеллеты, целиком заполненные фосфатным материалом. Они имеют форму конуса, эллипса, а также пеллеты—оолиты, спиралевидные, палочковидные и овальные пеллеты. Микрочастицы в форме конуса и эллипса заключены в тончайший кремневый чехол, а внутри них часто присутствуют кремневые сфероидные образования, по размеру, составу и по морфологии идентичные колониям микрофоссилий. Микрочастицы—оолиты сложены многочисленными оболочками (до 10 штук), разделенными полым пространством, которое может быть заполнено оксидами кремния. Палочковидные микрочастицы напоминают спикулы губок, в их центральной части вдоль всего тела проходит полый канал.

3. Сложные образования могут представлять собой скопление нескольких пеллет, объединенных общей оболочкой. Другой тип — это крупная пеллета диамет-

ром до 200—220 мк, включающая множеством одинаковых сфероидных микрочастиц, внутреннее строение которых выделяется благодаря тончайшим контурам, сложенным карбонатом. Такие пеллеты напоминают по внешнему виду палмеллоидные колонии коккоидных микрофоссилий.

Очевидно, что циано-бактериальное сообщество представляло собой сложную систему взаимодействия различных бактерий, причем фосфаты обеспечивали энергодающие и энергооберегающие процессы в бактериальных матах [7]. Фосфор не только способствовал расцвету биоса, но и явился практически необходимым условием для жизнедеятельности микробально-водородослевой колонии. В аэробной стадии бактерии осуществляли накопление фосфата, а в анаэробной происходило его высвобождение путем гидролиза внутречеточных полифосфатов с поглощением глюкозы, при этом бактерии получали энергию для переработки ранее выделенного фосфата. Насыщенность вод палеоводоема разнообразными микроорганизмами определяла существенную роль бактериальной деятельности, сопровождавшей процессы литификации отложений. Это указывает на отсутствие в фосфатных морях безжизненных глубинных горизонтов, что вообще характерно для палеоводоемов вендско-кембрийского времени [8].

Однако дальнейшее возрастание концентрации фосфора приводило к гибели планктона, активизировало механизм преципитации и принимало участие в формировании микрочастиц биоседиментационного происхождения. Тончайшая дифференциация оксидов кремния, кальция и фосфора в пеллетах и постоянство их состава говорят о практически мгновенной посмертной фоссилизации цианобактерий, что согласуется с экспериментальными данными [6]. Процесс фотосинтеза организмов способствовал существенному повышению содержания кислорода в верхних слоях мата и одновременно его исчезновению и развитию сероводородного заражения в его внутренней части [9]. Создавалась придонная анокисическая обстановка, что приводило к нарушению карбонатно-бикарбонатного равновесия и возникновению щелочного барьера. При росте культуры значение pH в зоне фотосинтеза возрастало до 9—9,6, а ниже 1-мм зоны падало до 7, однако во внутренней части цианобактерий pH не менялось [9]. Возникновение геохимического барьера вело к осаждению илов, причем очень низкая проницаемость матов не допускала разбавления вещества. Судя по сплошному минеральному чехлу цианобактерий и одновременно частому непроницанию фосфора во внутреннюю часть клетки, его концентрация в воде могла составлять около 36 мг/л, что следует из экспериментальных данных [6].

Периодически осуществлялось анаэробное пост-

мортальное разложение некромассы, при этом концентрация фосфора на границе вода — осадок существенно возрастала. Это влекло за собой отложение фосфатных илов, преобразовавшихся впоследствии в тонкие прослойки и примазки пелитоморфного фосфата, часто наблюдаемые в шлифах. Придонная аноксическая обстановка могла периодически возникать в различных частях мелководных водоемов.

Таким образом, пластовый микрозернистый тип фосфоритов сложен фосфатными пеллетами, представляющими собой в прошлом колонию сложно функционирующих бактериально-водорослевых организмов, обитавших в мелководных морях лагунного или полулагунного типа и сыгравших определяющую роль в формировании микрозональной структуры породы, что хорошо согласуется со всем комплексом литологических, палеогеографических и палеонтологических данных по фосфатноносным бассейнам раннего кембрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №05-05-65290 и Приоритетной программы Президиума РАН № 18.

Литература

1. Школьник Э. Л. и др. РОС АН. Природа фосфатных зерен и фосфоритов крупнейших бассейнов мира. Владивосток.: Дальнаука, 1999. 206 с.
2. Холодов В. Н., Пауль Р. К. Фации и генезис фосфоритов Каратау // Литология и полез. ископаемые, 1999. № 4. С. 350—367; № 5. С. 503—517.
3. Литвинова Т. В. Биохимические аспекты образования древних фосфоритов // IV Международная конференция “Новые идеи в науках о земле”, 1999. Т. 1. С. 255.
4. Литвинова Т. В. Генезис микрозернистых фосфоритов // ДАН, 2005. Т. 404. № 2. С. 220—224.
5. Литвинова Т. В. Состав, морфология и происхождение фосфатных пеллет (на примере фосфоритов Малого Каратау).
6. Герасименко Л. М., Ушатинская Г. Т. Эксперименты по фоссилизации. Фосфатизация. Бактериальная палеонтология. М.: ПИН РАН, 2002. С. 59—66.
7. Мино Т. Селекция полифосфат-аккумулирующих бактерий для усовершенствованного биологического удаления фосфата в активизированных илах при технологических процессах очистки сточных вод // Биохимия, 2000. Т. 65. Вып. 3. С. 405—413.
8. Розанов А. Ю. Ископаемые бактерии, седиментогенез и ранние стадии эволюции биосферы // Палеонтологический журнал, 2003. № 6. С. 41—49.
9. Герасименко Л. М., Заварзин Г. А., Розанов А. Ю. и др. Роль цианобактерий в образовании фосфатных минералов // Общая биология. М.: ПИН РАН, 1999. Т. 60. № 4. С. 415—430.

СТРОМАТОЛИТОВЫЕ ПОСТРОЙКИ КАК РЕЗУЛЬТАТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИОЦЕНОЗА И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

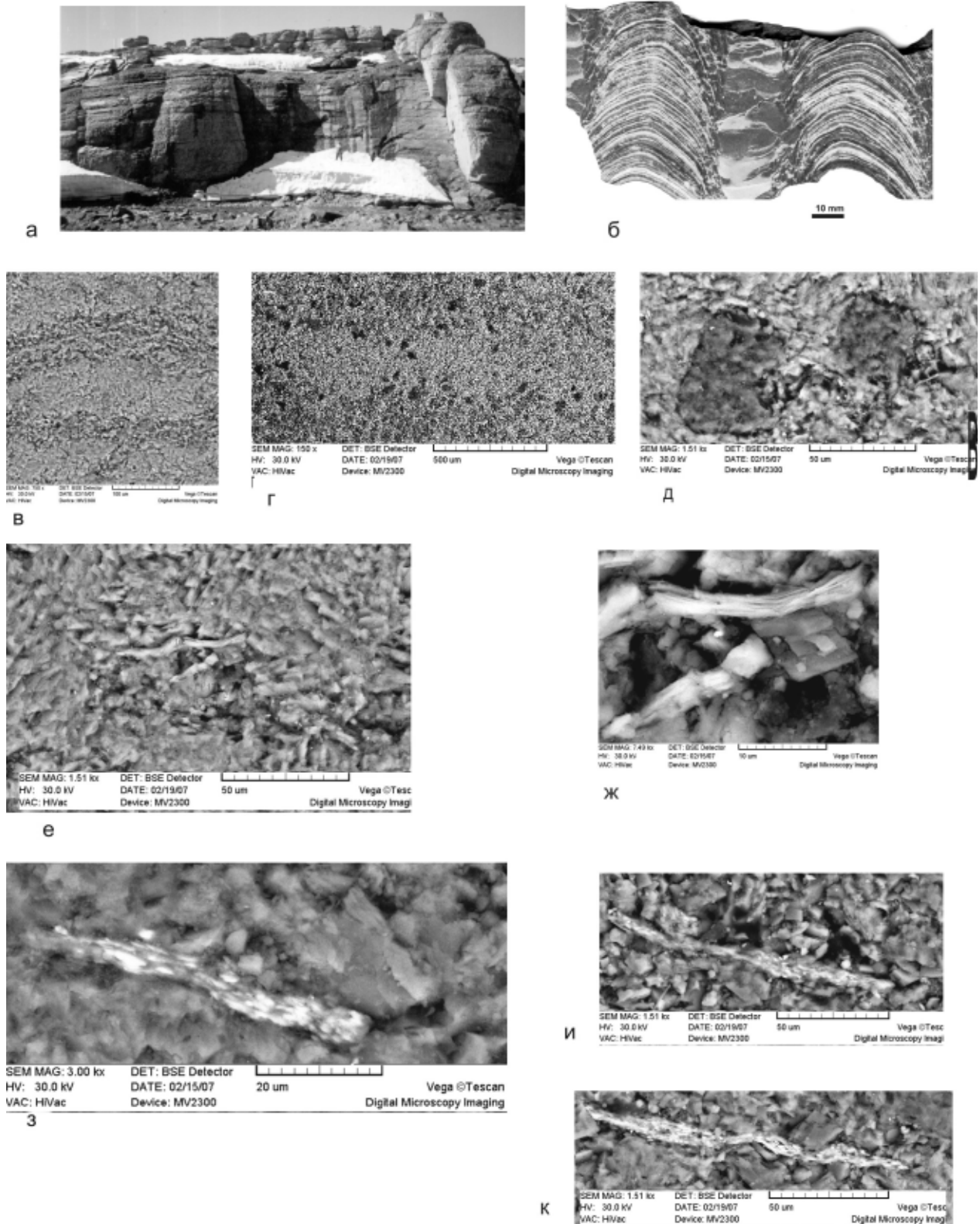
Т. В. Литвинова

Геологический институт РАН, Москва, Россия

Строматолиты — это прикрепленные ко дну органогенно-седиментационные постройки, возникшие в результате сложного взаимодействия жизнедеятельности сообществ синезеленых водорослей и бактерий, сопровождаемого процессами осадконакопления [1, 2 и др.]. В результате возникли образования, которые представляют собой пачки тонких слоев, нарастающих друг на друга, часто скорлуповатых и концентрически-слоистых, сложенных преимущественно карбонатными породами (известняками и доломитами). Целью работы явилось изучение генезиса слоистости этих образований с помощью электронного микроскопа. Нами был использован материал, собранный в С. Прианбарье, в разрезе безымянного ручья реки Фомич, в 12 км выше устья руч. Широкий. Здесь обнажаются породы нижнекотуйканской подсвиты (R_1) сложенные красноцветными доломитами и известняками с биогермами строматолитов (см. рисунок, а) мощностью до 200—250 м. Их протяженность около 3 км и они включают пластовые, желваковые и столбчатые строматолиты, отмечается постепенный переход одних

типов построек в другие. Столбчатые строматолиты представлены преимущественно колонеллами, реже — конофитонами.

Изучение строматолитов с помощью электронного микроскопа показало, что они сложены известняком. Слоистость строматолитовых построек, представленная в породе преимущественно чередованием двух слоев разной окраски (см. рисунок, б), связана с попеременным формированием органогенного и минерального слоев. В изученных образцах она возникает в результате распределения перекристаллизованных нитевидных частиц (см. рисунок, в) либо обеспечивается скоплением (см. рисунок, г) мельчайших округлых образований (см. рисунок, д), сложенных доломитами или кремнеземом. При поступлении осадочного материала цианобактерии проникают между частичками осадка и продвигаются, как показали результаты лабораторного моделирования [3], в сторону света, то есть на поверхность минерального слоя. Это приводит к образованию сложно функционирующей колонии цианобактерий, представляющей собой тонкую



био пленку. Впоследствии возникает органогенный слой, который захоранивается под очередной порцией осадка, поступающего в мелководный бассейн. При этом организмы ведут себя по-разному: старые и слабые погибают, но более подвижные молодые цианобактерии интенсивно продвигаются к свету [3], необходимому им для фотосинтеза. Однако и из этих организмов не все добираются до поверхности, особенно в периоды поступления слишком большой порции кар-

бонатного осадка. Часть из них погибает “по дороге к свету”, в результате чего в минеральном слое сохраняются (см. рисунок, е—к) нитевидные образования более сложного химического состава (см. таблицу), чем вмещающая их порода.

Микроорганизмы, достигшие поверхности цианобактериального мата, растут, размножаются и создают новую колонию, представляющую собой тонкую бактериальную пленку из тесно переплетающихся бак-

Содержание окислов в нитевидных частицах (%)

Na ₂ O	0.31—2.07
MgO	7.81—10.49
Al ₂ O ₃	7.72—18.40
SiO ₂	19.04—38.23
K ₂ O	1.54—3.94
CaO	1.29—7.95
TiO ₂	1.41—2.68
FeO	14.49—56.19

терий и водорослей, процветающих до следующего интенсивного поступления минерального осадка. Геохимически активное органическое вещество способствует миграции микроэлементов, поэтому нитевидные частицы не отличаются по составу в этом слое от вмещающих их известняков. Позднейшие процессы перекристаллизации породы изменяют их, возникает волокнистая микроструктура (см. рисунок, в).

Строматолитовый риф представлял собой сложную экосистему, формировавшуюся в условиях мелководного бассейна. При этом развитие бактериальных пленок сопровождалось не только высоким содержанием в воде растворенных солей кальция, но и присутствием других солей, на что указывает наличие K, Na, Cl в некоторых округлых и во всех нитчатых частицах (см. таблицу). В изученных образцах органические слои могут быть представлены: 1) тесно сгуженными перекристаллизованными нитевидными частицами, сложенными известняком с повышенным содержанием магния (см. рисунок, в); 2) скоплением большого количества округлых образований (см. рисунок, г), сложенных доломитом либо кремнеземом (см. рисунок, д); 3) пере-

кристаллизованными нитевидными и округлыми образованиями. Каждый из органических слоев в прошлом представлял собой бактериальную пленку, включающую различные организмы, приспособившиеся к изменчивым внешним условиям. Их взаимодействие и обеспечивало устойчивость всей экосистемы на протяжении длительных периодов времени, а индивидуальность каждого биоценоза создала достаточно изменчивую микроструктуру строматолитов в пределах относительно выдержанной текстуры. Органические слои разделены минеральными, сложенными известняком с отдельными нитевидными образованиями, частично или полностью сохранившими свой первичный состав благодаря геохимической пассивности минерального слоя. Микрозональность породы выражена чередованием минеральных и органических слоев неодинаковой толщины, что и определяло в дальнейшем структуру строматолитов. Более поздние процессы перекристаллизации и метаморфизма существенно изменили докембрийские породы, объединив в единое целое биотические и абиотические составляющие.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №05-05-65290 и Приоритетной программы Президиума РАН № 18.

Литература

1. Крылов И. Н. Строматолиты рифа и фанерозоя. М.: Наука, 1975.
2. Серебряков С. Н. Особенности формирования и размещения рифейских строматолитов Сибири. М.: Наука, 1975. 175 с.
3. Бактериальная палеонтология. М.: ПИН РАН, 2002. 188 с.

УГЛЕВОДОРОДНО-ОРГАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ БИОСФЕРЫ

А. А. Маракушев¹, С. А. Маракушев²

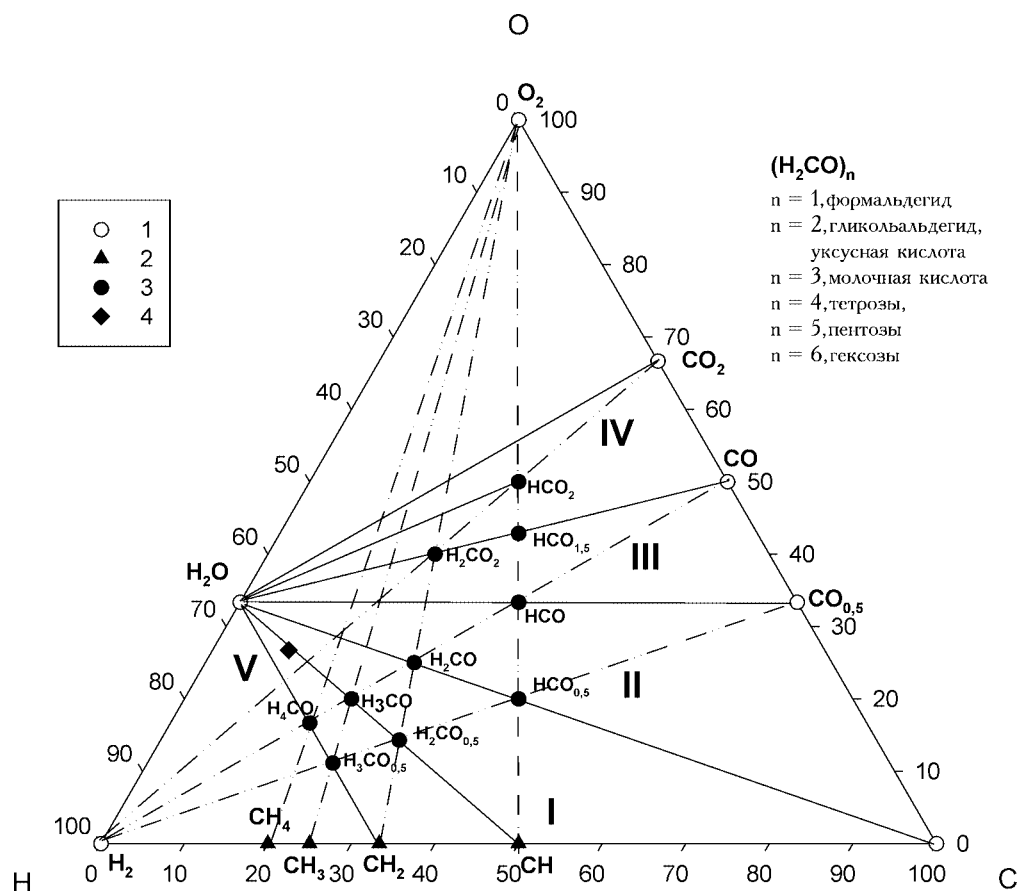
¹Институт экспериментальной минералогии РАН,

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

В эндогенной эволюции Земли, обусловленной импульсами водородной дегазации ее жидкого ядра, выделяется особое направление, которое можно назвать углеводородно-органическим. Оно начинается с зарождения углеводородной специфики глубинных магматических очагов, сопряженных в своем развитии с формированием депрессий земной коры. Эта специфика связана с развитием щелочного уклона в магматизме, что фиксируется углеводородными включениями в минералах ранней генерации щелочных пород. Их образование обусловлено реакциями диспропорционирования компонентов флюидов сопровождающих магматизм: $3\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $7\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ и др. С восходящей миграцией углеводородов из магматических очагов связываются их поступления на поверхность и концентрации в земной

коре, в том числе газо-нефтяные залежи осадочных депрессий на континентальных обрамлениях океанов и окраинных морей. Окислительная обстановка приповерхностных структур способствует отделению от них воды: $2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $6\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 = 2\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ и др. и образованию их бедных водородом типов: ацетилен C_2H_2 и его производных — полиинов (C_6H_2 — C_{22}H_2), бензола C_6H_6 , и его производных — короненов ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ — $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$), содержащих бензолные кольца и более крупные группировки графитовой сетки.

Реакции образования и преобразования углеводородов сопровождаются дегидратацией — эндотермическим эндогенным процессом. С охлаждением флюидов энергии для его осуществления становится недостаточно, в результате чего развиваются противо-



Система H-C-O, представленная простыми веществами (1), углеводородами (2) и органическими соединениями (3). Черным ромбом (4) обозначен средний состав живого вещества (по А. П. Виноградову). Римскими цифрами I — V обозначены окислительные фации. Формулы всех углеродных соединений рассчитаны на один атом углерода

положные процессы гидратации и окисления углеводородов во флюидах приводящие к абиогенной генерации органических соединений: $\text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{CO}$, $\text{CH}_3 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_3\text{CO}$, $\text{CH}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO}$, $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO}_2$ и др.

На диаграмме (рисунок), представляющей систему H-C-O наглядно отражено соответствие органических соединений и углеводородов по водородным числам (CH_4 — H_4CO , CH_3 — H_3CO , CH_2 — H_2CO — H_2CO_2 и др.), подчеркивающее их генетическую общность. Различие по содержанию кислорода отражает их распределение по окислительным фациям (I—V). Главная закономерность вхождения органических соединений в систему H-C-O выражается их расположением на пересечениях коннод, связывающих составы простых соединений друг с другом и углеводородами. Это отражает их генетическую природу, так как их составы возникают и дублируются путем присоединения продуктов реакций последовательно присоединяемых к ранее образованному веществу с образованием его полимеров. На рисунок вынесен пример, $(\text{H}_2\text{CO})_n$, представленный множеством веществ, порождаемых последовательным присоединением H_2CO , возникающего в результате различных реакций: H_2CO формальдегид, $(\text{H}_2\text{CO})_2$ гликольальдегид и его изомер уксусная кислота, $(\text{H}_2\text{CO})_3$ молочная кислота, $(\text{H}_2\text{CO})_4$ тетрозы, $(\text{H}_2\text{CO})_5$ пентозы и др. Предбиологическое значение формальдегида предполагается в биологии на протяжении уже почти ста лет.

В других случаях ряды могут быть представлены фрагментарно или иметь только теоретическое значение, когда реакции, намечаемые коннодами, не реализуются. Так, например, состав H_3CO представлен только димером $(\text{H}_3\text{CO})_2$ — этиленгликолем $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. На диаграмме видна приуроченность его совместно с ацетальдегидом CH_3COH ($\text{H}_2\text{CO}_{0,5}$) к конноде связывающей H_2O и группу бедных водородом углеводородов CH , представленную ацетиленом $(\text{CH})_2$ и бензолом $(\text{CH})_6$. Ближе к этой конноде находится и средний состав живого вещества, что определяет ее важное значение при рассмотрении проблемы происхождения жизни. Органические соединения (CH_3COH и $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), приуроченные к этой конноде, относятся к продуктам последовательной гидратации бензола (или ацетилена): $2\text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COH}$ и $\text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Ацетальдегид, как продукт непосредственной гидратации бензола, должен в значительно большей степени, чем этиленгликоль, наследовать атомную структуру бензола, характеризующуюся относительно высокой упорядоченностью благодаря наличию в его атомной структуре бензольных колец графитовой сетки. Соответственно и продукты гидратации ацетальдегида и этиленгликоля должны различаться в рассматриваемом отношении. Производные ацетальдегида должны быть ближе к биогенным структурам, возникающим в результате так называемого асимметричного синтеза? (упорядоченного, низкоэнтропийного). Пред-

полагалось, что он возникал под влиянием внешних факторов (поляризованного света, оптически активных кристаллов). Предлагаемая углеводородно — органическая модель отражает развитие этого фактора в процессе самого абиогенного синтеза органических соединений за счет вовлекаемых в этот процесс бедных водородом углеводородов (бензол, коронен), обладающих анизотропией атомной структуры, переходной к графиту. Абиогенный синтез органических соедине-

ний разнообразно представлен в космических объектах, но эволюция его в качественно отличный биогенный синтез свойственна только Земле благодаря ее уникальному положению относительно Солнца, обеспечивающему образование гидросферы. Биогенный синтез выходит за рамки Н-С-О системы, рассмотренной в настоящем докладе, приводя к образованию органических соединений сложной атомной структуры, богатой азотом, фосфором, серой.

ДИНАМИКА КОЗВОЛЮЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО МИРОВ

Э. М. Пинский

ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург, Россия

Сущность козволюции минерального и биологического миров можно трактовать как взаимосвязанное развитие, не нарушающее общий тренд увеличения дифференциации, разнообразия, усложнения структур и связей, повышения информационной емкости, всего того, что характерно для самоорганизующихся открытых систем. Общность эволюционной судьбы минерального и биологических миров планеты Земля определяется их включенностью в единую систему комического уровня, общей подчиненностью циклам галактического года. С другой стороны, отмечается определенная автономность, индивидуальность динамики развития эволюционных процессов.

В целом динамика геолого-биосферной эволюции является прямым следствием изменений энергетического баланса Земли. Обращает на себя внимание примерное равенство валового энергетического бюджета биосферы и всей внутренней энергии Земли. Биота использует энергетику Солнца, которая более чем в 4000 раз превышает современный тепловой поток Земли — 44,3 ТВт (ТераВтт, $T = 10^{12}$). Но утилизируется биосферой примерно лишь 0,02 % энергии Солнца, что соответствует ~ 80 % мощности современного теплового потока. Кроме солнечной энергии биота дополнительно подпитывается эндогенной энергией недр. В рифтовых долинах срединно-океанических хребтов современного океана на глубинах 2—4 км вокруг черных курильщиков, где бьют фонтаны нагретой до 300—400 °С насыщенной сульфидами воды, количество биомассы достигает 10 000 г/м², в то время как в отдалении в океане всего лишь 0,1 г/м² и менее. Энергетика, обеспечивающая черных курильщиков срединно-океанических хребтов, составляет около 20 % мощности теплового потока. Таким образом, в среднем, общая мощность используемой живыми организмами экзогенной и эндогенной энергии примерно равна всему современному тепловому потоку из недр Земли. Учитывая, что масса живого вещества биосферы (в пересчете на сухое вещество) составляет всего 1,8—2,5·10¹⁸ г и эта масса аккумулирует количество энергии примерно равное количеству выделяемой всей

массой Земли ($5,976 \cdot 10^{27}$ г), следует, что удельная энергия на единицу массы в живом веществе превышает среднюю удельную энергию Земли почти в миллиард раз. Становится ясным, что именно **биота является главным управляющим параметром развития нашей планеты.**

Слова В. И. Вернадского о том, что земная кора — область былых геосфер ни в коей мере не могут восприниматься метафорически. Четкий акцент, поставленный В. И. Вернадским: “Изменяется не лик Земли, как думал Э. Зюсс, а лик биосферы” [1], трактует определенную последовательность событий. Н. Л. Добрецов [2] указывает на две главные движущие силы биологической эволюции — остывание недр и периодические колебания климата. Однако сами климатические колебания в существенной мере зависят от колебаний растительной биомассы. Перед началом оледенений им точно предшествуют максимумы развития планктонных водорослей. [4]. Из-за наличия в водорослях диметилсульфида, сера, содержащаяся в этом веществе, поступая в атмосферу, усиливает образование облачного покрова, в результате чего снижается земное альbedo и понижается температура. Очевидно, самые мощные похолодания обусловлены наложением на этот механизм фазы активного усиления эксплозивного вулканизма, что также приводит к снижению прозрачности атмосферы (“вулканические зимы”). За всю геологическую историю Земли суммарные потери тепловой энергии составили $3,7 \cdot 10^{38}$ эрг, что соответствует средней мощности 255 ТВт. Если бы потеря этой энергии была бы равномерной в течении 4,6 млрд лет, то современный тепловой поток имел бы мощность почти в 5,8 раза большей, чем фиксируемые сейчас энерговыделения (44,3 ТВт.). Это свидетельствует о неравномерности потерь. Уже к рубежу 2 млрд лет планета потеряла более 70 % запаса своей тепловой энергии, однако сложность дифференциации как минерального так биологического миров продолжала расти более быстрыми темпами. То есть, используя меньшее количество энергии, природа добивалась структурного разнообразия, происходило увеличение

коэффициента полезного действия (КПД) системы. Эффективность использования энергии (КПД) и является объективным показателем прогрессивной направленности эволюции, не только мира живого, но и мира минерального. В минеральном мире в ходе геологического времени растет многообразие минеральных видов (Н. П. Юшкин, А. Г. Жабин, Ф. А. Летников, Ю. Б. Марин и др.), геологических и рудных формаций (Д. В. Рундквист, В. И. Смирнов и др.), геотектонических обстановок.

Различия в динамике корреляции геологических и биологических событий определяется существованием внутрисистемной дивергенции — разделения многих природных систем на две составляющие — стабильную и лабильную (подвижную). На внешние воздействия система реагирует, прежде всего, преобразованием подвижной составляющей. Так любой кристалл есть сочетание кристаллической решетки и дефектов структуры, вакансий, плоскостей спайности и др. Сама кристаллическая решетка представляет собой не бесконечную трансляцию элементарной ячейки, а состоит из кластеров и межкластерного пространства. Горная порода не есть простая совокупность минералов, а сочетание минеральных зерен и межзернового пространства. Блоки горных пород как стратифицированных, так и массивных — интрузивных, разделены зонами разломов, сдвигово-надвиговыми структурами, зонами структурных и структурно-стратиграфических несогласий, объемами дилатационного разуплотнения. Дефекты в кристаллах, пустотное пространство горных пород, межблоковые ослабленные зоны — все они выполняют функцию подвижной составляющей, в первую очередь реагирующей на изменение Р—Т-условий. Биологические системы также разделяются на две большие группы — стабильные прокариоты и лабильные эукариоты. Морфологические особенности прокариот (например, цианобактериальных сообществ) не изменились за последние 2 млрд лет. За это же время в неорганическом мире произошли кардинальные преобразования — вымерли коматииты, хемогенные кварциты и железистые кварциты, граниты-рапакиви. Появились новые геологические формации- красноцветные песчаники,

угли, псичий мел и др. Особенности генетических преобразований прокариот в течении миллиардов лет не отражались на фенотипах. Эволюционные законы дарвиновского типа здесь не работают. Цианобактерии формировались не путем дивергенции предковых форм, а путем комбинаторных событий из симбионтов, потерявших часть своих геномов [3]. Таким образом, динамика молекулярно-биологической эволюции прокариот не согласуется с палеонтологической летописью фиксирующей морфотипы. Исходя из признания внутрисистемной дивергенции можно выделить 4 разветвления динамики коэволюционных процессов: 1 — стабильную ветвь эволюции минерального мира (эндогенные минералы), 2 — лабильную ветвь минерального мира — экзогенные минералы, 3 — стабильную ветвь эволюции биоты — прокариоты, 4 — лабильную ветвь эволюции биоты — эукариоты.

В рамках коэволюционных представлений создание живой клетки также закономерно, как и создание атомов из элементарных частиц. В обоих случаях направленность процесса связана с представлениями о необходимости жесткого ограничения комбинаторных возможностей разнообразия систем, допускаемых математически (правило “бутылочного горла” Г. А. Заварзина). Направленность коэволюции указывает на неизбежность формирования жизни на других космических телах.

Анализ динамики коэволюции и осознание определяющей роли биоты в жизни Земли превращает натурфилософское понимание единства Природы в научно обоснованный фундамент экологического мышления.

Литература

1. Вернадский В. И. Проблемы биогеохимии // Тр. БИОГЕЛ ГЕОХИ АН СССР, 1980. Т. 16. С. 260.
2. Добрецов Н. Л. Корреляция биологических и геологических событий в истории Земли и возможные механизмы биологической эволюции // Палеонтологический журнал, 2003. № 6. С. 4—15.
3. Заварзин Г. А. Роль комбинаторных событий в развитии биоразнообразия // Природа, 2002. № 1. С. 12—19.
4. Huang Y. et al. // Science, 2001. V. 293. № 5535. P. 1647—1651.

МИКРОБНЫЙ МИР ПРОШЛОГО И СПЕЦИФИКА НЕКОТОРЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А. Ю. Розанов

Палеонтологический институт РАН, Москва, Россия

Исследование ископаемых микробов (бактериальная палеонтология) — сегодня специальное направление, играющее важнейшую роль в понимании геологических процессов и эволюции биосферы.

Сохранность цианобактерий и других микроорганизмов оказалась удивительной и как следствие, возникло представление об очень быстрой их фоссилизации. Это подтвердилось при лабораторных опытах, которые показали, что фосфатизация, карбонатизация, окремнение происходят всего за несколько часов.

Крайне важно изучение цианобактериальных матов: на это указывает их древность, почти соизмеримая со всей историей Земли, их сложная организация, включающая совокупность разных типов бактерий и вертикальную зональность, удивительная их толерантность к широкому кругу условий и приуроченность к фотической зоне различных водоемов (от луж до океанов).

Просто устроенные биопленки распространены повсеместно, на всех поверхностях и особенно там, где имеется любая степень смачиваемости. Их толщина может измеряться всего лишь первыми десятками нанометров. Основная масса биопленок состоит из полисахаридов, продуцируемых отдельными клетками обычно микронной размерности, но нередко и размером в первые сотни нанометров. Фоссилизация тончайших биопленок тоже происходит стремительно, и они могут хорошо сохраняться в ископаемом состоянии. Особенно следует подчеркнуть пронизанность рыхлых осадков, как морских, так и пресноводных, бактериями и полисахаридными пленками, играющими огромную роль как при фиксации осадка и сохранении следов, так и при диагенезе.

Сегодня бактерии встречаются везде, в любых средах и на любых поверхностях, и без их участия не обходится ни выветривание, ни перенос материала, ни седиментация, ни диагенез осадков.

Еще в XIX в. было ясно, что образование железных и серных месторождений сопряжено с деятельностью бактерий. В начале и середине XX века представление об огромной роли бактерий при формировании различных полезных ископаемых было очень распространено. Затем такой образ мыслей решительно осудили, и долгое время разговоры на эту тему считались неприличными. Однако сегодня ясно, что образование большинства осадочных полезных ископаемых связано, прежде всего, с активным действием бактерий.

В связи с работами по бактериальному обогащению руд и по биоминералогии значение бактерий при формировании минералов и пород обсуждалось неоднократно.

Более 20 лет назад Г. Ловенштам и С. Вейнер указали в своей сводке около 20 минералов, образующихся при активном участии бактерий. Это могут быть образования внутри клеток, такие как магнетит или сульфиды железа у магнетотактических бактерий; в чехлах, как фосфатные и другие минералы, а иногда одновременно и внутри, и снаружи клетки, проходя через оболочку, как в случае с марганцевыми минералами. Несомненно, что маты и биопленки могут служить фильтром и таким образом накапливать те или иные элементы. Несомненна также роль гликокаликса (или полисахаридов в пленках) как катализатора.

Сегодня описано уже более 100 минералов, образование которых может быть связано с деятельностью бактерий. Особенно интересно обнаружение среди них кварца, кристобалита, барита, полевого шпата, слоистых силикатов (глинистых минералов), многочисленных минералов железа и марганца, доломита и даже форстерита. Особенно впечатляют работы японских исследователей во главе с К. Тазаки. Результаты изучения ископаемых бактерий показывают, что минералообразование под влиянием бактерий или с их участием — процесс, который происходил на Земле всегда.

В связи с изучением ископаемых бактерий важной является специфика эпиконтинентальных бассейнов прошлого. Ясно, что их аналогов в настоящее время практически нет. Это были огромные по площади мелководные бассейны, занимавшие часто большую часть кратонов. Дно этих бассейнов находилось преимущественно в пределах фотической зоны. Это приводило к тому, что вся водная масса и донные осадки были буквально напичканы бактериями или, точнее, микроорганизмами. Несмотря на малые глубины, придонные аноксические ситуации временами были обычным явлением. Чрезвычайно характерные линзовидные литологические тела небольшой мощности в разрезах платформенных областей, выклинивающиеся по простиранию и ассоциирующиеся также с выклинивающимися горизонтами палеопочв и аэрируемых поверхностей, являются показателем существования мигрирующих островов и систематического изменения донного рельефа.

В отличие от эпиконтинентальных морей, современные океанические бассейны имеют насыщенный бактериальный мир только в приповерхностном и придонном слоях. В силу этих обстоятельств модели седиментации, разработанные для современных океанических ситуаций, малопригодны для расшифровки седиментогенеза эпиконтинентальных бассейнов прошлого. Насыщенность водной массы микроорганизмами создавала трофическую специфику и специфику седиментогенеза. В частности, это касается орга-

низации транспорта на дно разного материала — в том числе глинистого. Становится ясно, что пеллетные породы — это не только продукт планктонных фильтраторов (зоопланктона), но и результат бактериальной деятельности, приводящей к образованию пеллетоподобных частиц. Насыщенность воды и осадка микроорганизмами и полисахаридами способствовала сохранению в ископаемом состоянии следов ряби и дели-

катных по строению организмов. Можно отметить, что присутствие волноприбойных знаков в докембрийских отложениях фиксирует наличие в это время обильных микроорганизмов.

Последнее время стало ясно, что даже в сильно метаморфизованных породах возможно изучение ископаемых микробов. Это направление работ можно уже смело называть палеонтологией архея.

ПАЛЕОЭКОЛОГИЯ РАННЕГО КАРБОНА ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА (ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ)

Н. Н. Рябинкина, Л. А. Анищенко, О. В. Валяева
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Палеоэкология как отрасль знаний о соотношении и зависимости между организмами геологического прошлого и средой их обитания имеет важное значение для выяснения условий образования разновозрастного им осадочного комплекса. Палеоэкологическая ситуация раннего карбона напрямую связана с палеоклиматической и геоморфологической характеристиками этого времени. Наиболее значительные изменения климата и рельефа произошли на границе девона и карбона, а затем продолжились в начале визейского века, когда на большей части Печорского осадочного бассейна отмечается осушение западных территорий и обмеление восточных окраин палеоконтинента. Современное положение Приполярного Урала соответствовало шельфовой зоне палеоконтинента Балтии. Палеоэкологические изменения территории можно проследить как по палеофосилиям, так и по составу рассеянного органического вещества (РОВ), захороненного в осадочных толщах. Мы попытались выявить закономерности изменения РОВ от позднего девона до позднего визе раннего карбона по разрезу в обнажении по р. Кожим. Данный стратотипический разрез детально изучен стратиграфами [1—3 и др.], изменения среды обитания палеофауны дали возможность сделать заключение о формировании осадков во внутришельфовой Кожимской палеовпадине. Было установлено, что нивилировка дна шельфа и заполнение палеовпадины произошло лишь к концу бобривковского времени [2].

Как известно, тип и количество органического вещества в породах в значительной степени зависит от условий седиментогенеза. Для уточнения фациальной приуроченности пород, уточнения палеогеоморфологической обстановки их накопления нами был проведен детальный геохимический анализ органического вещества (ОВ) турнейско-ранневизейских преимущественно терригенных отложений.

В пределах Косью-Роговской впадины Предуральского краевого прогиба в ранневизейское время, по данным лито-фациального анализа, выделяется зона с

развитием морской аккумулятивной равнины с остаточными впадинами на шельфе, к которым может быть отнесена и Кожимская палеовпадина. К югу от нее развита система остаточных впадин (Вост. Вуктыл, Мишпарма, Верх. Сочь), существовавших как продолжение Камско-Кинельской системы прогибов вдоль западного борта палео-Урала.

Формирование отложений ранневизейского времени происходило в условиях теплого, влажного климата, о чем свидетельствуют теплолюбивые формы растений и животных, населявших прибрежную низменную равнину и море [1]. На большей части территории осадочного бассейна в позднебобривковское время происходило угленакпление, причем угли и углистые аргиллиты имеют гумусовый и кенелевый тип, что свидетельствует об их формировании в болотно-озерных условиях низменной равнины. Органическое вещество углисто-кремнистых сланцев кожимского района отличается от них своим составом, имея преимущественно сапропелевый и смешанный тип ОВ.

В терригенно-карбонатном разрезе позднего девона — карбона р. Кожим встречаются бедные ($C_{\text{орг}} < 0.5\%$), средние ($C_{\text{орг}} = 0.5—1\%$), богатые ($C_{\text{орг}} 1—3\%$) и очень богатые ($C_{\text{орг}} > 3\%$) нефтегазоматеринские породы (НГМП). Отложения верхнего девона характеризуются очень богатым нефтегазоматеринским потенциалом. Содержание $C_{\text{орг}} > 3\%$ встречается в отдельных пачках углисто-кремнистых аргиллитов фамена, сформировавшихся в глубоководных депрессионных фациях. Аномально высокие концентрации $C_{\text{орг}}$ (12—17%) выявлены непосредственно в зоне контакта девона и карбона в черных углистых аргиллитах, мощность которых не превышает 0.5 м. Кремнисто-карбонатные отложения турнейского века, также как и кремнисто-углистые аргиллиты кожимского времени имеют средние значения $C_{\text{орг}}$, не превышающими, как правило, 1% и лишь единичные прослои аргиллитов содержат до 1.4%. Преимущественно карбонатные отложения позднего визе характеризуются низкими содержаниями органического углерода (не более

0.2 %) и могут быть отнесены только к бедным НГМП, характерных для всех мелководно-морских карбонатных отложений. Таким образом, очень богатые НГМП характерны только для отложений некомпенсированного изолированного глубоководного осадконакопления (подобно доманиковым фациям), которые зафиксированы D₃-C₁ части разреза р. Кожим.

Таким образом, по уменьшению содержания органики, мы можем проследить, как палеовпадина из глубоких депрессионных условий фамена, благодаря увеличившемуся привносу терригенного материала в козьвинское и радаевское время, оказывается заполнена (из-за чего происходит разубоживание концентрации органического вещества) и территория развивается как пологая аккумулятивная морская равнина.

Уточненные данные геохимии ОВ южнее Кожимского района, позволили нам выделить систему валобразных островных сооружений, изредка заливаемых морем. Возможно, что это была цепочка вдольбереговых островов, отделяющих палеовпадины от мелководной прибрежно-морской равнины. На этой же территории выделяются (небольшие по площади) участки, подобные Кожимской палеовпадине, где на раннем этапе происходило преимущественно терригенное, а в бобриковско-гульское терригенно-карбонатное осадконакопление. Мощности отложений, выполняющих впадины, также составляют 480—550 м. Содержа-

ание C_{орг} в породах этой зоны колеблется от 0.3 % в известняках до 3 % в аргиллитах. Причем значения водородного индекса в современных породах составляют 70—250, что в пересчете на исходные данные будет соответственно 280—550 мгУВ/гC_{орг}. Органическое вещество толщ заполнения имеет спорово-водорослевый состав. По данным газовой-жидкостной хроматографии (ГЖХ) в битумоидах доминируют компоненты, характеризующие водорослевый (II) тип ОВ с проявлениями ОВ III типа (гумусового), но доля их незначительна. Таким образом, мы можем с уверенностью говорить о том, что накопление органической массы в породах рассматриваемой зоны происходило преимущественно за счет водорослевой органики, бактериальной массы и спор. Тем самым, мы находим дополнительное подтверждение палеоэкологической ситуации данного района.

Литература

1. *Калашиков Н. В.* Экосистемы раннего карбона Европейского Севера России. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 164 с.
2. *Соболев Д. Б.* Остракоды и биостратиграфия турнейского яруса севера Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 115 с.
3. *Черных В. А.* Стратиграфия карбона севера Урала. Л.: Наука, 1976. 304 с.

КОНАТИВНОЕ ЭВОЛЮЦИОНИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ СОСТАВА ЗОН ДЕСТРУКЦИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА ТАТАРСКОГО СВОДА

Л. М. Ситдикова, И. П. Косачев, В. Г. Изотов
Казанский государственный университет, Казань, Россия

Активная реализация программы глубокого бурения в пределах одной из крупнейших структур Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна — системы поднятий Татарского свода позволила установить наличие зон деструкций, постоянно обновляющихся в теле фундамента [1, 2]. Индикатором и критерием постоянной эволюции зон деструкций фундамента является их минеральный состав, в котором преобладают тонкодисперсные метастабильные, энергоактивные минеральные системы, представленные широким комплексом ассоциаций неравновесных глинистых минералов с развитием смектит-смешанослойных фаз, тонкодисперсных окислов и гидроокислов железа, тонкодисперсного кварца и других компонентов [3]. Как показало изучение минералогии и химического состава вещества зон деструкций, последнее, в ряде случаев несет проявления углеводородов нефтяного ряда, представленных поглощенным углеводородным комплексом в составе тонкодисперсных глинистых минералов с повышенной адсорбционной способностью и выделениями асфальто-битумных смесей, размером до не-

скольких миллиметров в виде чешуек на агрегатах глинистых минералов — так называемых пиробитумоидов.

Как известно, проявление органических соединений в минеральном составе глубоких зон деструкций может носить либо эпи-, либо сингенетический характер. Но органическое вещество рассеяно в толще фундамента и концентрация его незначительна, а миграция соединений со сложной полициклической структурой, какой имеют пиробитумоиды, из осадочных горизонтов представляется маловероятным.

В этой связи наиболее реальным видится другой путь образования органических соединений — комбинированный. Согласно предлагаемой гипотезе образование органических соединений может происходить непосредственно в зонах деструкций из углеводородных соединений миграционной природы. Известно, что самыми подвижными из углеводородов являются небольшие по размеру молекулы метана, которые могут превращаться в сложные углеводороды. Но осуществление таких процессов происходит лишь при

температурах выше 1000 °С, недостижимой в данных условиях. Однако это препятствие преодолимо в случае использования катализатора, в роли которого вполне может выступать комплекс глинистых минералов, наличие которых зафиксировано в зонах деструкций фундамента [3].

В глубоких горизонтах земной коры по литературным данным [4, 5] находятся в достаточном количестве простые углеводороды метанового ряда. Попадая в зоны деструкций эти простые углеводороды подвергаются каталитическому воздействию высокоактивных тонкодисперсных фаз, слагающих зоны деструкций, и, переходя предел своей активации, претерпевают превращения в более сложные углеводороды нефтяного ряда.

С целью подтверждения этой гипотезы выполнена серия модельных экспериментов в специально подготовленном автоклаве. Источником нефтяных флюидов служила газовая смесь на основе метана, а катализатором — ассоциация глинистых природных минералов, аналогичная веществу зон деструкции и проявляющая свои генерирующие способности лишь при наличии пластовых вод, выступающих в качестве активатора всего процесса. Термобарические условия экспериментов соответствовали условиям зон трещиноватости фундамента, а именно, температуре 120—150 °С, давление 5—6 атм. В составе продуктов реакции, изученных методами газовой, жидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии, определены в качестве постоянных составляющих газообразные углеводороды, включая и непредельные, до C₅. Экстракцией глинистого концентрата выделены полиядерные ароматические гетерофункционально замещенные кислородосодержащие углеродистые соединения, ассортимент и количество которых изменяется в зависимости от условий эксперимента. Из зафиксированных 32 полиядерных соединений идентифицировано 8, встречающихся наиболее часто. К ним относятся хризен, нафталин и др. Суммарный выход продуктов за время эксперимента — 48 ч. составил около 1 % при почти двукратном уменьшении количества метана (до 51 %).

На основе изучения полного состава продуктов моделирования обсуждены различные схемы образования в рассматриваемых условиях смеси углеводородов, в том числе и полициклические ароматические углеводороды.

Установлено, что каталитическая система на основе глинистого концентрата активно меняется в ходе эксперимента. Это выражается в деградации и повышении внутренней энергии смектитовой фазы и в сло-

дизации смешанослойных фаз, что подтверждает участие глинистого катализатора в реакции.

Результаты выполненных исследований показывают, что при наличии вышеназванных условий зоны деструкций кристаллического фундамента могут исполнять роль своеобразного “химического реактора”, в котором происходит процесс эволюции метана в нефтяные флюиды под влиянием каталитической активности тонкодисперсных глинистых минералов этих зон в присутствии пластовых вод. Продуктивность такого “реактора”, судя по данным лабораторных исследований, пропорциональна кислотности пластовых вод и неравномерна во времени. В начальный период происходит быстрое накопление газообразных углеводородов, количество которых, достигнув своего максимума, остается затем практически неизменным. Последующая стадия процесса связана с генерацией жидкофазных соединений, суммарное количество которых медленно растет во времени. Такой ход образования нефтяных флюидов позволяет на основе количества выделенных соединений, оценивать “продуктивность” интервала, т. е. нефтегенерационную способность зон деструкций фундамента.

Следовательно, в зонах деструкций кристаллического фундамента может осуществляться эволюция простых углеводородов в сложные органические соединения нефтяного ряда под влиянием каталитической активности тонкодисперсных глинистых минералов, проявляющейся в присутствии минеральных пластовых вод.

Литература

1. Ситдикова Л. М. Минералого-петрографическая типизация зон деструкции фундамента Татарского свода и их углеводородоносность // Результаты изучения и исследования кристаллического фундамента Татарстана по материалам бурения скв. 20009 — Ново-Елховской. Альметьевск. 1995. С. 23—24.
2. Ситдикова Л. М., Изотов В. Г. Зоны деструкций кристаллического фундамента как потенциальные коллекторы углеводородов больших глубин // Георесурсы. Казань: Татарское республиканское изд-во “Хэтер”. 1999. № 1[1]. С. 28—34.
3. Ситдикова Л. М. Зоны деструкций кристаллического фундамента Татарского свода. Казань: Казанский университет, 2005. 146 с.
4. Катализ в C₁-химии / Под ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987. С. 220—234.
5. Юсупов Б. М. Новая концепция проблемы происхождения нефти и природного горючего газа // Башкирский филиал АН СССР. Уфа, 1982. С. 44.

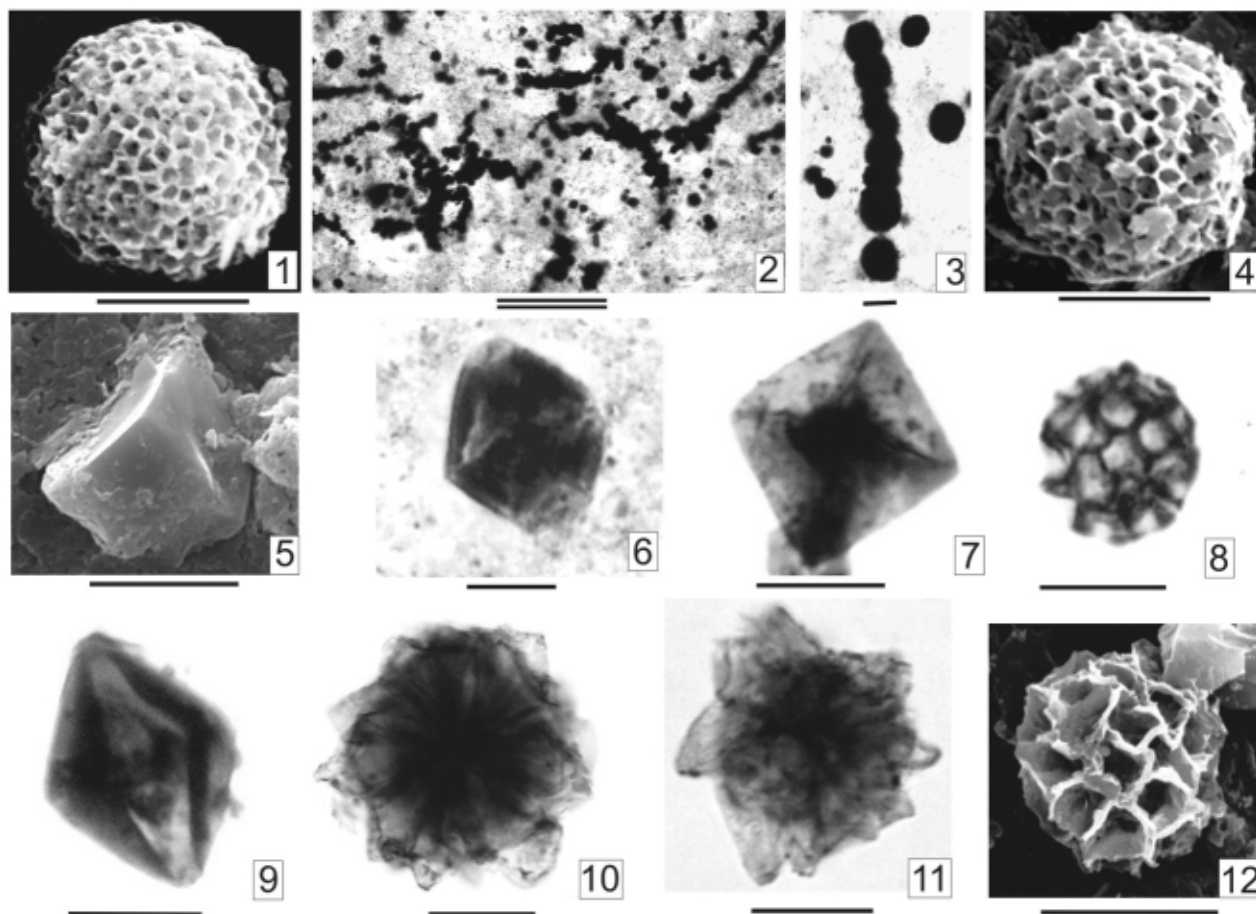
“СИМБИОЗ” МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ В ОТЛОЖЕНИЯХ ПОЗДНЕГО ДОКЕМБРИЯ

А. М. Станевич, Т. А. Корнилова
Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия

Тысячи микрофоссилий (М) из отложений преимущественно позднего рифея и венда были изучены в более чем сотне составных разрезов южной окраины Сибирского кратона. Кроме органогенного материала, полученного в результате растворения алевроаргиллитов, М изучались в петрографических шлифах этих проб и под электронным микроскопом. Преимуществом изученных толщ является то, что они отражают шельфовые и более глубоководные обстановки окраинных бассейнов на разных стадиях их развития [1]. Несколько разновидностей М имеет кристаллографические формы и их прижизненное существование, вероятнее всего, было тесно взаимосвязано с образованием ряда минералов. Причем, для разных обстановок неопротерозойского бассейна характерно присутствие сочетаний соответствующих форм М и минералов.

Наибольшая концентрация остатков бентосных бактериальных сообществ, имеющих пороодообразую-

щее значение, наблюдалась в шлифах железосодержащих алевроаргиллитов проксимальных зон сублиторали и углеродистых аргиллитов стагнационных зон палеобассейна. В первом случае мы имеем дело с группой железобактерий, которые в шлифах представлены нитями и скоплениями красноватых и бурых до черного шариков (таблица, фиг. 2, 3). Их контуры выполнены ксеноморфными каплями газовойжидких и жидких включений. Соприкасаясь поверхностями, три и более шарика образуют разнонаправленные цепочки, которые в отдельных участках шлифа скапливаются в беспорядочно-комковатую красновато-коричневую массу. Судя по высокодиагенетическим изменениям, железо в породе присутствует в форме гидрогетита и гематита. При деятельности железобактерий образование гетита, лепидокрокита или других оксидов исключено, так как процесс окисления происходит слишком быстро и может возникать лишь водный оки-



Микрофоссилии из отложений неопротерозоя южной окраины Сибирского кратона. Фиг. 1, 4 — *Bavlinaella faveolata* Scher., em. Stan.; фиг. 2, 3 — скопления и цепочки железистых бактерий; 5—7, 9 — *Octoedryxium truncatum* Rud.; фиг. 8, 12 — *Dictyotidium minor* Stan.; фиг. 10, 11 — *Floris* Stan. Источники изображений: биологические препараты — фиг. 7—11; петрографические шлифы — фиг. 2, 3, 6; сканирующий электронный микроскоп — фиг. 1, 4, 5, 12. Размерные линейки: одинарная — 10 mm, двойная — 100 mm

сел железа с наименее совершенной структурой, каким является ферригидрит [2]. Восстановление железа представляет один из наиболее выгодных путей обмена для анаэробных микроорганизмов. Окисление железа с образованием ферригидрита осуществляется железобактериями при минимальном доступе кислорода и нейтральных значениях pH. Таким образом, ферригидрит служит ключевым соединением, через который осуществляется связь между аэробной и анаэробной частями бактериального цикла железа [3].

Формы *Bavlinella* Scher. являются примером “симбиоза” сульфидов и анаэробных сульфатредуцирующих бактерий в разноточных зонах со стагнационным биохимическим режимом (таблица, фиг. 1, 4). Разновидности этого рода M имеют одинаковую, колониально-коккоидную структуру с фрамбоидами пирита по серным бактериям [4] и сонахождение в углеродсодержащих, пелитовых осадках. При взаимодействии биологически образованного сероводорода с железом глинистого осадка бактериальные колонии трансформируются в фрамбоиды пирита [5] с сохранением органостенной оболочки. Не исключено, что рост фрамбоидов пирита, особенно в начале кристаллизации, являлся благоприятным фактором для жизнедеятельности этих бактерий. Коккоидная или ячеисто-коккоидная структура индивидов *Bavlinella* характерна также для многих форм других родов M [1]. Предполагается, что в этом случае протопласт первичных клеток бактерий или водорослей замещался агрегатами бактериальных форм *Bavlinella*.

В другом случае мы имеем дело уже с бентосом серных бактерий относительно мелководных, аэрируемых отложений, ассоциирующих со строматолитовыми карбонатами. Очертания полимерных оболочек *Ostoeidgruxium* Rud. соответствуют вариантам орторомбической модификации серы (таблица, фиг. 5—7, 9). Данное сходство и известная способность клеток бактерий концентрировать биофильные элементы и, в максимальной мере, серу позволяют представить модель происхождения этих форм. Сера, в осадке с контрастным сочетанием восстановительных и окислительных условий, при окислении накапливается в клетках аэробных серных бактерий, постепенно переходя в кристаллическую форму. Оболочка клетки формируется в соответствии с очертаниями растущего кристалла, вероятно, ещё при её жизнедеятельности и последующем погребении. Благоприятная обстановка может возникать в переотложенных терригенных фациях литорали и внутренней сублиторали при хемобиогенном карбонатонакоплении, откуда и известно большинство находок *Ostoeidgruxium*. Впоследствии, в диагенезе сера трансформируется в свою моноклинную модификацию и диффундирует из оболочки. Следует отметить, что хотя в общем жизнедеятельность бактерий установлена ещё с архея [6], формы *Ostoeidgruxium* не известны древнее неопро-

теозоя. Это наталкивает на предположение, что появление аэробных серных бактерий, способных максимально аккумулировать серу, произошло только в позднем рифее.

Кристаллографические формы имеют планктонные *Floris* Stan. и *Dictyotidium minor* Stan., которые сопоставляются соответственно с динофлагеллятами и зелеными водорослями [1]. Органостенные *Floris*, изученные, как в препаратах, так и в шлифах часто представлены индивидами, похожими на сферические друзы кристаллов (таблица, фиг. 10, 11). Наиболее крупные и кристаллографические формы *Floris* были найдены в углеродистых алевропелитах якорной свиты являющихся частью образований островодужного бассейна, характерного наличием взрывных продуктов субаэрального контрастного вулканизма. Поступление комплекса биофильных элементов в акваторию бассейна, видимо, явилось благоприятным фактором для накопления определенных их сочетаний планктонными организмами (*Floris*) и формирование органоминеральных конструкций [7], схожих с друзами кристаллов. Формы *Dictyotidium* по строению сопоставляются с современными ценобиальными колониями зеленых водорослей *Pediastrum bogyanum* (Turp.) Menegh. [1] (таблица, фиг. 8, 12). Как те, так и другие характерны полиэдрическим строением с 4—6-гранными ячейками. Они дополняют гомологический ряд фуллереновых структур [8], объединяющих биогенные и минеральные образования.

Литература

1. Станевич А. М., Немеров В. К., Чатта Е. Н. Микрофоссилии протерозоя Саяно-Байкальской складчатой области. Обстановки обитания, природа и классификация. Новосибирск: Академ. изд-во “Гео”, 2006. 204 с.
2. Чухров Ф. В., Звягина Б. Б., Горшков А. И. и др. О ферригидрите // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973. № 4. С. 23—33.
3. Слободкин А. И., Заварзина Д. Г., Соколова Т. Г., Бонч-Осмоловская. Диссимиляционное восстановление акцепторов электронов термофильными анаэробными прокариотами // Микробиология, 1999. Т. 68. № 5. С. 600—622.
4. Жмур С. И., Горленко В. М. Природа куонамских горючих сланцев кембрия Сибирской платформы // Литология и полезные ископаемые, 1990. № 3. С. 122—126.
5. Астафьева М. М., Розанов А. Ю., Хувер Р. Фрамбоиды: их структура и происхождение // Палеонтол. журн., 2005. № 5. С. 3—9.
6. Knoll A. H. Life on a Young Planet: the first three billion years of evolution on Earth. Princeton University Press, 2003. 277 p.
7. Юшкин Н. П. Рожденные из кристаллов? // Наука из первых рук. Новосибирск: СО РАН, 2004. № 0. С. 43—54.
8. Войтеховский Ю. Л. О кристаллах, полиэдрах, радиолариях, вольвоксах, фуллеренах и немного — о природе вещей // Природа, 2004. № 8. С. 19—24.

СЕДИМЕНТАЦИОННО-БИОГЕННЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОД НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

М. А. Тугарова, М. В. Платонов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Терригенная кембро-ордовикская, преимущественно песчаная, толща Ленинградской области представлена в объеме следующих свит: тискреской (C_{1tsk}), распространенной на западе; саблинской (C_{2sb}), включающей две подсвиты и локально выделяемые в них пачки — новолуцкую — на востоке, гертовскую — в центральной и ребровскую — в восточной части области [1]; ладожской (C_{3ld}) и тосненской (пакерортский горизонт O_{1ts}). Толща перекрывается черными аргиллитами копорской свиты (O_{1kr}).

Состав песчаных пород в основном кварцевый, структуры от мелкозернистых хорошо сортированных до грубозернистых в базальных слоях. В минеральном составе отдельных глинистых прослоев доминирует каолинит. Пересчет данных силикатных химических анализов пород с использованием Стандарта-ЮК [2] позволил отнести песчаные литотипы к гипер- и суперсилитам, а глины, глинисто-алевритовые пески и алевриты преимущественно к миосилитам [3]. В целом вещественно-структурные характеристики пород отражают высокую степень зрелости терригенных отложений, которая является следствием многократных процессов размыва и переотложения в условиях неустойчивой литодинамики морского мелководного бассейна седиментации [4].

Для отложений интервала средний кембрий — нижний ордовик характерной примесью, а иногда и главным компонентом, являются раковины лингулат — беззамковых брахиопод с фосфатнокальциевой раковиной в форме детрита и, реже цельных раковин. В изучавшемся интервале разреза описано 28 видов отрядов *Lingulida*, *Acrotretida* и *Siphonotretida* [1]. Содержания лингулат варьируют от первых процентов до 50—70 % в базальных слоях. Автохтонная природа лингулат отмечается преимущественно в западных районах [1].

Сложность изучения химического состава осадочных пород и выявление факторов его формирования заключается в полигенетичном характере элементного состава, который формируется в ходе механических, биологических, химических процессов на разных этапах литогенеза. Для детальной дифференцированной оценки химического состава пород отдельных стратиграфических подразделений выполнен полуколичественный спектральный (более 200 проб) и выборочно количественный рентгеноспектральный анализ валового состава пород (включая кварцевые пески, лишенные примесей), глинистых фракций а также выделенных раковин брахиопод. Анализ выделенных фракций позволил оценить вклад отдельных факторов

в формирование химического состава. Химический состав обломочной песчаной части отражает преимущественно источник питания и степень химической зрелости (как следствие минеральной зрелости) вещества; глинистых фракций — условия осадконакопления и вторичные процессы; фаунистических остатков — условия химизма раннепалеозойского морского бассейна. Вторичные, по-видимому, раннедиагенетические изменения раковинного детрита приводили к частичному растворению скелетных остатков, переходу отдельных элементов в раствор с последующей аккумуляцией в составе цементирующей части, изоморфным химическим замещениям и сорбции на глинистых частицах. Специализация регионального геохимического фона определяется особенностями химического состава глин и детрита.

Проведенное сравнение средних содержаний химических элементов, отражающих региональный геохимический фон, с кларковыми содержаниями выявило превышение по следующим элементам: Ag (в 12 раз), Mo (в 8 раз), P (в 6 раз), V (в 2,3 раза), Yb (в 2,2 раза), Cu (в 2,2 раза), In (в 2 раза), As (в 2 раза), Cr (на 75 %), Si (на 59 %), K (на 50 %), Y (на 43 %), Nb (на 40 %), Sc (на 40 %), Be (на 40 %), La (на 31 %), Sr (на 25 %).

Выделены ассоциации элементов, превышающих средние региональные содержания по стратиграфическим горизонтам и районам для песчаных пород, глин и глинистых фракций. Для детрита *Obolus* определены химические ассоциации по районам в зависимости от превышения средних содержаний над региональными фоновыми и средними концентрациями для *Obolus*.

Выделены группы элементов входящие в состав глинистых минералов или связанные с их сорбционным комплексом — Si, Al, Mg, Fe, Sr, Ti, V, Nb, Sc, Ce, La, Y, Yb, Li, Sn, Cu, Pb, Zn, Ag, Ga, B; приуроченные к сорбционному комплексу глинистых минералов и органического вещества — Ca, K, Na, Ba, Mn, V, Cr, Co, Ni, Sc, La, Y, Yb, Be, Mo, Cu, Pb, Ag, Ge, Ga, B; связанные с раковинным детритом — P, Sr, Ca, Yb, Y, La, Cu, Ag, GA, Ge, As, Mn.

Основными закономерностями в распределении выделенных ассоциаций являются: обеднение химического состава с запада на восток, которое проявляется и в уменьшении количества элементов, и в их концентрациях. Для среднекембрийских пород максимальные концентрации характерны для новолуцкой пачки, сформированной в условиях высоких скоростей. Для восточных частей среднекембрийского разреза типичны ассоциации инертных элементов; для среднекемб-

рийских отложений повышенные концентрации характерны только для глин и глинистых фракций, с соблюдением той же закономерности — убывания с запада на восток. Нижнеордовикские породы являются наиболее обогащенными по количеству химических элементов, превышающих средние региональные содержания. Наилучшим образом дифференциация химического состава проявлена в нижнеордовикских песчаниках с той же тенденцией уменьшения количества элементов, содержания которых превышают фоновые, с запада на восток.

Геохимические данные хорошо согласуются с вещественными и структурно-текстурными признаками осадков, комплексный анализ которых свидетельствует об основном направлении переноса обломочного вещества с запада на восток при пульсационном развитии динамических процессов. Общей тенденцией изменения структур в ходе механической дифференциации вещества является уменьшение размерности как минеральных, так и биоморфных зерен к востоку и уменьшение концентрации детрита в том же направлении. Таким образом, с одной стороны, формирование химического состава пород контролируется направленностью механических процессов, а с другой, определяется химической ассоциацией, приуроченной к биоморфным и глинистым компонентам.

На основе сопоставления данных факторного анализа, проведенного для отдельных выборок выделены три основных фактора в распределении химических элементов: терригенный, определяющий степень химической зрелости вещества пород; биогенный, связанный с изоморфными замещениями и адсорбцией фосфатного оболочкового детрита и фактор сорбции глинистыми и гидроокисными минеральными частицами.

Литература

1. Попов Л. Е., Хазанович К. К., Боровко Н. Г. и др. Опорные разрезы и стратиграфия кембро-ордовикской фосфоритоносной оболочковой толщи на северо-западе Русской платформы. Л.: Наука, 1989. 222 с.
2. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб: Наука, 2000. 479 с.
3. Тугарова М. А., Платонов М. В. Силиты нижнего палеозоя Ленинградской области // Литохимия в действии: Матер. Второй всерос. школы по литохимии. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 62—65.
4. Платонов М. В., Тугарова М. А., Сергеева Э. И. Литодинамическая характеристика терригенной седиментации кембро-нижнеордовикской толщи Ленинградской области // Историческая геология и эволюционная география. СПб: Изд-во НОУ “Амадеус”, 2001. С. 81—91.

УЧАСТИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПОСМЕРТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОРГАНИКИ — ОСНОВНОЙ ФАКТОР СОХРАНЕНИЯ ПРИЖИЗНЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ИСКОПАЕМОМ СОСТОЯНИИ

Г. Т. Ушатинская

Палеонтологический институт РАН, Москва, Россия

Сохранение в ископаемом состоянии микроорганизмов бактериального происхождения — достаточно обычное явление. Параллельно с появлением публикаций о находках фоссилизованных микроорганизмов, все больше появляется работ, посвященных описанию фоссилизованных мягкотелых многоклеточных животных. Классическими примерами местонахождений с такими остатками являются лагерштетты. Имеются описания прекрасно сохранившихся мягких тканей у трилобитов, моллюсков, рыб, амфибий, динозавров и многих других. Чтобы понять, в каких условиях и как могла происходить фоссильзация органики, в разных организациях и в разных странах проводились экспериментальные работы по минерализации современных бактерий, цианобактерий и мягких тканей многоклеточных животных [1, 2]. Такие работы были осуществлены и нашим коллективом [3]. Кроме экспериментальных работ проливает свет на причины фоссильзации микроорганизмов и мягкотелых животных изучение их остатков среди лагерштеттов и

исследование строения раковин древних представителей многоклеточных с помощью сканирующего микроскопа.

Все эти работы показали, что единственный путь остановить потерю информации при начинающемся сразу после смерти любых организмов разложении органического вещества является его ранняя минерализация. Основой посмертной минерализации, его “спусковым крючком”, движущей силой являются бактерии. В общем виде можно сказать, что микроорганизмы в ходе метаболизма изменяют химическую среду вокруг разлагающихся клеток, меняют (в разном направлении) рН среды и концентрацию прилегающих к органике растворов органических и неорганических веществ. В результате могут создаваться условия, которые способствуют осаждению аутигенных минералов на органике, минералы образуют тонкие пленки вокруг клеток бактерий или участков тканей многоклеточных организмов, а иногда полностью замещают их.

Другими значимыми условиями ранней минерализации органики и ее хорошей сохранности являются большая скорость этого процесса и попадание погибших организмов в аноксидные условия.

Наиболее широко известные типы посмертной минерализации, происходящие при посредничестве бактерий, являются **фосфатизация, окремнение, ожелезнение и карбонатизация**.

Более всего в природе распространено явление посмертной **фосфатизации** органических остатков. Наглядным примером ранней фосфатизации бактериальных структур являются древние фосфориты. Раннекембрийские Хубсугульские фосфориты из Монголии, почти нацело сложены фосфатизированными бактериями и цианобактериями, нередко прекрасно сохранившими свою форму, размеры, объем. В данном случае бактерии служили и материалом для фосфатизации и стимулирующим ее агентом: они при разложении увеличивали концентрацию фосфора в среде, их фотосинтетическая деятельность в светлое время суток вызывала повышение pH, слизь, выделяемая ими, служила катализатором при осаждении фосфата кальция.

Сохранение мягких тел многоклеточных животных тоже нередко связано с их ранней фосфатизацией. Описано много примеров фосфатизированных мягкотелых целых организмов или их частей.

Д. Бриггс с коллегами провели серию экспериментов по фосфатизации мягких тел в лабораторных условиях и пришли к следующим выводам [4]. Фосфатизация происходит, если организм после смерти оказывается на дне в верхней части поровых вод, где обычно повышено содержание фосфора за счет разлагающейся органики и понижено содержание кислорода. Источником дополнительного фосфора в окружающей среде являются сами разлагающиеся организмы. Разложение органики стимулируется микробной активностью, в ходе разложения бактерии меняют pH среды и тем стимулируют осаждение фосфата кальция. При ранней минерализации нередко сохраняются детали клеточного строения мягких тканей.

Еще одну причину ранней фосфатизации органики была установлена при изучении остатков рыб из меловых отложений Бразилии [4]. Авторы показали, что мягкие ткани были после смерти животных покрыты тонкой бактериальной пленкой. Пленка препятствовала их колонизации эпибионтами и эндобионтами, защищала верхнюю часть осадка от биотурбации, затрудняла доступ кислорода и сама служила источником питания для автотрофных бактерий, а к тому же была дополнительным источником фосфата.

Второй путь, обеспечивающий сохранение микроорганизмов и реже — многоклеточных животных в ископаемом состоянии — их **окремнение**. Самые древние известные микроорганизмы с возрастом 3,5 млрд лет дошли до нас, благодаря окремнению. Как и фосфатизация процесс окремнения изучался в природе и с помощью экспериментов. Особенно отчетливо процесс окремнения в лаборатории виден на цианобактериях. Сперва кремнезем аккумулируется

лишь на внешней поверхности чехлов. Гибель клеток и начало их лизиса способствуют осаждению кремнезема внутри чехлов, окружающих клетки цианобактерий, на их стенках и в цитоплазме. Скорость процесса окремнения на начальных стадиях весьма высокая — первые дни или даже первые часы после взаимодействия с раствором. Имеются наблюдения, что скорость и интенсивность силификации микроорганизмов зависит и от их таксономической принадлежности.

Ожелезнение — менее распространенный процесс, но он тоже может обеспечить пиритизацию мягких тканей. Пирит — обычный компонент тонко-зернистых богатых органикой морских осадков, образующийся в ходе деятельности сульфат-редуцирующих бактерий в бескислородных условиях. Чаще всего в присутствии этих бактерий происходит полное разрушение органики. Но иногда создаются условия для ее быстрой посмертной пиритизации. Чаще всего это происходит в осадке с большим содержанием органики и высокой концентрацией железа. При разрушении мягких частей происходит очень быстрое их замещение пиритом [5]. Такой процесс протекал, например, в известных Хунсрюкских сланцах Германии. В механизме преобразования и фоссилзации мягких тел, обнаруживаемых среди лагерштеттов, активное участие тоже принимали железо-бактерии.

Карбонатизированные остатки мягких тел у многоклеточных животных в литературе не описаны. Но карбонатизированные тела микроорганизмов, биопленок, циано-бактериальных матов распространены очень широко. Процесс их появления лежит в основе строматолитообразования. Еще в середине прошлого века Б. Л. Исаченко [6] писал, что начало образования карбоната как в природных условиях, так и в бактериальных культурах происходит в слизистых выделениях бактерий. В последние годы было проведено много экспериментов, в том числе и нашим коллективом. Появились материалы, свидетельствующие об участии бактерий в осаждении карбонатов, в том числе доломитов, имеются данные о сохранившихся в осадках карбонатизированных телах бактерий и цианобактерий.

Литература

1. Allison P. L. Phosphatized soft-bodies squids from the Jurassic Oxford Clay // *Lethaia*, 1988. Vol. 21. P. 403—410.
2. Briggs D., Kear A. Fossilization of Soft Tissue in the Laboratory // *Science*, 1993. Vol. 259. P. 1439—1442
3. Бактериальная палеонтология. М.: ПИН РАН, 2002. 188 с.
4. Briggs D., Kear A., Martill D., Wilby P. Phosphatization of tissue in experiments and fossils // *J. of Geol. Soc., London*, 1993. Vol. 150. P. 1035—1038.
5. Petrovich R. Mechanisms of fossilization of the soft-bodied and lightly armored faunas of the Burgess shale and of some other classical localities // *Amer. J. of Sci.*, 2001. Vol. 301. P. 683—726.
6. Исаченко Б. Л. О биогенном образовании карбоната кальция // *Микробиология*, 1948. Т. 17. С. 118—125.

РОЖДЕНИЕ МУЗЫКИ ЖИЗНИ — HARD ROCK ИЛИ HEAVY METAL?

М. А. Федонкин

Палеонтологический институт РАН, Москва, Россия

Переход от косного вещества к живому происходил более 3,8 млрд назад. Древнейшая часть геологической летописи несет геохимические признаки жизни (хотя и не бесспорные). Реконструкция физико-химических параметров ранней Земли обретает ключевое значение для исследования проблемы биогенеза. Современный этап развития этой области естествознания характеризуют рост разнообразия подходов, включая эксперимент, и мультидисциплинарный синтез. Значительное число гипотез о происхождении жизни отводит ключевую роль в начальном биогенезе минералам [1, 2]. Некоторые из них могли быть шаблонами (апатит) или сортировщиками (кальцит) таких сложных молекул, как аминокислоты. Другие минералы могли действовать как катализаторы (например, магнетит, способствующий реакции азота и водорода с образованием аммиака — важного соединения, из которого легче извлекается биологически необходимый азот). Глинистые минералы могут улавливать в межслоевых пространствах кристаллических решеток короткие молекулы аминокислот, подолгу удерживать эти молекулы и способствовать их реакциям с образованием более сложных соединений. Минералам группы цеолитов с их своеобразной кристаллической решеткой отводится роль химических фильтров, способных пропускать мелкие и задерживать крупные атомы и молекулы. Большое значение в первичных биологических реакциях придают пириту, который мог быть источником свободных электронов. Более того, железо и сера формируют активный центр многих ферментов. Все больше привлекает внимания грегит [3].

Критики этой группы гипотез указывают на то, что в современной биосфере при всем разнообразии типов физиологии и местообитаний (включая такие, которые могли существовать на ранней Земле) кристаллы минералов нигде не выполняют той роли в физиологии клетки, которую им приписывают в начальном биогенезе. Успешные эксперименты по синтезу сложных органических молекул на поверхности кристаллов не доказывают, что биогенез шел именно этим путем, — все органические молекулы синтезируются самой живой клеткой. Важно и то, что минерал представляет собой относительно стабильную структуру в определенных параметрах среды. Тем не менее, роль минералов в биогенезе невозможно отрицать хотя бы потому, что растущие кристаллы активно организуют структуру пространства химических реакций в растворе [1]. Не исключено, что точка бифуркации в направлении косного и живого была пройдена на стадиях минералообразования, предшествующих формированию кристаллической решетки. Поэтому исследование проблемы биогенеза следовало бы сфокусиро-

вать на стадии относительно простых ионов в водной среде. И здесь хотелось бы привлечь внимание к металлам и их простым соединениям.

Активность биоты в огромной степени зависит от доступности ряда микроэлементов, в особенности, металлов переходной группы (железо, никель, вольфрам, цинк, медь, кобальт, марганец, молибден, ванадий, хром и др.). Ключевая роль указанных металлов в процессах жизнедеятельности клетки определяется, прежде всего, их высокой каталитической активностью [4]. Подавляющее большинство известных ныне природных ферментов содержат в качестве компонента (кофактора) активного центра ионы металлов. Извлечение металлов из активного центра этих гигантских белковых молекул вызывает потерю их каталитических свойств. Динамическая стабильность живых систем, определяемая высочайшей скоростью биохимических реакций и потоком энергии, в основном, поддерживается металлоферментами. Этот факт допускает предположение о том, что ключевым фактором возникновения жизни была концентрация и подвижность металлов в водной среде ранней Земли.

Древнейшие ферменты, по-видимому, формировались на основе неорганических каталитических систем, включавших атомы тяжелых металлов (Fe, Ni, W), неметаллы (скорее всего, сера) и субстрат (вероятнее всего, водород). Ионы металлов играли роль катализатора и донора электрона, ионы неметаллов выполняли функцию регулятора реакции (по аналогии с белковой частью ферментов), субстратом и первичным источником энергии, по-видимому, был водород [5, 6]. Эта триада (металл, неметалл, водород) могла дать начало добиотическому синтезу органических молекул, которые существенно изменялись в ходе эволюции, но сохраняли древний каталитический компонент.

Основным источником водорода на ранней Земле служили два процесса. Первый — дегазация пород мантии, высвобождавшая нейтральные или слабо кислые флюиды, насыщенные молекулярным водородом (H_2), его летучими соединениями CH_4 и H_2S , а также CO_2 [6]. Второй источник водорода — серпентинизация — реакция пород, богатых оливином и пироксеном, с водой [7]. Не вполне оценен вклад в водородный бюджет таких процессов, как фотолиз воды и ее диссоциация под воздействием радиации на древней Земле. Различные виды водородного метаболизма, играющие ключевую роль в жизнедеятельности прокариот и многих эукариотных организмов, осуществляются ныне металлоферментами. Практически все гидрогеназы имеют Fe- или Fe-Ni кофактор. Тот факт, что никель составляет 5—20 % железных метеоритов, позволяет предполагать ведущую роль Fe и Ni в каче-

стве катализаторов в добиологической истории Земли и в ранней биосфере. Вольфрам в качестве кофактора ферментов пока известен лишь у прокариот, но только архебактерии-гипертермофилы строго зависят от его присутствия. Эта группа занимает базальное положение на древе жизни, построенном по данным геномики, что нередко рассматривается как свидетельство происхождения жизни в гидротермах [4]. Не отрицая возможной древности W-ферментов, следует учитывать риск распада первичных органических соединений при высокой температуре среды [8].

Жизнь нередко сравнивают с музыкой, особенно с такой сложной полифонической формой, как fuga. Периоду высочайшего развития fugи (И. С. Бах, Г. Ф. Гендель) предшествовала длительная история становления музыкального искусства и музыкальных инструментов. Возникновению простейших живых систем на ранней Земле предшествовала неорганическая стадия биогенеза. Эту стадию вряд ли можно сравнить с благозвучной fugой, скорее, и не без оснований, — с Heavy Metal.

Настоящее исследование проводится в рамках комплексной программы № 25 Президиума Российской академии наук "Происхождение и эволюция жизни на Земле" при поддержке гранта Президента РФ № НШ.1790.2003.5. и РФФИ.

Литература

1. Юшкин Н. П. Биоминеральные гомологии // Труды Института геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, 2000. № 29. С. 5—27.
2. Cairns-Smith, A. G., Hall, A. J., Russell, M. J. Mineral theories of the origin of life and an iron sulphide example // *Origins of Life and Evolution of Biosphere*, 1992. V. 22. P. 161—180.
3. Russell M. First life // *American Scientist*, 2006. V. 94. P. 32—39.
4. Федонкин М. А. Изменение доступности металлов и эвкаротизация биосферы в докембрии // *Современные проблемы геологии*. М.: Наука, 2004. С. 426—447.
5. Wackett L. P., Dodge A. G., Ellis L. B. M. Microbial genomics and the periodic table // *Applied and environmental microbiology*, 2004. № 2. P. 647—655.
6. Neelson K. H. Hydrogen and energy flow as "sensed" by molecular genetics // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005. V. 102. № 11. P. 3889—3890.
7. Schulte M., Blake D., Hoehler T., McCollom T. Serpentinization and its implications for life on the early Earth and Mars // *Astrobiology*. 2006. V. 6. № 2. P. 364—376.
8. Jameson, G. B., Penny, D. RNA folding argues against a hot-start origin of life // *Journal of Molecular Evolution*, 2000. V. 51. P. 416—421.

ОБ ИНФОРМАТИВНОСТИ СТРУКТУРЫ ПОДЗЕМНЫХ МИКРОБОЦЕНОЗОВ, РЕКОНСТРУИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА БИОМАРКЕРОВ В ЛИПИДНЫХ ПРОФИЛЯХ ПОРОД

Н. В. Шеховцова¹, Г. А. Осипов², К. А. Первушина¹, М. Ю. Яковлев¹, И. С. Грибова³

¹Ярославский государственный университет, Ярославль,

² Научный центр сердечно-сосудистой хирургии, Москва,

³ НПЦ "Недра", Ярославль, Россия

К доказательствам участия микроорганизмов в формировании пород можно отнести обилие легкого изотопа в соотношении стабильных изотопов углерода, наличие фосфилизованных микробных тел, а также биомаркеров: нуклеиновых кислот и жирных кислот, входящих в состав фосфолипидов цитоплазматических мембран про- и эукариотных клеток [1]. Если изотопный состав может показать биогенное происхождение породы, фосфилизованные микроструктуры — непосредственное участие микроорганизмов в сложении геологического образования, то биомаркеры могут оказаться как "следами былых биосфер", так и признаками современной биогеохимической активности.

Цель настоящего исследования — оценить информативность реконструкции подземных микробоценозов, сделанную на основе анализа жирнокислотных

маркеров в липидных профилях пород глубоких горизонтов земной коры.

Объектами исследования являлись керны кристаллических пород, вскрытых Воротиловской глубокой научной скважиной (ВГС), и осадочных пород, вскрытых Высоковской поисковой скважиной (ВПС-1), в интервале глубин 1935—3570 м, а также изолированные из них культуры микроорганизмов.

ВГС пробурена в пределах юго-восточного борта Московской синеклизы (в 75 км севернее г. Нижний Новгород) в центре крупной (диаметром 80 км) Пучеж-Катунской импактной структуры, которая, как полагают, образовалась около 165—180 млн лет назад. Кристаллические породы, вскрытые ВГС, в основном представлены метаморфизованными гнейсами. Объектами нашего исследования являлись 3 образца (2475, 2694 и 2805) из интервала глубин 2363—3083 м с силь-

ным разуплотнением породы (до десяти трещин на 1 м) и повышенной аккумуляцией флюидов, содержащих N_2 , H_2 , CO_2 и углеводородные газы с преобладанием тяжелых гомологов метана. Температура горизонта — 50 °С. Образцы 1935 и 3568 принадлежали более плотным кристаллическим породам (от одной до трех–пяти трещин на 1 м), вскрытым ВГС соответственно в интервалах глубин 1935—1951 м (температура *in situ* — 40 °С) и 3568—3570 м (60—65 °С) с более низким содержанием флюидов вышеприведенного состава [2].

ВПС-1 пробурена в пределах восточного борта Московской синеклизы (в 3,5 км южнее д. Высокая). Образец песчаника 2358 относится к разуплотненной породе, вскрытой ВПС-1 в интервале глубин 2358—2363 м с температурой *in situ* 37 °С, имеющей открытую пористость по керосину — 21,2 %. Образцы 2060 и 2574 представлены более плотными породами — аргиллитами, вскрытыми ВПС-1 в интервалах глубин 2060—2073 и 2574—2580 м соответственно. В первом интервале температура равнялась 32 °С, во втором — 39 °С. Открытая пористость по керосину в образце 2060 составляла 4,1 %, а в образце 2574 — 5,9 %. В состав газов порового пространства пород входили N_2 , H_2 , CO_2 и углеводородные газы: метан, этан, пропан, следы бутилена, неравномерно распределяющиеся по изучаемым горизонтам. Кроме того, в песчанике обнаружен пентан, а гелий — в образцах аргиллитов.

Керн при подготовке к исследованию дробили до порошкообразного состояния, предварительно удалив верхние 2,5 см, с соблюдением правил стерильности. Липидные профили пород получали методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии. Маркерный анализ и реконструкцию микробных сообществ осуществляли, как описано ранее [3, 4], с помощью различных баз данных о липидных профилях нескольких сотен чистых культур известных бактерий. Для выявления потенциально активных микроорганизмов, чьи маркеры присутствовали в липидных профилях пород, использовали разнообразные селективные питательные среды, описанные в руководствах [5, 6].

Анализ липидных профилей пород показывает, что они складываются из биомаркеров разных групп микроорганизмов: бактерий, грибов, простейших и растений (рис. 1). Так, постоянными компонентами профилей исследованных образцов кристаллических пород оказались маркеры бактерий, грибов и простейших. Маркеры растений были обнаружены в образце 3568 самого глубокого из изученных нами горизонтов, вскрытых ВГС. В липидных профилях осадочных пород постоянных компонентов было только 2: маркеры бактерий и грибов. *b*-ситостерол растений обнаружен в двух образцах 2694 и 2574. В породе 2574, кроме того, найден пальмитиновый альдегид (16a) — специфический маркер простейших.

Исходя из биологических особенностей эукариотных организмов, можно с большой долей вероятности утверждать, что маркеры растений и простейших являются “следами былых биосфер”. Сопоставление содержания биомаркеров в породах с геологической характеристикой рассеянного органического вещества пород (РОВ), в состав которого безусловно входят и микроорганизмы, позволяет заключить, что присутствие липидных маркеров растений соответствует обнаружению с помощью микропетрографического анализа сапропелевого детрита, а в случае образца 2574 в разрезе ВПС-1 и водорослевого детрита [2]. Появление маркеров растений в породах, вскрытых ВГС, на максимальной среди изученных глубине согласуется с тем, что на глубине около 5000 м и глубже постимпактные температуры были наиболее низкими, что способствовало сохранению уже накопленного РОВ.

Повсеместное распространение липидных маркеров простейших в разрезе ВГС может быть индикатором постимпактных аккумуляционно-миграционных процессов сопровождавшихся интенсивной латеральной миграцией седиментогенно-инфильтрационных вод венд-палеозойского осадочного чехла Московской синеклизы в пределах Центрального поднятия Пучеж-Катунской астроблемы [2].

Поскольку анализ липидных биомаркеров не позволяет характеризовать физиологическое состояние

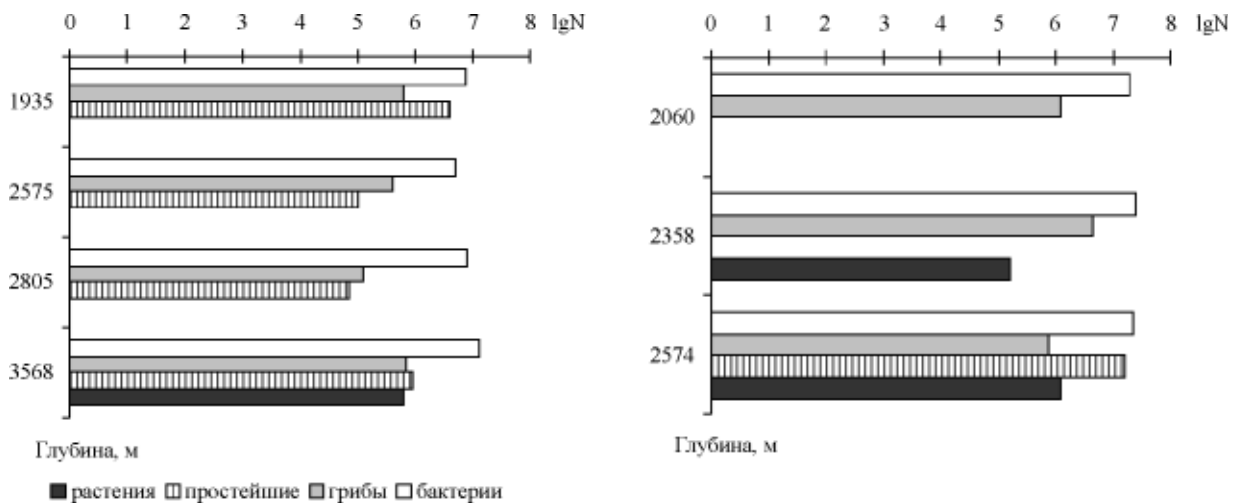


Рис. 1. Численность основных групп микробценозов (N), реконструированных на основе анализа биомаркеров в липидных профилях кристаллических пород, вскрытых ВГС (слева), и осадочных пород, вскрытых ВПС-1 (справа)

их обладателей *in situ*, то функционирующих микроорганизмов искали среди постоянно регистрируемых членов микробсообществ, то есть бактерий и грибов. Согласно геохимической обстановке и таксономической структуре реконструированных микробсообществ наиболее вероятной была углеводородокисляющая активность. Основным предметом нашего интереса являлись прокариоты как наиболее вероятные участники процесса биоокисления углеводородов в подземной среде. Оказалось, что общий пул углеводородокисляющих бактерий (УОБ) мало изменяется в разрезе ВПС-1, а доля культивируемых представителей согласуется с изменением флюидодинамики пород (рис. 2). Так, по глубине разреза ВПС-1 газопроницаемость пород изменялась следующим образом 0,458 мД (образец 2060), 49,6 мД (2358) и 5,62 мД

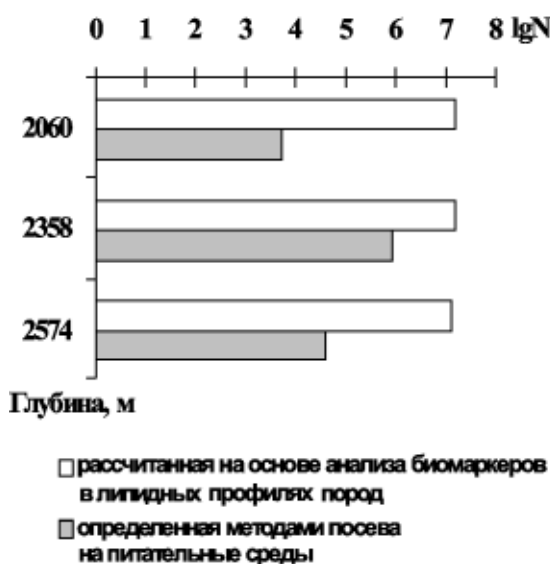


Рис. 2. Численность углеводородокисляющих бактерий в осадочных породах, вскрытых ВПС-1

(2574), а массовая доля культивируемых УОБ составляла 0,03; 5,0 и 0,3 % соответственно. Многие изоляты углеводородокисляющих микроорганизмов были представлены ассоциациями бактерий и дрожжей, что подтверждает предположение о современной биогеохимической активности последних и согласуется с наличием грибных маркеров.

В целом концентрация биомаркеров отражает адсорбционные свойства вмещающих пород: в осадочных породах она на порядок выше, чем в кристаллических. Таким образом, биомаркеры липидных профилей пород принадлежат общему пулу микроорганизмов, составляющих рассеянное органическое вещество, и отражают историю его формирования и преобразования, а таксономическая структура реконструированных сообществ позволяет вести целенаправленный поиск культивируемых микроорганизмов в соответствии с геохимической обстановкой в разрезах изученных скважин.

Литература

1. Бактериальная палеонтология. М.: ПИН РАН, 2002. 188 с.
2. Глубокое бурение в Пучеж-Катунской импактной структуре. СПб.: ВСЕГЕИ, 1999.
3. Турова Е. С., Осипов Г. А. Изучение микробного сообщества, ответственного за трансформацию минералов железа в каолине // Микробиология, 1996. № 5. С. 25—28.
4. Shekhovtsova N. V., Osipov G. A., Verkhovtseva N. V., Pevzner L. A. Analysis of lipid biomarkers in rocks of Archean crystalline basement // Proceedings of SPIE, 2003. V. 4939. P. 160—168.
5. Кузнецов С. И., Дубинина Г. А. Методы изучения водных микроорганизмов. М.: Наука, 1989. 285 с.
6. Методы почвенной микробиологии и биохимии. М.: МГУ, 1991. 304 с.

О ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ВЗАИМОСВЯЗИ РИФОГЕННОГО БИОМИНЕРАЛЬНОГО ПОРОДООБРАЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА И НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

О. П. Яковлева, Н. А. Скибицкая
ИПНГ РАН, Москва, Россия

В предыдущих работах нами были опубликованы результаты комплексных исследований карбонатного породообразующего вещества Оренбургского и Карачаганакского нефтегазоконденсатных месторождений, сформированных в палеозое (пермь, карбон, девон) в рифогенных (биогермных) полифациальных постройках (Скибицкая Н. А., Яковлева О. П., 1996—2006). Они свидетельствовали о том, что слагающее залежь углеводородов вещество, уже преобразованное в геологическом времени по сравнению с его изначальным составом и строением, не является карбонатом кальция, к которому примешано органическое вещество, а имеет очень сложное строение, обладает рядом оригинальных свойств (имеет глобулярную или фибриллярную структуру, набухает в углеводородах и др.) и является многокомпонентным минерально-органическим полимером (МОП), в котором минеральная и органическая составляющие связаны химически.

На основании результатов исследований последних лет можно полагать, что в процессе жизнедеятельности рифового биоценоза и его захоронения (в седиментогенезе и раннем диagenезе) происходит накопление органического вещества (органической составляющей МОП) не в рассеянной, а в концентрированной форме во всем объеме рифогенного полифациального комплекса.

Нами было экспериментально установлено, что в отдельных зонах (подсистемах) залежей свойства карбонатной породы весьма широко варьируют в части пористости образцов, проницаемости, содержания углеводородных и высокомолекулярных соединений (асфальтенов, смол, парафинов, масел — промежуточных компонентов преобразования органической составляющей МОП до нефтяных углеводородов), а также их компонентного состава, концентрации металлосодержащих органических соединений и др.

Эти данные свидетельствуют о том, что в геологическом времени наиболее лабильная и реакционно-способная органическая составляющая первоначально захороненного МОП в отдельных объемах залежи в зависимости от своего внутреннего строения и внешних условий претерпела эволюционные преобразования различной глубины, что привело к изменению всех составляющих породообразующего вещества.

В подтверждение этого положения мы приводим новые данные, полученные при изучении образцов

карбонатной породы в многофункциональном растровом электронном микроскопе (РЭМ) “Quanta 200” (более 200 образцов).*

Выявлены пористые изолированные очаги (микрочаверны) в микрообъемах плотной, слабо измененной карбонатной матрицы, которые не могут быть связаны с процессами выщелачивания.

В РЭМ “LEO SUPRA 50 VP” с энергодисперсионным анализатором элементного состава установлены значительные превышения концентраций углерода и кислорода в кристаллах породы, которые имеют кристаллографическую форму кальцита. Эти кристаллы содержат в основном Ca, C и O, и их можно было бы принять за чистый карбонат Ca — CaCO₃, в котором содержание углерода равно 12 %, однако, в изучаемых образцах оно составляет 27—32 %, содержание кислорода превышает теоретические 48 до 63,55 %, а содержание Ca вместо 40 % составляет в некоторых образцах менее 9 % (см. таблицу).

Результаты элементного анализа образцов карбонатной породы, имеющих кристаллографическую форму кальцита

Спектры	C	O	Na	Mg	Si	Ca
Спектр 1	24.82	61.58	0.00	0.25	0.00	13.35
Спектр 2	26.60	63.55	0.00	0.21	0.00	9.64
Спектр 3	18.56	51.86	0.00	0.38	0.06	29.14
Спектр 4	27.62	62.33	0.00	0.04	0.03	9.97
Спектр 5	23.08	61.90	0.70	0.22	0.00	14.10
Спектр 6	27.97	63.47	0.00	0.12	0.00	8.44
Спектр 7	14.70	50.90	0.06	0.20	0.59	33.54
Среднее значение	23.34	59.37	0.11	0.20	0.10	16.88
Max.	27.97	63.55	0.70	0.38	0.59	33.54
Min.	14.70	50.90	0.00	0.04	0.00	8.44

Примечание. Все результаты в атомных %.

Из этих данных следует, что даже в визуально кристаллических образцах карбонатной породы (карбонатного породообразующего МОП), имеющих, по нашему мнению, высокую степень преобразования, присутствует органическая составляющая.

Ответы на вопросы накопления органической составляющей в концентрированном виде в составе МОП, более или менее правдоподобные, могут быть найдены, как представляется, только при обращении к условиям жизнедеятельности современных рифовых экосистем — условиям и механизмам их роста, про-

* Исследования на РЭМ выполнены совместно с В. А. Кузьминым (ИПНГ РАН).

цессам осадкообразования в этих системах и их дальнейшего захоронения.

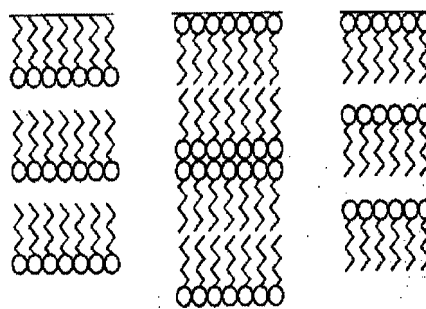
Речь может идти, по-видимому, об известных процессах биоминерализации, биосинтеза, с формированием минерально-органических полимерных веществ (биоминералов) в живых организмах или при их участии. С химической точки зрения отдельные элементы (фации) рифовой экосистемы играют свою определенную роль в процессе формирования всего объемного минерально-органического полимера рифовых полифациальных сооружений.

Матрица неоднородного породообразующего рифогенного полимера изначально формируется в фациях рифовой постройки за счет различных механизмов: 1) биоминерализации в процессе роста тела (ядра) коралла и других живущих в рифовой постройке карбонатфиксирующих организмов и 2) самоорганизации дифильных липидных компонентов в составе глубоководного илового гумусово-сапропелевого концентрата в процессе захоронения илом (мобилизатором, если иметь ввиду его подвижность) тела рифа и его пустотных объемов. Сформированная подобным образом породообразующая матрица во всех фациях изначально будет иметь упорядоченное минерально-органическое строение.

Контролируемая биоминерализация при построении скелетного тела коралла и других организмов, т. е. строительство минеральных кристаллов и формирование биоминералов в живом организме, согласно известным сегодня представлениям, может происходить только на полимерной органической матрице из специализированных биомолекул — белковых нитей и полисахаридов [1, 2]. Отсюда следует, что изначально сформированное скелетное вещество рифа и других живущих в нем карбонатфиксирующих организмов, является минерально-органическим полимером и всегда содержит химически встроенную органическую составляющую. Ее количество, по данным ряда авторов, весьма широко варьирует, но, по-видимому, может быть принято в среднем на уровне 1—3 масс. %

Биомолекулы, выделяемые живыми организмами рифового биоценоза в процессе метаболизма (инду-

цируемая биоминералогия) и “мертвые” биомолекулы, остающиеся после их отмирания и деструкции (провоцируемая биоминералогия), переработанные бактериальными сообществами, будут сосредоточены в иловом концентрате. Основными соединениями, определяющими состав карбонатных илов, будут липиды: фосфо-, гликолипиды и другие, а также в преобладающем количестве кальциевые соли высших жирных кислот, таких как пальмитиновая $C_{16}H_{32}O_2$, стеариновая $C_{18}H_{36}O_2$, олеиновая $C_{18}H_{34}O_2$ и др. Подобные дифильные соединения будут образовывать липидные слои, бислои, подобные биологическим геобиохимические мембраны, которые при увеличении концентрации будут упорядочены в некие агрегированные структуры (домены) (см. рисунок).



Агрегированные структуры (домены) на основе липидных слоев, бислоев

Это начало процессов самоорганизации рифогенного минерально-органического породообразующего вещества залежей углеводов (создания его упорядоченной минерально-органической матрицы) в депрессионной глубоководной фации и в пустотных объемах рифа и дальнейших его преобразований в геологическом времени до углеводов.

Литература

1. Лоуэнстам Х. Процессы и продукты биоминерализации и эволюция биоминерализации // Тезисы докладов 27-го Междунар. геол. конгресса. М., 1984. Т. 2. С. 51—56.
2. Голубев С. Н. Живые кристаллы // Природа, 1989. № 3. С. 13—21.

**БИОМИНЕРАЛЫ
И БИОГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ**

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ И БИОМИНЕРАЛОВ В X- И W-ДИАПАЗОНАХ

А. В. Аганов¹, Г. Ф. Азимов⁴, В. Г. Изотов¹, Г. В. Мамин¹, С. Б. Орлинский¹,
А. А. Родионов¹, М. Х. Салахов¹, Н. И. Силкин¹, Л. М. Ситдикова¹,
В. Д. Скирда¹, Р. Н. Хайруллин³, Ю. А. Челышев^{1,2}

¹ Казанский государственный университет, Федеральный центр коллективного пользования физико-химических измерений,

² Казанский государственный медицинский университет,

³ Межрегиональный клинико-диагностический центр РТ,

⁴ Республиканская клиническая больница № 2, Казань, Россия

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) эффективно применяется в геологии, минералогии, кристаллохимии, биоминералогии, он дает ценную информацию при исследовании углеводородов и продуктов их природного и технологического преобразования. Подавляющее большинство исследований в перечисленных областях выполнено с помощью стандартного (стационарного) метода ЭПР. Спектры ЭПР фиксируются при поглощении энергии электромагнитного поля переменной частоты образцом, который помещен в постоянное магнитное поле. Стандартные спектрометры ЭПР работают на частотах порядка 9 ГГц (длина волны 3 см) — так называемый X-диапазон. Существенно реже используются спектрометры Q-диапазона, частоты порядка 36 ГГц (длина волны 8 мм), для решения биологических задач используют L-диапазон, частоты порядка 1 ГГц, длина волны 30 см.

За последнее десятилетие произошли существенные изменения в развитии методологии ЭПР, по-новому раскрывающие возможности этого метода: во-первых, на практике широко стали использоваться различные двойные и тройные резонансы, например, двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР), во-вторых, дальнейшее развитие получили различные импульсные методики наблюдения ЭПР, в-третьих, в 2006 г. фирмой “Bruker” был изготовлен ЭПР спектрометр, работающий на существенно более высокой частоте, чем традиционный X-диапазон, а именно, спектрометр ЭПР W-диапазона ELEXSYS-680, частота порядка 95 ГГц (длина волны 3 мм), с возможностью работы как в стационарном, так и в импульсном режимах.

Переход на более высокие частоты позволяет существенно расширить круг задач, решаемых методом ЭПР, и дает возможность получать более достоверную информацию по сравнению с традиционной ЭПР спектроскопией в X-диапазоне.

Целью настоящей работы, носящей в основном методологический характер, является сопоставление спектров ЭПР, полученных при использовании спектрометров ЭПР X- и W-диапазонов. Для измерений использовались спектрометры ЭПР фирмы “Bruker” — ESP300 (X-диапазон) и Elexsys-680 (W-диапазон). Измерения проводились при комнатной температуре. На рис. 1—8 представлены спектры исследуемых геологических и биоминералогических объектов. На рисун-

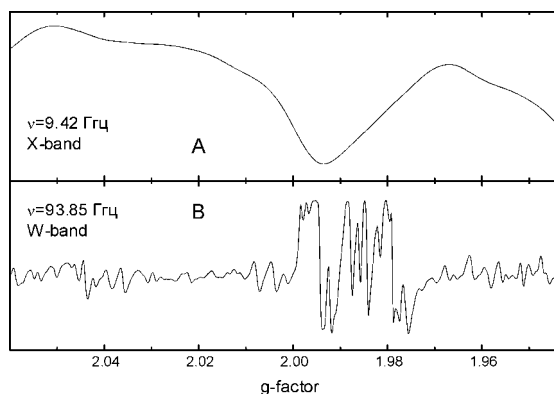


Рис. 1. ЭПР порошков CaWO_4 с примесью Gd^{3+} (искусственный)

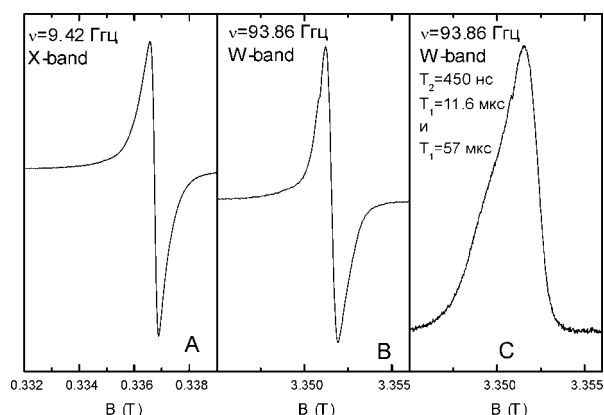


Рис. 2. ЭПР каменного угля Первомайского месторождения (С1, визейский ярус), Татарстан

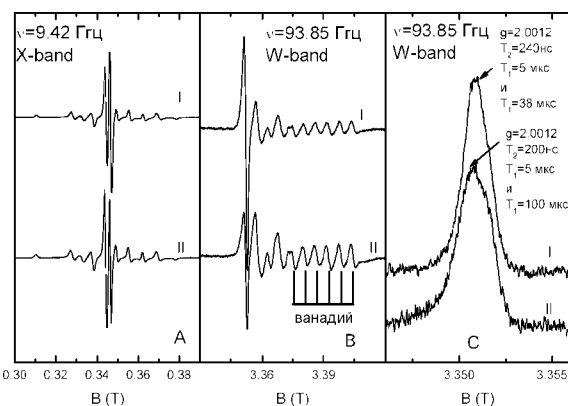


Рис. 3. ЭПР нефти. I) Шейское месторождение (С₁ турнейский ярус), II) Урмышлинское месторождение (С₁ турнейский ярус), Татарстан

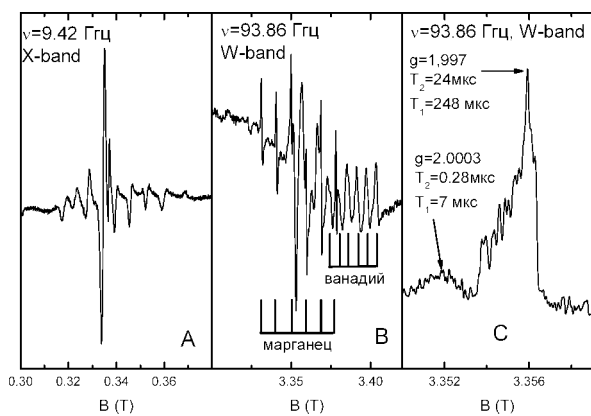


Рис. 4. ЭПР битума из Ашальчинского месторождения (P_2uf — уфимский ярус), Татарстан

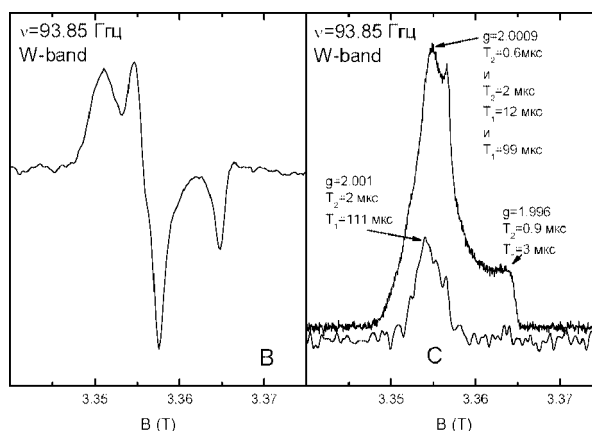


Рис. 8. ЭПР атеросклеротической бляшки аорты человека

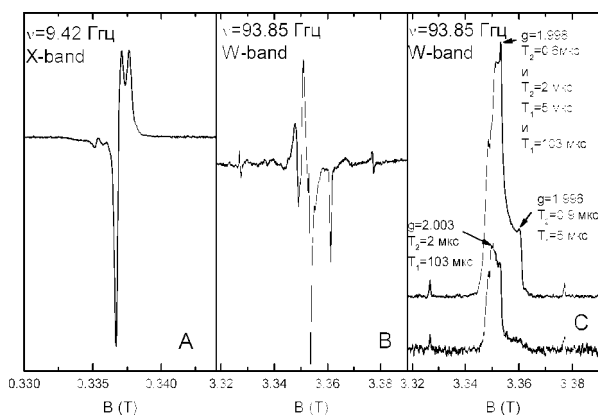


Рис. 5. ЭПР зубной эмали человека

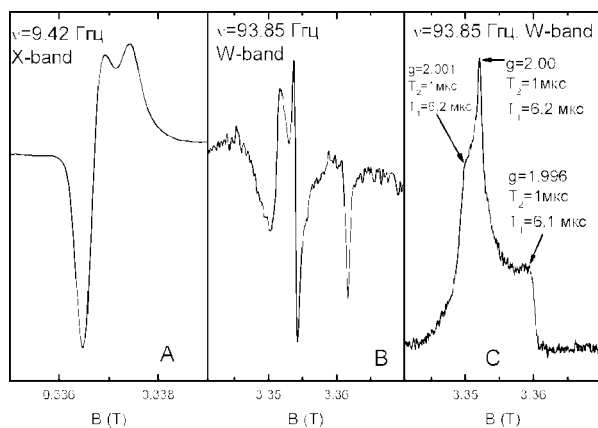


Рис. 6. ЭПР бивней мамонта

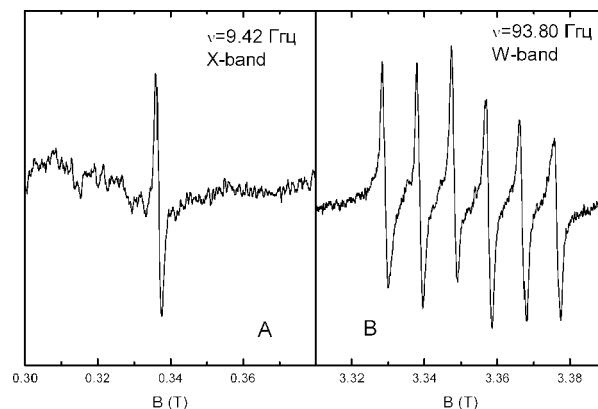


Рис. 7. ЭПР мочевого камня человека

ках с индексом "А" — спектры ЭПР X-диапазона, "В" — ЭПР W-диапазона, "С" — спектры ЭПР, детектируемые по амплитуде сигнала электронного спинового эха и времена релаксации.

Представленные спектры наглядно демонстрируют преимущества перехода на более высокую частоту в исследованиях ЭПР.

1. Во всех спектрах ЭПР W-диапазона наблюдалось более высокое разрешение, облегчающее интерпретацию результатов.

2. Спектрометр W-диапазона во всех случаях "продемонстрировал" более высокую чувствительность, чем используемый нами спектрометр X-диапазона, несмотря на значительно меньшие размеры образца.

3. Размер образца для спектрометра W-диапазона невелики (500 нанолитров), он должен помещаться в стандартную ампулу с внутренним диаметром 0.5 мм. Такие размеры позволяют проводить своеобразную томографию образцов, неоднородных по своему составу.

4. Возможность измерения одновременно спектров ЭПР и их релаксационных характеристик (T_1 и T_2) существенно повышают информативность эксперимента.

Также отметим, что при исследовании растворов, порошков и аморфных тел подготовка образцов не представляет принципиальных затруднений для ЭПР исследований ни в X-, ни в W-диапазонах. В случае кристаллов и минералов с парамагнитными примесями, спектры ЭПР обладают анизотропией и приготовление ориентированных образцов размером $0.33 \times 0.33 \times 3$ мм вызывает затруднения. Следует обратить внимание, что эксплуатация спектрометра W-диапазона требует специалистов высокой квалификации, а для обеспечения непрерывной работы необходимо наличие жидкого азота и жидкого гелия для сверхпроводящего магнита спектрометра.

Проведенные исследования свидетельствуют, что использование ЭПР-спектроскопии W-диапазона позволяет выявить индивидуальные особенности многих природных биоминералогических объектов.

ОСОБЕННОСТИ АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ЗУБНЫХ И СЛЮННЫХ КАМНЕЙ

Л. В. Бельская, О. А. Голованова
Омский государственный университет, Омск, Россия

Изучение процесса патогенного минералообразования в организме человека является одной из актуальных научных проблем. В настоящее время установлено, что патогенные биоминералы могут образовываться во многих тканях и органах человека. Среди минералообразований патогенного характера в ротовой полости встречаются зубные и слюнные камни. Значительная роль в образовании органо-минеральных агрегатов принадлежит органическому веществу, это приводит к появлению целого ряда их общих особенностей. Однако причины и механизмы образования камней изучены недостаточно. Можно предположить, что именно специфичность органической компоненты в значительной степени контролирует процесс формирования патогенных минералов.

Основными веществами, слагающими органическое вещество камня, являются белки, гликопротеины и мукополисахариды. При этом содержание белков достигает 58—73 % от массы всей органики. Целью данной работы является детальное исследование аминокислотного состава зубных и слюнных камней человека, выявление закономерностей распределения аминокислот в образцах.

Материал и методы исследования. В качестве материала для исследования была использована коллекция из 24 зубных и 11 слюнных камней, для сравнения были проанализированы 6 образцов ротовой жидко-

сти пациентов без заболеваний полости рта. Образцы ротовой жидкости собирали утром, натощак, до чистки зубов. Определение аминокислотного состава камней и ротовой жидкости проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на основе классического гидролиза по методу Мура и Штейна с последующим хроматографированием полученного гидролизата, предварительно прошедшего стадию дерииватизации. Количественный расчет проводили по методу "внутреннего стандарта".

Результаты и обсуждение. Исследование коллекции зубных, слюнных камней и ротовой жидкости позволило определить количественное содержание 15 аминокислот. Как видно из приведенных данных (табл. 1), качественный набор аминокислот во всех случаях одинаков.

Согласно данным табл. 2, среднее содержание аминокислот в группах пациентов с зубными и слюнными камнями существенных отличий не имеет, однако значительно выше, чем в ротовой жидкости, что может свидетельствовать о накоплении соединений белковой природы в процессе роста патогенного образования, причиной которого является химическое или адсорбционное взаимодействие аминокислот с минеральными компонентами камня.

Вместе с тем, соотношение аминокислот в каждой группе позволяет выделить некоторые межгрупповые

Таблица 1

Аминокислотный состав зубных и слюнных камней, ротовой жидкости, масс. %

Аминокислота	Зубные камни (n=24, t=1.96)	Слюнные камни (n=11, t=2.23)	Ротовая жидкость (n=6, t=2.57)
Аспарагиновая кислота	0.556±0.141	0.558±0.157	0.013±0.009
Глутаминовая кислота	0.893±0.208	1.167±0.376	0.023±0.012
Серин	0.862±0.296	0.602±0.167	0.016±0.008
Гистидин	0.282±0.093	0.340±0.194	0.010±0.004
Глицин	0.609±0.147	0.485±0.127	0.015±0.006
Треонин	0.360±0.108	0.281±0.070	0.009±0.006
Аргинин	0.276±0.058	0.564±0.243	0.011±0.008
Аланин	0.664±0.136	0.421±0.155	0.013±0.009
Тирозин	0.275±0.065	0.552±0.289	0.010±0.007
Метионин	0.100±0.041	0.126±0.115	0.002±0.001
Валин	0.413±0.089	0.437±0.119	0.012±0.007
Фенилаланин	0.439±0.084	0.600±0.162	0.005±0.002
Изолейцин	0.289±0.049	0.311±0.084	0.008±0.005
Лейцин	0.403±0.061	0.502±0.116	0.016±0.007
Лизин	0.531±0.088	0.574±0.149	0.020±0.011

Таблица 2

Суммарное содержание аминокислот, масс. %

Объект	Содержание аминокислот	Среднее содержание аминокислот
Зубные камни	2.64—13.08	6.47
Слюнные камни	4.64—12.31	7.54
Ротовая жидкость	0.08—0.40	0.18

различия. При использовании метода дискриминантного анализа (Statistica 6.0, StatSoft) на диаграмме (рис. 1) видно разделение всех трех групп. При этом принадлежность аминокислотного набора тому или иному типу можно с погрешностью 4,9 % описать соответствующими функциями классификации.

$$CK = 37.8 \times Leu - 0.96 \times Ala - 27.6 \times Thr + 13.7 \times Phe - 10.1 \times Met - 16.8 \times Arg + 30.8 \times Ile + 1.2 \times Ser - 4.1 \times His + 14.5 \times Lys - 14.1;$$

$$ЗК = 16.0 \times Leu + 38.7 \times Ala - 47.6 \times Thr + 21.5 \times Phe - 31.3 \times Met - 39.4 \times Arg + 55.1 \times Ile - 11.7 \times Ser + 7.8 \times His + 19.3 \times Lys - 14.9;$$

$$РЖ = 2.14 \times Leu - 0.49 \times Ala - 0.88 \times Thr - 0.11 \times Phe - 0.46 \times Met - 1.21 \times Arg + 1.4 \times Ile + 0.09 \times Ser + 0.12 \times His + 0.67 \times Lys - 1.94.$$

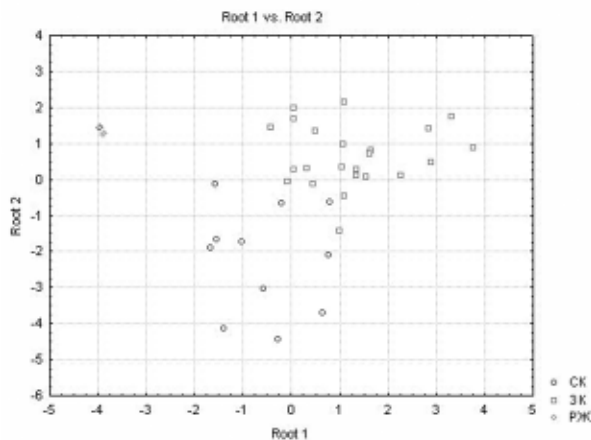


Рис. 1. Диаграмма разделения групп зубных (ЗК), слюнных (СК) камней, ротовой жидкости (РЖ)

Интересно отметить, что группы зубных и слюнных камней также неоднородны по своему составу. Так, результаты кластерного анализа аминокислотного состава слюнных камней показали наличие внутри группы трех кластеров (рис. 2), отличающихся между собой по содержанию глутаминовой кислоты и серина. Кластер № 1 (обр. 1, 4, 5 и 7) в среднем содержит 10,5 масс. % аминокислот и характеризуется преобладанием глутаминовой кислоты (3:1). Такое же соотношение аминокислот характерно и для кластера № 2 (обр. 2, 3 и 6), однако, среднее содержание здесь значительно ниже — 4,79 масс. %. При этом наблюдаются возрастные отличия: средний возраст пациентов кластера № 1 составляет 47 лет, кластера № 2 — 35 лет, это позволяет предположить, что в молодом возрасте в организме быстрее протекают процессы минерализации. Для кластера № 3 (обр. 8—11) среднее содержание аминокислот составляет 6,6 масс. %, в

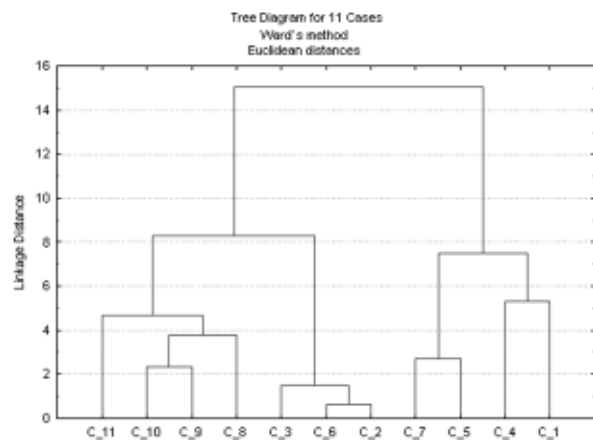


Рис. 2. Дерево объединения образцов слюнных камней

составе образцов преобладает серин (1:1,3), что может свидетельствовать о разных механизмах формирования соответствующих органо-минеральных агрегатов.

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет отметить некоторые закономерности содержания аминокислот в образцах, относящихся к разным классификационным группам:

- Каждая группа характеризуется индивидуальным набором аминокислот и с высокой степенью достоверности описывается соответствующими уравнениями. Однако следует отметить, что к классификационным параметрам не относится содержание в изучаемых группах глутаминовой кислоты и глицина.

- Сравнение ряда средних содержаний аминокислот в зубных и слюнных камнях:

ЗК: Глутаминовая к-та > серин > аланин > глицин > аспарагин > лизин > фенилаланин > валин > лейцин > треонин > изолейцин > гистидин > аргинин > тирозин > метионин

СК: Глутаминовая к-та > серин > фенилаланин > лизин > аргинин > аспарагин > тирозин > лейцин > глицин > валин > аланин > гистидин > изолейцин > треонин > метионин показало, что в обоих случаях преобладают глутаминовая кислота и серин. В составе зубных камней содержится больше глицина, с увеличением степени зрелости камня содержание в нем глицина уменьшается.

- Высокое содержание глутамина и лизина в камнях можно объяснить наличием в их составе дополнительных боковых аминогрупп, тогда как серин и тирозин, содержащие гидроксильные группы, — адсорбционным взаимодействием с гидроксилатапатитом, являющимся основным минеральным компонентом зубных и слюнных камней человека.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ ПРОЯВЛЕНИЯ “ПЕСЧАНОЕ”

А. А. Богдасаров¹, М. А. Богдасаров^{2,3}, А. В. Кривоносов¹

¹Белорусское географическое общество,

²Брестский государственный университет, Брест,

³Институт геохимии и геофизики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Отдельные находки ископаемых смол в Сибири были известны давно. Но лишь в последние десятилетия появилась возможность их систематического изучения [1—4]. Проявление ископаемых смол “Песчаное”, находится на Югорском полуострове в 25 км к юго-востоку от пгт. Амдерма*. В 1973 г. впервые описано Н. П. Юшкиным [1]. В 1989—1992 гг. А. В. Метлицким были отобраны новые пробы для изучения минералогических особенностей смол [4]. Проведенное в 1991—1992 гг. предварительное описание зерен показало необходимость дальнейших исследований [5], результаты которых приводятся ниже.

Морфологические разновидности зерен ископаемых смол отличаются значительным разнообразием. В смолоносной залежи р. Песчаной недалеко от пос. Амдерма на Югорском полуострове зерна ископаемых смол представлены как первичными образованиями с естественными поверхностями выделений, так и их обломками, ограниченными поверхностями неровного и раковистого излома. По данным подсчета 55 образцов ископаемых смол первичные формы выделений присущи 44 % зерен, в то время как вторичные образования характерны для 56 % изученных разновидностей. Наши наблюдения показывают преобладание (55 %) образцов размером от 8 до 16 мм по наибольшему измерению. Наиболее крупный образец имеет размер 40×28×25 мм и массу 5,53 г.

Цветовая гамма образцов ископаемых смол включает в себя лимонно-желтые, желтовато-белые, коричнево-серые и матово-белые, а также соломенно-желтые, желто-красные и темно-коричневые разновидности. Окисляясь, ископаемые смолы приобретают более интенсивную темно-бурую окраску. По степени прозрачности, которая, как известно, зависит от количества, размера и распределения пузырьков воздуха, зерна ископаемых смол найденных на р. Песчаной близ пос. Амдерма распределяются следующим образом: совершенно прозрачные составляют 79 %, полупрозрачные 11 %, непрозрачные 9 %. Среди них можно выделить все основные разновидности, известные в пределах Северо-Сибирской провинции [6]: прозрачный, дымчатый, бастард, костяной и пенистый.

Результаты изучения *тонких особенностей текстуры* смол с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа [2, 7] сводятся к следующему. Прозрачные разновидности ископаемых смол, характеризуется присутствием пустот размером от 0,00005 до 0,0025 мм, часто сливающихся друг с другом в группы. Форма пустот правильная, стенки пустот тонко бугристые. Иногда различаются иглоподоб-

ные включения длиной 0,0005 мм, природа которых не ясна. Полупрозрачные разновидности характеризуются наличием пустот размером от 0,0010 до 0,015 мм. Форма пустот различная. На зернах непрозрачных разновидностей четко видны раковистый излом и присутствие большого количества пустот самых различных размеров — от 0,0025 до 0,05 мм и форм — от правильных округлых до уплощенных, вероятно, деформированных в процессе пластического течения смолы. Обычно в одних и тех же зернах встречаются несколько из описанных выше разновидностей смол, а также переходные виды. Так, в прозрачных зернах встречаются облачные участки, представляющие собой скопления пузырьков. Их границы не четкие. Контакты непрозрачных разновидностей резкие, отчетливые.

Блеск северо-сибирских разновидностей ископаемых смол бывает жирным, восковым или матовым, реже стеклянным, в зависимости от характера поверхности, отражающей световые лучи. Иногда разные стороны одного куска смолы имеют неодинаковый блеск. Исследование люминесценции ископаемых смол Северной Сибири показало, что образцы, как правило, покрыты тонким слоем измененного вещества, отличающегося по своим люминесцентным свойствам от внутренней неизменной части зерна. Большая часть зерен в исходном состоянии имеет темно-желтое свечение. Свежий скол дает голубое свечение [6].

Твердость и хрупкость ископаемых смол, как известно, представляют собой характеристики, позволяющие определить принадлежность их к классам вязких или хрупких смол, а, следовательно, предсказать возможность обработки и использования в ювелирном деле [3]. Результаты определений микротвердости смол Северной Сибири оказались сопоставимы, пределы колебаний лежат в области от 20,8 до 29,1 кг/мм², а средние значения для различных зерен колеблются в еще более узких границах — от 23,5 до 26,5 кг/мм². Хрупкость исследуемых образцов ископаемых смол варьирует в очень широких пределах. Число хрупкости неизменных прозрачных и полупрозрачных разновидностей ископаемых смол Амдермы составляет 50—85 г, возрастая у непрозрачных до 75—120 г [7].

По характеру *излома* смолы Северной Сибири не обнаруживает заметных различий, однако, как и следовало ожидать, уменьшение прозрачности зерен способствует усложнению поверхности излома. В целом излом неровный, иногда раковистый, реже занозистый. Трещиноватость на поверхности зерен ископаемых смол зависит от степени окисления зерна. Линии вторичных трещин чаще всего ограничиваются прямоли-

нейными и волнообразными видами, создающими при пересечении сложный рисунок, напоминающий мозаику. Трещины полые или заполненные рыхлыми песчано-глинистыми примесями.

Ископаемые смолы, по нашим данным, в целом характеризуется весьма ощутимыми колебаниями *состава основных элементов*. Процентное содержание углерода по отдельным образцам для смол проявления “Песчаное” составляет 79,47—82,38 %, при среднем его содержании 80,60 %. Количество водорода колеблется от 10,10 до 11,77 %, в среднем составляя 10,98 %. Величина отношения углерода к водороду колеблется от 6,80 до 8,03, составляя в среднем 7,32. Сера присутствует не во всех изученных образцах, а значимые ее содержания могут достигать лишь 0,05 %. Содержание кислорода, имеющее большое значение для диагностики ископаемых смол, лежит в пределах 5,57—8,92 %, в среднем составляя 7,62 % [6]. Существенное значение для характеристики химического состава ископаемых смол имеет *содержание янтарной кислоты* — $C_4H_6O_4$. В продуктах сухой перегонки образцов ископаемых смол Амдермы янтарная кислота обнаружена не была.

Представляется интересным провести дальнейшее сравнение смол из различных регионов Северной Евразии, обладающих довольно схожим набором характеристик с привлечением методов инфракрасной спектроскопии, хромато-масс-спектроскопии, пиро-

лизной газовой хроматографии с целью установления принципиальных черт сходства и различия между ними, что поможет приблизиться к решению проблемы их генезиса.

Литература

1. Юшкин Н. П. Янтарь арктических областей. Сыктывкар: Изд-во Коми филиала АН СССР, 1973. 45 с.
2. Юшкин Н. П., Сергеева Н. Д. Текстурные особенности Югорского янтаря // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 3. С. 637—640.
3. Соколова Т. Н. Янтареподобные ископаемые смолы (на примере Хатангского района). Автореф. дисс. ... канд. геол.-минер. наук: 04.00.20. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 24 с.
4. Отчет о проведении тематических работ по оценке прогнозных ресурсов янтаря в арктическом районе Архангельской области в 1989—1992 гг.: Отчет о НИР / Архангельскгеология; Руководитель работы А. В. Метлицкий. Архангельск, 1992. 128 с.
5. Богдасаров А. А., Богдасаров М. А., Урьев И. И. Ископаемые смолы — продукт взаимодействия живого и минерального миров // Минералогия и жизнь. Сыктывкар, 1993. С. 94—95.
6. Кривонос А. В., Богдасарова Ю. В. Минералогия и химия ископаемых смол Сибири // Научно-методич. конф. молодых ученых БрГУ им. А. С. Пушкина: мат. докл. конф. Брест: БрГУ им. А. С. Пушкина, 2004. С. 45—47.
7. Богдасаров М. А. Ископаемые смолы Северной Евразии. Брест: БрГУ им. А. С. Пушкина, 2005. 180 с.

МИНЕРАЛОГИЯ И ХИМИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ СРЕДНЕАЗИАТСКОЙ СМОЛОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

М. А. Богдасаров^{1, 2}

¹ Брестский государственный университет, Брест,

² Институт геохимии и геофизики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Ископаемые смолы Средней Азии являются наименее изученными среди всех подобных находок известных на территории Евразии. До настоящего времени известно всего несколько работ, посвященных ископаемым янтареподобным смолам исследуемого региона. В разное время их изучали Б. Л. Афанасьев [1], Н. М. Великий [2, 3], Д. П. Ишниязов и М. А. Баскакова [4, 5]. Согласно М. А. Богдасарову [6, 7] в составе Среднеазиатской смолоносной провинции на сегодняшний день может быть выделена Арало-Тургайская субпровинция, большая часть проявлений которой располагается на западном побережье Аральского моря.

Условия залегания образцов ископаемых смол в материнских отложениях олигоценного возраста в Приарале в принципе схожи — смолы приурочены в основном к лигнитам, имеющим широкое площадное распространение по всему побережью. Вмещающими лигниты породами в большинстве случаев являются песчано-глинистые отложения. Часто материнские

залежи размываются морем, способствуя переотложению смол и накоплению их в современных пляжевых осадках.

Большой интерес представляют результаты исследований ископаемых смол проведенные М. А. Баскаковой и Д. П. Ишниязовым [5]. По их данным, впрочем, серьезно нуждающимся в уточнении, среди изученных разновидностей смол по *морфологическим особенностям* преобладают зерна правильной овальной формы, также встречаются плоские продолговатые пластинки с волнистыми краями, реже известны клиновидные образования. Размер зерен в основном 2х3 мм, в отдельных случаях достигая 6х7 мм.

По важнейшей *оптической характеристике* — цвету можно выделить две разновидности — лимонно-желтую и оранжево-желтую, причем густота окраски смол зависит от степени их окисления. В тонких пластинках цвет смол бледно-желтый до бесцветного. Поверхность зерен часто присыпана черным углистым

веществом. Реже встречаются зерна покрытые буровато-серой глинистой корочкой. Блеск смолистый до стеклянного. Люминесценция отсутствует. Смолы оптически изотропны. Показатель преломления колеблется в больших пределах. Более чистые разности пластинок (по-видимому, с внутренней стороны зерен) имеют средний показатель преломления 1,527. У окисленных же разностей (оранжево-желтых) он колеблется в пределах 1,534—1,546.

Внутреннее строение большинства окатанных зерен характеризуется плотной, массивной текстурой, значительно реже встречаются образцы, сохранившие натечно-скорлуповатую форму выделений, иногда характеризующуюся радиальной лучистостью. По данным рентгеноструктурного анализа ископаемые смолы, как этого и следовало ожидать, рентгеноаморфны, однако в отдельных случаях на рентгенограммах наблюдается размытый пик в области 20,00—21,52° с межплоскостным расстоянием $d = 4,12 \text{ \AA}$.

Изучение *механических свойств* ископаемых смол Приаралья дает существенно больше информации об их систематической принадлежности. Микротвердость ископаемых смол колеблется в пределах 28,5—34,0 кг/мм². Излом большинства разностей неровный, раковистый. Число хрупкости равно 50 г. У некоторых разностей небольшие сколы отмечаются уже при нагрузке в 30—40 г.

По *растворимости в органических растворителях* смолы очень своеобразны. И лимонно-желтые, и оранжево-желтые разновидности ископаемых смол плохо растворяются как в спирту (соответственно 3,1 и 4,1 %), так и в эфире (3,6 и 3,1 %), и еще хуже в бензоле (1,5 и 1,6 %).

Определенное затруднение в интерпретации полученных М. А. Баскаковой и Д. П. Ишниязовым [5] результатов вызывают приводимые ими данные по *элементному химическому составу* ископаемых смол Приаралья. Согласно проведенным исследованиям содержание основных компонентов — углерода и водорода составляет для неизменных лимонно-желтых разновидностей смол, соответственно, 76,91 и 9,89 %, а для окисленных оранжево-желтых — 77,67 и 10,48 %.

Гораздо более серьезные различия наблюдаются по содержанию азота и кислорода. Согласно приведенным данным содержание азота составляет для лимонно-желтых разновидностей смол 14,11 %, а для оранжево-желтых 5,94 %, при этом содержание кислорода не указано вовсе. По всей видимости, данные по азоту, представляют собой вычисленную по разности сумму содержания в образцах азота и кислорода. При этом для оранжево-желтых разновидностей смол, как указывалось выше, сильно окисленных, характерны более низкие значения содержания этих элементов, что является несомненным противоречием, требующим проведения дополнительных исследований. Интересно также полное отсутствие в образцах серы, довольно часто отмечаемой в ископаемых смолах.

На сегодняшний день практически общепринятым является мнение о невозможности диагностировать

видовую принадлежность ископаемых смол только на основании различий в их химическом составе, поэтому приведенные данные, нуждаясь в уточнении, позволяют с большой долей уверенности относить их к группе хрупких смол, важнейшими представителями которой являются геданит и ретиниты.

По современным представлениям образование хрупких смол происходило преимущественно в условиях восстановительной среды, существовавшей в пределах заболоченных участков смолоносных лесов. По данным палеогеографических реконструкций проведенных Н. М. Великим [3] для рассматриваемой территории, в олигоценовое время здесь были распространены леса так называемого тургайского типа характеризующиеся преобладанием растительности сосново-таксодиево-широколиственного состава с участием субтропических и прибрежных форм. Подобный состав лесов свойствен влажным, часто заболоченным площадям, а широкое развитие сосновых и таксодиевых, особенно болотных кипарисов, считается руководящим признаком смолоносности этих лесов. Вполне естественно, что какая-то часть деревьев после гибели захоронялась в болотах и тем самым попадала в восстановительную обстановку. Свидетельством тому служит также почти полное отсутствие окисленной корки на геданите — образцы покрыты обычно очень тонкой светло-серой пылеватой оболочкой, которая ничем не напоминает окисленную корку сукцинита. Это же обстоятельство касается и ретинитов, превращения которых также протекали в условиях восстановительной среды. Для детализации условий протекания этих процессов и точной диагностики ископаемых смол Приаралья необходимо провести дополнительные исследования их физико-химических свойств, которые позволят не только установить их видовой состав, но и определить направления возможного использования этих уникальных природных образований.

Литература

1. *Афанасьев Б. Л.* Янтарь в Казахстане // Разведка недр. 1938. № 7. С. 17—19.
2. *Великий Н. М.* Перспективы выявления россыпей янтара в Северо-Западном Приаралье // Вестник АН КазССР. 1974. № 11. С. 64—65.
3. *Великий Н. М.* Находки янтара на северо-западном побережье Аральского моря // Доклады АН СССР. 1975. Т. 221. № 5. С. 1163—1167.
4. *Ишниязов Д. П., Баскакова М. А.* О находке янтара на западном побережье Аральского моря // Узбекский геологический журнал. 1980. № 4. С. 86—87.
5. *Баскакова М. А., Ишниязов Д. П.* Приаральский янтарь // Записки Узбекского отделения Всесоюзного минералогического общества. 1983. № 36. С. 76—77.
6. *Богдасаров, М. А.* Ископаемые смолы в мезозойских отложениях Северной Евразии // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. 2006. № 3 (27). С. 91—99.
7. *Богдасаров, М. А.* Ископаемые смолы в кайнозойских отложениях Северной Евразии // Літасфера. 2006. № 2 (25). С. 87—92.

БИОГЕННАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЗМОВ ПРИГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СООБЩЕСТВ ТРИАСА МАНГЫШЛАКА, ПРИКАСПИЯ, ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Т. Ф. Букина, З. А. Яночкина

Отделение геологии НИИ ЕН СГУ, Саратов, Россия

В осадочных отложениях со слабой палеонтологической охарактеризованностью изучение следов жизнедеятельности беспозвоночных организмов и их остатков даже проблематичного происхождения имеют большое значение, как элемент экосистемного анализа. По этим остаткам при отсутствии другой фауны можно судить о составе и характере биоты бассейна, о благоприятных или неблагоприятных условиях обитания видов, а также о фациальной обстановке седиментации. Так в разрезах Южного и Горного Мангышлака нами прослежен крупный событийный интервал, связанный с наложением гидротермальных процессов, синхронных осадконакоплению. Он соответствует палеонтологически обоснованному среднему триасу, является отголоском вулканической деятельности в расположенной южнее зоне альпийско-гималайской складчатости. В этом событийном интервале наблюдается стадийность гидротермально-метасоматических изменений исходных осадков [1, 2]. Впервые об этом явлении мы опубликовали свои данные вместе с группой В. В. Липатовой и др. в 1984 году в журнале “Советская геология” [3]. И в том же году были впервые представлены результаты исследования “шиповатых” илоядных организмов неясной систематической принадлежности, встреченных в нижнетриасовых отложениях Мангышлака и Устюрта [4]. Песчаники, содержащие большое количество макроформ, размером более 5 мм ошибочно именовались известняковыми конгломератами. Но здесь же мы всегда находили и микроформы, размером от 0.25 мм. Совместное нахождение шиповатых органических остатков и ходов илоедов позволило установить, что они принадлежат остаткам и следам жизнедеятельности одних и тех же беспозвоночных животных. С помощью фотографических материалов доказано, что микроформы являются следами рождения макроформ [4]. При дальнейших исследованиях было замечено их непосредственное сходство с голотуриями [5] и высказано предположение о принадлежности найденных, например, в нижнетриасовых отложениях Западной Сибири органических остатков илоедов к одному из видов голотурий, по форме и размерам склероций близких виду *Mirotrochites elegans*. Этот факт позволяет предполагать, что и все другие, найденные нами формы на территории Устюрта, Мангышлака и в изобилии встречающиеся в оленекских отложениях Прикаспийской впадины являются ядрами и остатками настоящих голотурий. Сходство с современными голотуриями у таких остатков чрезвычайно велико, а их находки в туфогенно-осадочных с ходами илоедов и вулканогенных отложениях, претерпевших синседиментационную гидротермальную проработку, симптоматично,

особенно в таких регионах, как Западная Сибирь, Мангышлак, Восточное Предкавказье. В современных океанах голотурии являются типичными пригидротермальными организмами, ассоциирующими с вестиментиферами и погонофорами, как это подчеркивается при описании донной фауны гидротермали [6]. Один из современных видов голотурий — трепанги питаются круглые сутки, пропуская через кишечник ил и песок, усваивая органическое вещество кокколитофорид и других водорослей, микропланктона, мелких бентосных организмов. За год трепанг может пропускать через свой кишечник полцентнера разнообразного грунта. Мальки трепангов питаются нежными водорослями, поэтому находки кокколитофорид в содержимом начинающих развиваться личинок вполне объяснимы. По данным многих исследователей голотурии, обладая большой устойчивостью к изменению среды, занимают существенные ареалы пригидротермальных сообществ.

Опираясь на тот факт, что голотурии наиболее охотно заселяют окрестности гидротерм, можно предположить, что в оленекский век на территории всех упомянутых регионов в предсреднетриасовое время с весьма активным проявлением гидротермальной деятельности, в осадки уже просачивались растворы с повышенными концентрациями металлов, которые препятствовали расселению других организмов, кроме голотурий, остракод и мелких двустворчатых моллюсков. Все оленекские осадки оказались биотурбированными голотуриями. Ходы илоедов и ядра содержат остатки кокколитофорид с прижизненным расположением кокколитов в коккосферах. У остатков хорошей сохранности определяются склероции, то есть одновременно голотурии организуют несколько форм биогенного кальцита. В случае наличия скелетных элементов, а они далеко не всегда формируют скелет, склероции у форм, зафиксированных на территории Мангышлака и Устюрта оказались сложенными призматическисферическим кальцитом в виде грубых игл, склероции у *Mirotrochites elegans* в Западной Сибири в скважинах Тюменская ОП-1 и Ярская ЗР [5] очень тонкие и ажурные, но также сложены биогенным кальцитом, а в содержимом тех и других электронно-микроскопическими исследованиями определяются реликты кокколитофорид со следами “переваривания” исходного ила [4]. Таким образом, в относительно крупных остатках наблюдается минерализация двух видов биогенного кальцита скелета. В содержимом и в “ходах” продолжается изменение другого вида биогенного кальцита — полупереваренных остатков кокколитофорид. Четвертое направление биогенной минерализации связано с личинками голотурий (аурикулярной) — “следов

рождения” по О. В. Вялову [7]. Они всегда сопутствуют находкам ядер и “ходов” илоедов в пределах всех вышеназванных территорий. В связи с различной систематической принадлежностью встречаемые формы аурикулярий имеют некоторые морфологические отличия, однако во всех случаях сложены монокристаллическим кальцитом, имеющим разнонаправленные, а иногда несколько деформированные шипы. Поэтому в начальной стадии их изучения мы их назвали шиповатыми микро- и макроостатками, подобными голотуриям, то-есть *Holothuriaefomis*, по предложению известного палеонтолога Г. И. Кармишиной, усмотревшей в них черты простейших иглокожих. Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение форм кристаллизации скелетных элементов организмов при гидротермальных сообществах, на поиски видов, соседствующих с голотуриями вестиментифер, погонофор, других представителей биоса, хорошо адаптированных к условиям стрессовых экосистем.

Литература

1. Яночкина З. А., Букина Т. Ф. Гидротермально-метасоматические изменения триасовых отложений Южного и Горного Мангышлака (как информативные показатели событийной стратиграфии). Результаты исследований НИИ Геологии и Геологического факультета СГУ // Тр. НИИ геологии Саратов. ун-та. Новая серия. Саратов, 2001. Т. VII. С. 57—68.
2. Яночкина З. А., Букина Т. Ф., Ахлестина Е. Ф. и др. Использование результатов комплексного изучения вещественного состава отложений позднего фанерозоя Поволжья и Прикаспия для стратификации и корреляции разрезов // Вопросы стратиграфии фанерозоя Поволжья и Прикаспия. Сборник научных трудов / Под ред А. В. Иванова, В. А. Мусатова. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2004. С. 21—35.
3. Литатова В. В., Жидовинов С. Н., Старожилова Н. Н. и др. Информативность методов и критерии расчленения триасовых отложений Мангышлака // Сов. геология. 1984 № 9. С. 43—53.
4. Яночкина З. А., Букина Т. Ф. Об остатках шиповатых микроорганизмов и следах их жизнедеятельности в триасовых отложениях Мангышлака и Устюрта // Стратиграфия и палеонтология триасовых отложений Мангышлака и Устюрта. М.: ВНИГНИ, 1984. С. 123—127.
5. Букина Т. Ф. О находках голотуриеподобных организмов и следах их жизнедеятельности в триасовых отложениях Западной Сибири // Триас Западной Сибири (материалы к стратиграфическому совещанию по мезозою Западной Сибири). Сб. научн. тр. Новосибирск: СНИИГиМС, 2001. С. 172—175.
6. Галкин С. В. Донная фауна гидротермалы бассейна Манус // Океанология, 1990. Т. 30, вып. 5. С. 842—848.
7. Вялов О. В. Следы жизнедеятельности организмов и их палеонтологическое значение. Киев: Наукова думка, 1966. 220 с.

МУЛЬТИЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В БИОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

С. Л. Вотяков¹, Д. В. Киселева¹, А. Ю. Розанов², Н. В. Чередниченко¹, Г. Т. Ушатинская²

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург,

²Палеонтологический институт РАН, Москва, Россия

Большое число публикаций посвящено исследованиям микроструктуры, состава и свойств биоминеральных образований. Тем не менее и сегодня актуальными остаются задачи разработки новых материаловедческих методик их исследования и обоснования новых схем их типизации, в частности, на основе данных по вхождению ионов микропримесей в минеральную составляющую. Известна способность биоминералов накапливать и сохранять примесные микроэлементы, воздействию которых подвергается организм, что позволяет предполагать перспективность использования микропримесного состава в качестве геоэкоиндикатора.

В настоящей работе выполнена обработка методик пробоподготовки и проведения мультиэлементного микроанализа биоминеральных объектов (конодонтов, ископаемых разновозрастных строматолитовых построек, современных цианобактериальных матов, твердых минеральных компонент зубных тканей) методом

ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000; приложение результатов к геоэкологическим, палеогеодинамическим, палеоклиматическим построениям. Аналитические работы проведены в комплексе чистых помещений Института геологии и геохимии УрО РАН. В работе рассмотрены схемы удаления органической составляющей на стадии химической пробоподготовки и учета влияния органической матрицы пробы при анализе на масс-спектрометре ELAN 9000; обоснована оптимальная схема проведения измерений на приборе; рассмотрены вопросы межлабораторного контроля качества анализа; проанализированы перспективы использования метода стандартных добавок и изотопного разбавления, а также использование внутрिलाбораторных стандартных образцов для мультиэлементного анализа биоминералов и экогеохимических проб.

Исследованы особенности микроэлементного состава минеральной компоненты ископаемых разно-

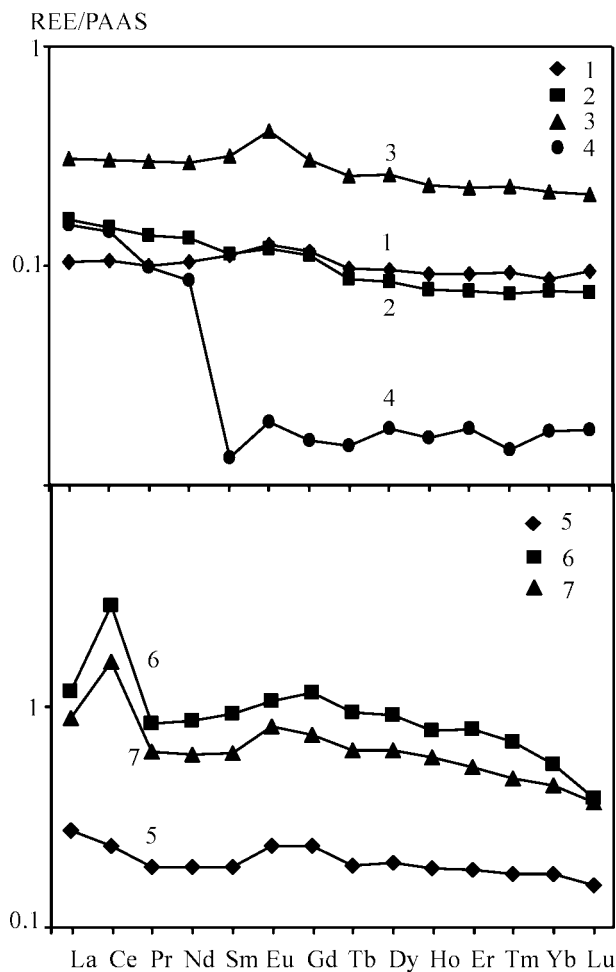


Рис. 1. PAAS — нормализованные распределения РЗЭ в цианобактериальных матах (1—4 — Кояшское, Сиваш, Дабас-Аур, Узон) и ископаемых строматолитовых постройках (5—7 — различные зоны образца Австралия)

возрастных строматолитов (Карелия, возраст 2 млрд лет; Монголия I и II, верхний венд и нижний кембрий; Австралия, нижний кембрий; Краснодарский край, неоген) и серия современных цианобактериальных матов из коллекции А. Ю. Розанова и Г. Т. Ушатинской (ПИН РАН): термофильные сообщества гидротерм (оз. Узон, Камчатка); галофильные сообщества соленых лагун (оз. Сиваш и Кояшское, Крым); алкалофильные сообщества содовых озер (оз. Дабас-

Аур, Бурятия). Предложена методика определения микроэлементного состава ультрамалых навесок этих биоминералов, выделены три различных литолого-геохимических типа, условно обозначенные как “камчатский”, “крымский” и “бурятский”; предпринята попытка классифицировать разновозрастные строматолитовые образцы в рамках формальной модельной схемы, основанной на ряде численных показателей — литолого-геохимических индикаторов; показано, что в пределах одной пробы биогерма показатели, фиксирующие особенности источников сноса, палеогеодинамическую обстановку, присутствие эксгалиационных компонентов, палеосоленость и окислительно-восстановительную обстановку весьма значимо варьируют, по-видимому, вследствие влияния на геохимические особенности проб тектоно-магматических процессов, протекавших вокруг построек в соответствующие периоды их эволюции.

Исследованы особенности микроэлементного состава минеральной компоненты особенности микроэлементного состава конодонтов — палеозойской группы морских организмов, относящейся, по-видимому, к примитивным хордовым. Объекты исследования — конодонты ассельского и кунгурского ярусов пермского периода, различающиеся морфологическими особенностями строения, из коллекции В. В. Черных. Предложена методика анализа ультрамалых навесок конодонтов (до десятка штук); для конодонтов ассельского и кунгурского яруса зафиксированы значимые различия их микроэлементного состава: в первую очередь элементов, характеризующих состав окружающей воды — ее соленость.

Исследованы особенности микроэлементного состава биоминеральной компоненты зубной эмали. Объекты исследования — зубы современного человека с нормальной и дефектной структурой минеральной компоненты, характеризующиеся различной степенью патологических изменений — склерозирования и абразии из коллекции Ю. В. Мандра. Разработана оригинальная многостадийная схема растворения твердых тканей зуба, позволяющая проводить исследования особенностей их послойного микроэлементного состава; для эмали зубов с нормальной и дефектной (склерозированной) структурой минеральной ком-

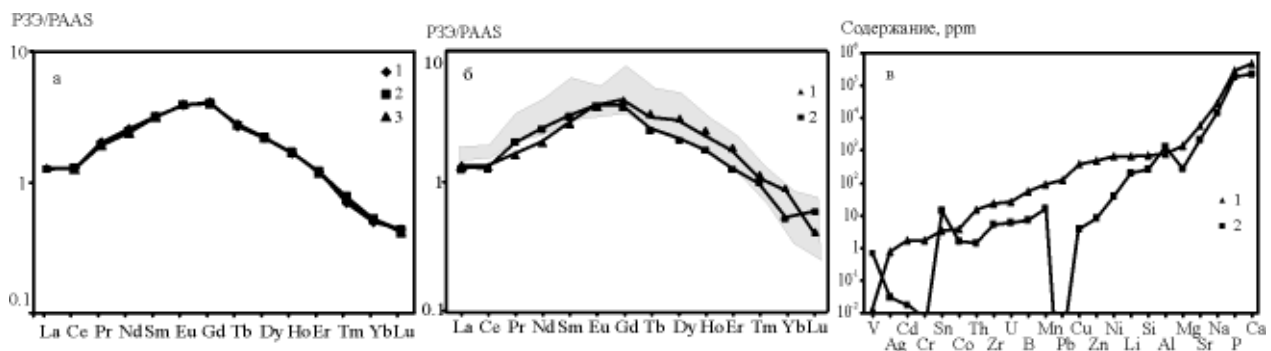


Рис. 2. Распределение РЗЭ (а, б) и содержание микроэлементов (в) в конодонтах. А — контрольная группа ассельского яруса (навески в 0.2 мг, 10 шт (1); 1.1 мг, 25 шт (2) и 2.2 мг, 35 шт (3); б, в — конодонты кунгурского (1) и ассельского (2) яруса. Нормировка содержаний РЗЭ на постархейские австралийские сланцы. Серая область — распределение РЗЭ в конодонтах силурийского и пермского периодов согласно [1]

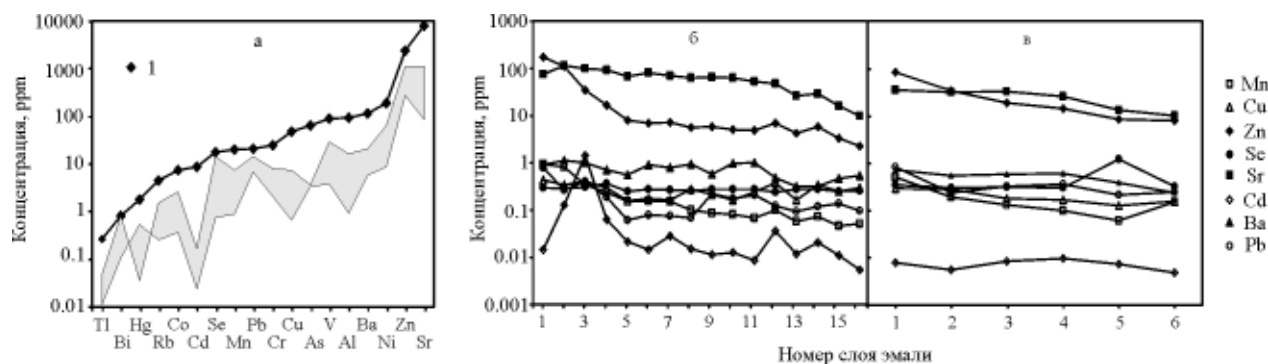


Рис. 3. Содержание примесных микроэлементов (а) и их распределение (б, в) по слоям эмали зуба с нормальной (б) и дефектной (в) минерализацией.

1 — зуб с нормальной минерализацией; серая область соответствует содержанию микроэлементов в зубах с дефектной минерализацией. Нумерация слоев эмали от внешней части к дентин-эмалевой границе

пONENTы зафиксированы значимые различия их микроэлементного состава: в первую очередь элементов, характеризующих состав окружающей среды; выделены группы элементов примесей, которые по-разному концентрируются в объеме эмали; особенности вхождения элементов зависят от степени дефектности зубной ткани.

Разработанные методики пробоподготовки и проведения микроанализа могут быть использованы при исследованиях микропримесного состава ископаемых карбонатных и фосфатных биоминералов (костей, зубов, в частности, ламноидных акул и др.); расширение

круга исследуемых биоминералов, в том числе модельных образований, а также расширение методов исследования — актуальная задача последующих работ.

Работа выполнена в рамках программы № 18 фундаментальных исследований Президиума РАН “Происхождение и эволюция биосферы” и при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-05-00097).

Литература

1. Trotter J. A., Eggins S. M. Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS // Chem. Geol. 2006. V. 233. P. 196—216.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ В АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКОЙ БЛЯШКЕ

А. С. Галявич^{2,3}, В. Г. Изотов¹, Г. В. Мамин¹, С. Б. Орлинский¹, А. А. Родионов¹, М. Х. Салахов¹, Н. И. Силкин¹, Л. М. Ситдикова¹, Р. Н. Хайруллин³, Ю. А. Челышев^{1,2}

¹ Казанский государственный университет,

Федеральный центр коллективного пользования физико-химических измерений,

² Казанский государственный медицинский университет,

³ Межрегиональный клинично-диагностический центр РТ, Казань, Россия

Для определения роли биоминералов в патологии сердечно-сосудистой системы как эффективный метод исследования может использоваться метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Так, этим методом в работе [1] обстоятельно изучены патогенные минеральные образования на клапанах сердца человека. Очевидно, что метод ЭПР для эффективного и корректного использования должен применяться одновременно с другими методами, дающими информацию о морфологии исследуемых образцов и их химическом составе.

Настоящая работа посвящена изучению минерализации тканевого матрикса в области атеросклеротической бляшки методом ЭПР.

Экспериментальное оборудование и образцы

Структура адлюминальной поверхности внутренней оболочки аорты изучена методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Philips XL30ESEM, микрозондовый анализ осуществлялся на спектрометре EDAX. ЭПР измерения проводили на

спектрометрах ESP300 (X-диапазон) и Elexsys-680 (W-диапазон) (Bruker) при комнатной температуре.

Образцы для электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного микроанализа и ЭПР получали из аорты человека больного атеросклерозом. Материал фиксировали в 10 % нейтральном формалине. Образцы были разделены на две группы: область атеросклеротической бляшки и соседняя область без видимых патологических проявлений.

Экспериментальные результаты

Структура поверхности в области атеросклеротической бляшки и в области без видимых патологических изменений приведена на рис. 1.

Микрозондовый анализ двух областей показал их существенное различие в элементном составе (рис. 2), минеральная часть атеросклеротической области содержит значительное количество гидроксилатагита $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x][(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y]$, одного из важнейших биоминералов [2, 3].

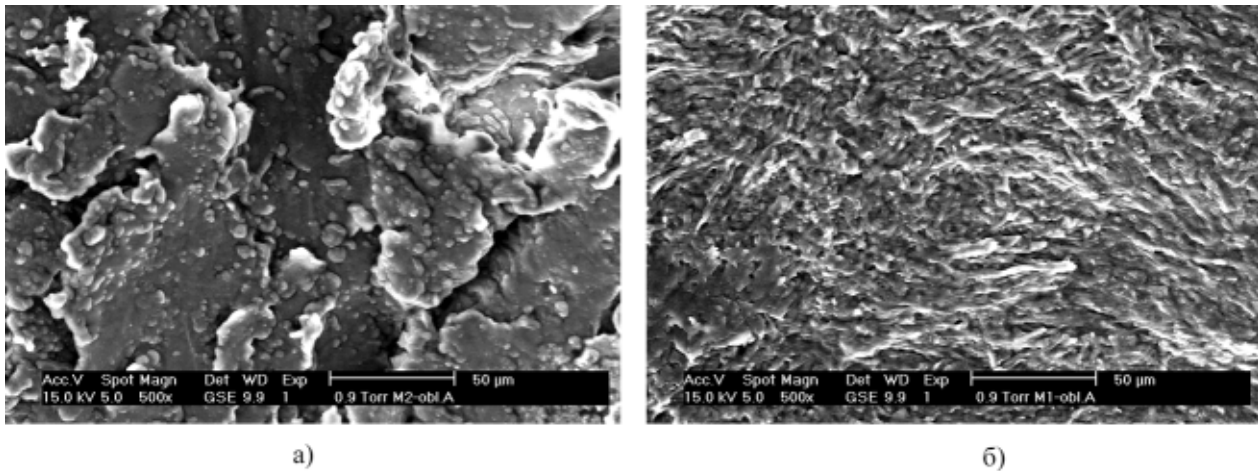


Рис. 1. Рельеф адлюминальной поверхности внутренней оболочки аорты человека: а) область атеросклеротической бляшки; б) соседняя область без видимых патологических проявлений

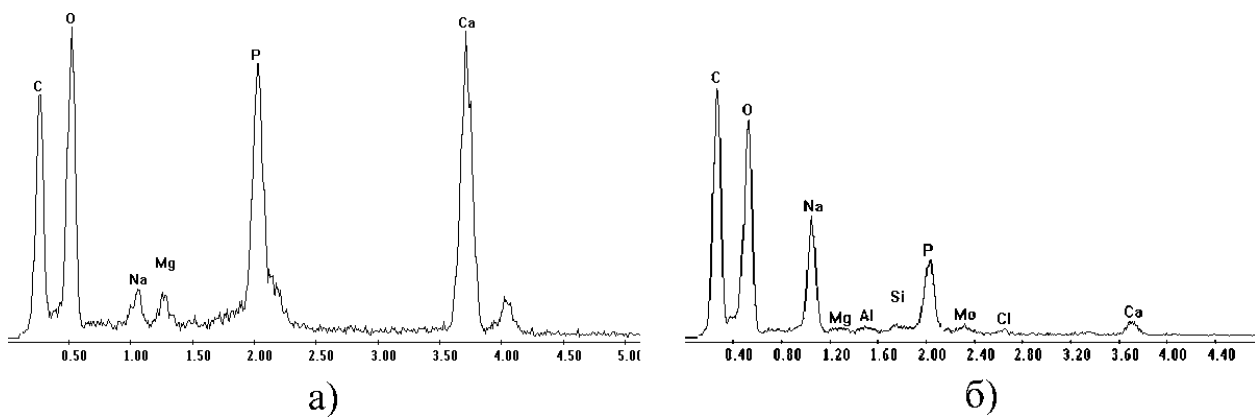


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального состава внутренней оболочки аорты человека: а) область атеросклеротической бляшки; б) соседняя область без видимых патологических проявлений

При измерении спектров ЭПР в X-диапазоне в обоих образцах наблюдалась слабоинтенсивная линия от имеющихся в образцах свободных радикалов в районе $g=2$ (рис. 3). При измерении в W-диапазоне в спектре образца из области без видимых патологических изменений был обнаружен спектр ЭПР ионов Mn^{2+} (рис. 4).

Для увеличения количества парамагнитных центров образцы облучались рентгеновскими лучами в течении одного часа. Образцы из области без видимых патологических проявлений не показали замет-

ного увеличения парамагнитных центров. Интенсивность спектра ЭПР образца из области атеросклеротической бляшки резко увеличилась (рис. 3). Спектры ЭПР этого образца были исследованы также с использованием методики детектирования спинового эха в W-диапазоне (рис. 5). Такой спектр ЭПР имеет лучшее разрешение, чем спектр в X-диапазоне. Его анализ показывает, что он обусловлен двумя типами парамагнитных центров. Первый тип центра имеет g -факторы $g_1=2.0037$, $g_2=2.002$ и $g_3=1.997$ и соответствует орто $(CO_2)^-$ -радикалу в гидроксила-

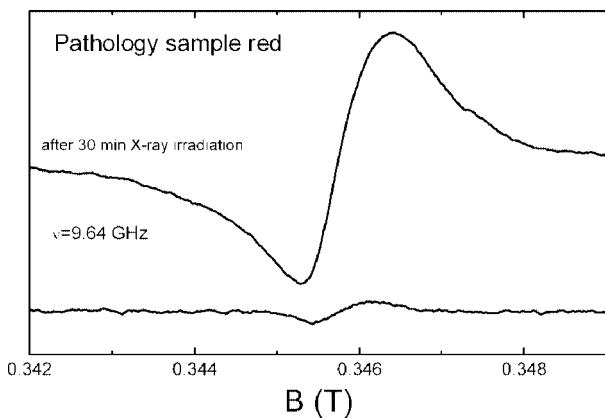


Рис. 3. Влияние рентгеновского излучения на спектры ЭПР образцов аорты человека в области атеросклеротической бляшки

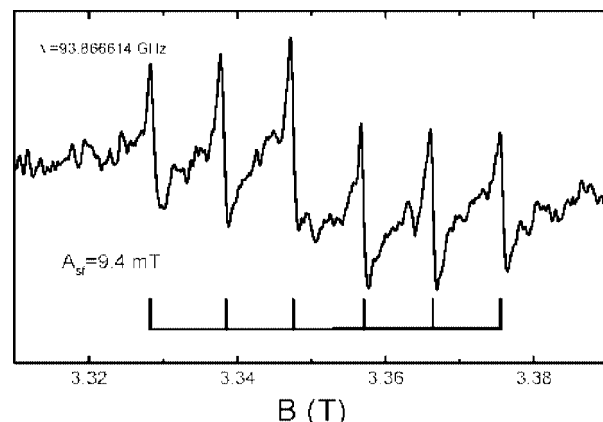


Рис. 4. Спектр ЭПР образцов аорты человека в области без видимых патологических проявлений

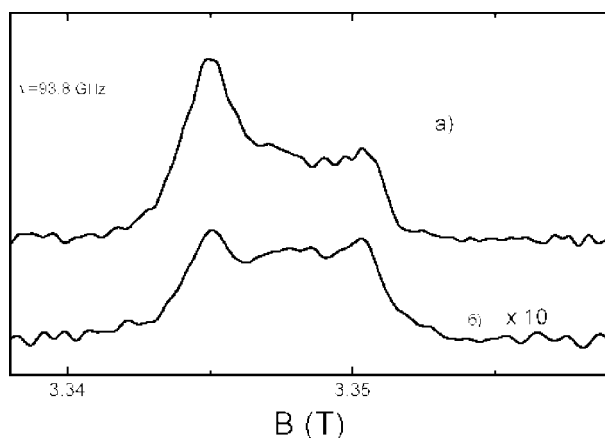


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов аорты человека, полученные методом электронного спинового эха: а) область атеросклеротической бляшки; б) соседняя область без видимых патологических проявлений

патите [4]. Времена релаксации центров этого типа $T_2=400$ нс и $T_1=20$ мкс. g -Фактор второго типа центров $g=2.0007$, что соответствует iso $(CO_2)^-$ -радикалу [4], его времена релаксации длиннее: $T_2=650$ нс и $T_1=31$ мкс. На рис. 5 видно, что соотношение между концентрацией этих двух типов центров изменяется при переходе от образца с патологией к образцу из области без видимых патологических проявлений.

Заключение

1. В ткани атеросклеротической бляшки в условиях рентгеновского облучения обнаружено значительное количество свободных радикалов. Их спектроскопические характеристики соответствуют характеристикам двух различных типов $(CO_2)^-$ -радикалов в гидроксилатапатах. Присутствие гидроксилатапата под-

тверждается и результатами рентгенофлуоресцентного анализа минерального состава тканевого матрикса атеросклеротической бляшки.

2. Данные о содержании $(CO_2)^-$ в атеросклеротической бляшке имеют важное значение для уточнения стадии выраженности развития атеросклеротического процесса.

3. В контрольных образцах вне видимой атеросклеротической бляшки обнаружено присутствие ионов Mn^{2+} , в то время как в пределах бляшки характерный спектр ЭПР ионов Mn^{2+} отсутствовал. Не исключено, что этот факт свидетельствует о снижении уровня Mn -содержащих биомолекул (например, Mn -супероксиддисмутазы) в поврежденной ткани, которое может быть связано с развитием атеросклеротического процесса.

Работа выполнена при поддержке гранта КГУ ДЗН 07-4.

Литература

1. Гилинская Л. Г., Окунева Г. Н., Власов Ю. А. Исследование минеральных патогенных образований на сердечных клапанах человека. II. ЭПР спектроскопия // Журнал структурной химии, 2003. Т. 44, № 5, С. 882—889.
2. Rattazzi M., Bennett B. J., Bea F. et al. Calcification of advanced atherosclerotic lesions in the innominate arteries of ApoE-deficient mice // Arteriosclerosis, Thrombosis and Vascular Biology, 2005, 25(7), P. 1420—1425.
3. Nadra I., Voccaccini A. R., Philippidis P. et al. Effect of particle size on hydroxyapatite crystal-induced tumor necrosis factor alpha secretion by macrophages // Atherosclerosis, 2007, Mar 8.
4. Ikea M. New application of Electron Spin Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy // Osaka Univ. World Scientific, 1993.

ОБРАЗОВАНИЕ ДОЛОМИТА В ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНОМ МАТЕ

Л. М. Герасименко¹, Л. В. Зайцева¹, В. К. Орлеанский¹, Г. Т. Ушатинская²

¹Институт микробиологии РАН,

²Палеонтологический институт РАН, Москва, Россия

В современной литературе существуют различные взгляды на природу карбонатных осадков докембрия, в том числе и на процессы формирования доломитовых строматолитов [1]. В течение геологической истории установлена отчетливая эволюция доломитообразования. Архей и протерозой были временем образования преимущественно доломитов ($CaMg[CO_3]_2$), а в фанерозое происходило последовательное сокращение накопления доломитов и, соответственно, увеличение доли известняков. Точное совпадение временного распределения цианобактерий и развития доломитов, так же как и фаціальная сопряженность, позволяют предполагать важную роль цианобактерий в развитии последних [2]. Доломитовые осадки и породы могут формироваться в водоемах разной минерализации. В настоящее время большинство доломитов

образуются в водоемах с повышенной соленостью, где развиваются цианобактериальные сообщества.

В ранее проведенных нами исследованиях было показано, что цианобактерии могут влиять на образование различных Ca - Mg -карбонатов, минералогия которых зависит от условий культивирования. Задачей настоящей работы явилось изучение трансформации Ca - Mg -карбонатов в лабораторной модели цианобактериального мата в различных условиях с целью понимания процесса доломитового строматолитообразования.

Для лабораторного моделирования приготовление Ca - Mg -карбонатного осадка проводилось по методике Охде и Китано [3], которая позволяет получать карбонаты из растворов с широким спектром концентраций Ca - Mg . Мы использовали следующее соотноше-

ние компонентов: 2,14М $MgCl_2$ — 0,05М $CaCl_2$ — 0,6М $NaCl$ — 0,18М $NaHCO_3$, при котором образуются Са-Мг-карбонаты с высоким содержанием Мг.

Так как в мате, как известно, существуют три зоны: фотосинтеза, аэробной и анаэробной деструкции, для лучшего понимания, в каких слоях мата происходят те или иные преобразования минералов, опыты проводили в следующих вариантах: 1 — в аэробных условиях на свету, 2 — в аэробных условиях в темноте, 3 — в микроаэрофильных условиях в темноте. Контролем служил минеральный осадок без цианобактерий.

1. *Изменение минеральной фазы в аэробных условиях на свету.* Из полученных микроскопических данных ясно, что уже через две недели в аэробных условиях на свету состав минералов меняется: кроме глобул бмкм появляются более крупные глобулы, мелкие и крупные игольчатые кристаллы. Линк-анализатор показывает, что все они относятся к Са-Мг-карбонатам. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что через 2 недели на свету происходит изменение исходного карбонатного осадка. Появляется новая Са-Мг-карбонатная фаза: $d_{104} = 2,940—2,950$ (высокомгнезиальный кальцит с содержанием $MgCO_3$ около 30 %). Преобразования карбонатов, полученные за 2 недели, происходят под влиянием цианобактерий и аэробных деструкторов, так как за 2 недели в нижних слоях мата еще не успела сформироваться зона анаэробной деструкции. В контрольном же варианте без микроорганизмов изменения осадка проявляются в появлении фазы гидратированного гидромагнезита — дипингита ($Mg_4(CO_3)(OH) 5H_2O$, межплоскостные расстояния — 10,6; 5,86; 6,34) и арагонита.

Еще большие преобразования карбонатного осадка происходят через 9 месяцев. В аэробных условиях на свету за 9 месяцев по сравнению с контролем, где преобразование исходного осадка идет в сторону образования магнезита (полоса 740 см^{-1} в ИК-спектре), в опыте появляется новая фаза кальцита (701 см^{-1}) и происходит упорядочение минеральной фазы Са-Мг-карбонатов с образованием доменов доломита (730 см^{-1}).

2. *Изменение минеральной фазы в мате в аэробных условиях в темноте.* В темноте через две недели происходит минерализация разлагающейся биомассы цианобактерий и заметная цементация мата карбонатом в основном кальциевого состава. Большое количество мелких игольчатых кристаллов, вероятно, может иметь как биогенное, так и абиогенное происхождение. Данные минералогического анализа показывают, что изменения, произошедшие за 2 недели в темноте, отличаются от светового опыта незначительно, поэтому в данном случае говорить о влиянии фотосинтезирующей или бактериальной составляющей нельзя. Преобразование карбонатного осадка в аэробных условиях в темноте (в условиях аэробной деструкции мата) имеет свои особенности. В этих услови-

ях исходный осадок сохраняется больше, чем в предыдущих опытах. В условиях аэробной деструкции выделяется CO_2 , образуются органические кислоты, что снова сдвигает карбонатное равновесие. Са-Мг-карбонаты исходного осадка изменяются мало, вероятнее всего, из-за образующейся в большом количестве слизи, которая обволакивает осадок и защищает его от преобразования. Вновь образованная фаза представлена магнезиальным кальцитом, содержащим 30 % $MgCO_3$. Изменение происходит в фазе моногидрокарбоната. Его присутствие заметно возрастает (600 см^{-1}). Значительному накоплению этого минерала способствует, как известно, бактериальное разложение органического вещества.

3. *Изменение минеральной фазы в мате в микроаэрофильных условиях в темноте.* За 9 месяцев мат потерял свою компактность и превратился в детритную массу, разделенную рыхлым минеральным слоем. В верхней части мата исходный карбонатный осадок мало изменен. Значительные изменения происходят в нижних слоях. На поверхности глобул первичного осадка образуются кристаллы Са-Мг-состава (1), кристаллы карбоната кальция (2), появляются огромные глобулы (больше 30 мк), которые представляют собой сцементированные карбонатом Са глобулы исходного осадка (3). В целом мате идет перекристаллизация исходного осадка с образованием нескольких минеральных фаз. Широкий пик на дифрактограмме с $d_{104} = 2,840—2,988$ указывает на образование нескольких фаз магнезиального кальцита с различным содержанием $MgCO_3$: 40 и 18 %, а также присутствует моногидрокарбонат. ИК-спектроскопия показывает присутствие кальцита (710 см^{-1}) и доломита (730 см^{-1}).

Проведенные опыты показали, что в темноте в микроаэрофильных условиях преобразование исходных карбонатов происходит интенсивнее, чем в аэробных условиях. Исходный карбонат здесь полностью преобразован, тогда как в аэробных условиях он сохраняется. В микроаэрофильных условиях скорость преобразования выше, чем в аэробных условиях. Мат в микроаэрофильных условиях теряет свою компактность, разлагающиеся цианобактерии перемешаны с минеральными частицами. Такое тесное соприкосновение минеральной и органической составляющих ведет к наибольшему преобразованию карбонатного осадка.

Литература

1. Riding R. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial — algal mats and biofilms // *Sedimentology*, 2000. V. 47. P. 179—214.
2. Кузнецов В. Г. Эволюция карбонатонакопления в истории Земли. М.: ГЕОС, 2003. С. 18—81.
3. Ohde S. R., Kitano Y. Synthesis of protodolomite from aqueous solution at normal temperature and pressure // *Geochemical Journal*, 1978. V. 12. P. 115—119.

ДИАТОМЕИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА ИЗ СОВРЕМЕННЫХ ВОДОТОКОВ

Ю. В. Глухов

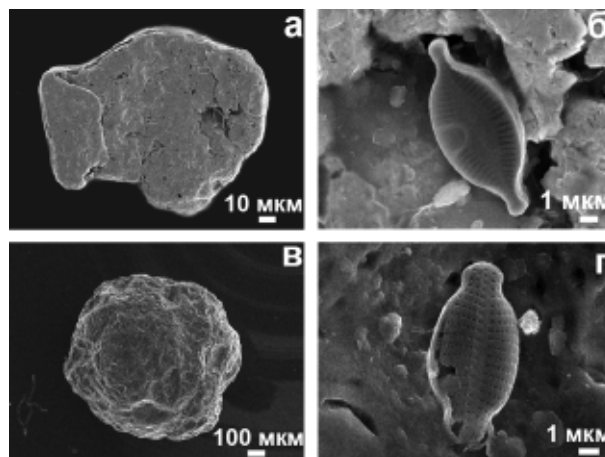
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

В последнее время сразу в нескольких публикациях были отмечены случаи находок остатков диатомовых водорослей на поверхности частиц золота из различных районов европейского Северо-Востока России. Так изображения панцирей диатомей на поверхности двух частиц золота из четвертичных аллювиальных отложений Верхнекамской впадины приводятся в работе А. Б. Макеева и его коллег [1]. Изображение нескольких панцирей диатомей на частице золота приведено в работе С. А. Матюшевой [3], изучавшей россыпное золото Мезенско-Вашкинской и Немской площадей. Наконец, изображение панцирного остатка диатомовой водоросли на частице из современного грубообломочного аллювия (Сысольская структура) было также приведено в работе Ю. В. Глухова и его коллег [2].

По-видимому, неслучайное акцентирование внимания совершенно разных авторов на одной и той же специфике поверхности золота позволяет сформулировать следующий вопрос: “Какое сигнальное значение имеют остатки диатомей, встречающиеся на поверхности частиц золота?”.

Отвечая на этот вопрос, следует отметить следующие особенности обсуждаемой “золото-диатомовой ассоциации”. Во-первых, во всех приведенных примерах панцири диатомей отчетливо находятся в углублениях золотин, нередко содержащих глинистые примазки. Во-вторых, судя по анатомическим признакам, все диатомеи относятся к современным пресноводным видам одного и того же рода *Achnanthes* (определение Э. И. Лосевой, ИГ Коми НЦ УрО РАН), в то время как золото, напротив, имеет отчетливые признаки длительного пребывания (сотни млн лет) в различных осадочных процессах. В-третьих, захват диатомей поверхностью является характерным не только для золота, но и для его минеральных ассоциатов, например, для гранатов со специфичной эрозионной кавернозной поверхностью (см. рисунок).

Все это свидетельствует в пользу того, что современные диатомеи попросту механически захватывались кавернозной поверхностью частиц золота. Иногда этому могла способствовать плохо удаляемая из углублений глина, к которой налипали панцири диатомей. Не исключено, что все это могло происходить при промывке шлихов. Поэтому можно утверждать, что золото и диатомеи не связаны каким-либо парагенетическим событием в геологическом прошлом, и поэтому как будто нельзя, к примеру, даже оценить по диатомеям относительный возраст осадочного коллектора, в котором могло находиться золото, до того как оно попало в современные осадки. Однако следует



Частица золота (а) и зерно граната (в) с панцирными остатками современных диатомовых водорослей в углублениях (б — на золоте, г — на гранате)

отметить, что гипотетически возможность последнего все же существует, если диатомеи вдруг окажутся затянутыми вовнутрь частиц золота в период “осадочной биографии” золота. Этому могут способствовать специфические механические деформации золота, происходящие в процессах золотой и гляциальной природы.

Автор благодарен В. Н. Филиппову, сделавшему изображения панцирей диатомей на поверхности минералов с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6400, а также Э. И. Лосевой, давшей полезную консультацию по диатомовым водорослям.

Работа выполнена при поддержке гранта НШ-5191-2006.5.

Литература

1. Благороднометаллическая минерализация осадочных пород Коми-Пермяцкого автономного округа / А. Б. Макеев, И. Я. Илалтдинов, В. А. Наумов и др. // Южные районы Республики Коми: геология, минеральные ресурсы, проблемы освоения: Материалы Третьей Всероссийской научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 178—182.
2. Золото аллювиальных отложений юга Республики Коми / Ю. В. Глухов, В. П. Лютеев, В. Н. Филиппов, и др. // Сыктывкарский минералогический сборник № 32. Сыктывкар, 2002. С. 104—116. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО РАН. Вып. 110).
3. Матюшева С. А. Минералогия россыпного золота Мезенско-Вашкинской и Немской площадей // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Матер. 11-й науч. конф. Ин-та геол. Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2002. С. 118—121.

СТРУВИТ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА: МОРФОЛОГИЯ, ИЗОМОРФИЗМ И УСЛОВИЯ СИНТЕЗА

В. Ю. Ельников, С. В. Журавлев, М. А. Кузьмина, О. В. Франк-Каменецкая,
О. А. Голованова, Ю. В. Плоткина
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Струвит $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является одним из наиболее распространенных минералов мочевых камней. Его образование связывают с воспалительными процессами в мочевыводящей системе человека, приводящими к значительному увеличению концентрации катиона NH_4^+ в физиологическом растворе. Этот минерал был также обнаружен и в других объектах биогенного происхождения (сточные воды, биоотходы и т. д.) [1].

При анализе минерального состава представительной выборки почечных камней жителей Санкт-Петербурга в возрасте от 29 до 67 лет было выявлено, что струвит наиболее распространен среди других фосфатов. Он присутствовал в ~ 12 % исследованных образцов [2]. Чаще всего струвит встречается в парагенезисе с апатитом, образуя слоистые сферолитоподобные или кораллоподобные агрегаты (рис. 1).

Привлечение метода сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа позволило выявить тонкослоистую текстуру и кавер-

нозную микроструктуру этих агрегатов (рис. 2). Слои струвита (толщиной 110—165 мкм) отделены от слоев апатита (55—77 мкм) тонкими прослойками (10—20 мкм) органического вещества. Размер каверн около 58 мкм. Иногда встречаются отложения крупных кристаллов струвита размером от 50 до 150 мкм.

Еще лучше тонкая слоистость струвитовых камней видна на объемных картинах распределения плотности, полученных методом рентгеновской компьютерной микротомографии.

Кристаллическая структура струвита (пр. гр. симм. $\text{Pmn}2_1$) [3] состоит из PO_4 -тетраэдров, координированных молекулами воды Mg-октаэдров и аммонийных групп, объединенных водородными связями в слои параллельные (001) (рис. 3). Широкий набор ионов, присутствующих в моче человека (Ca^{2+} — 4.4, K^+ —

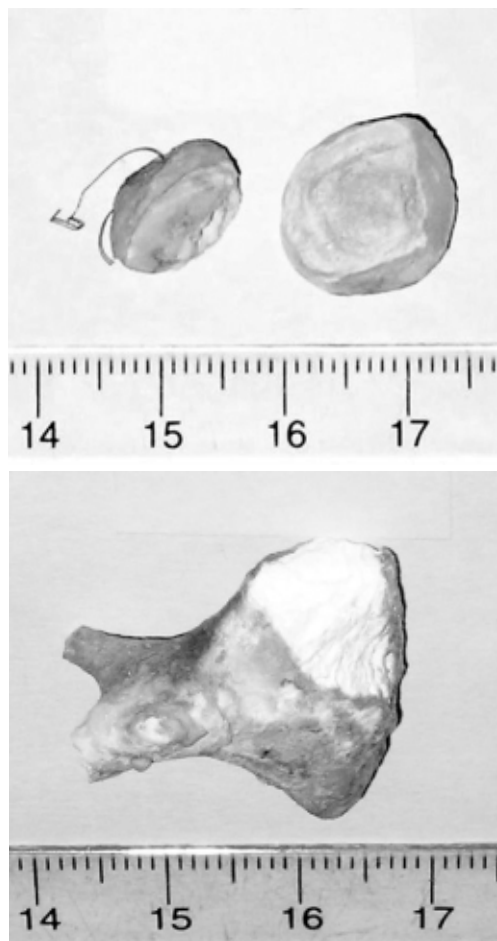


Рис. 1. Внешний вид струвитсодержащих мочевых агрегатов: а) сферолитоподобный; б) кораллоподобный

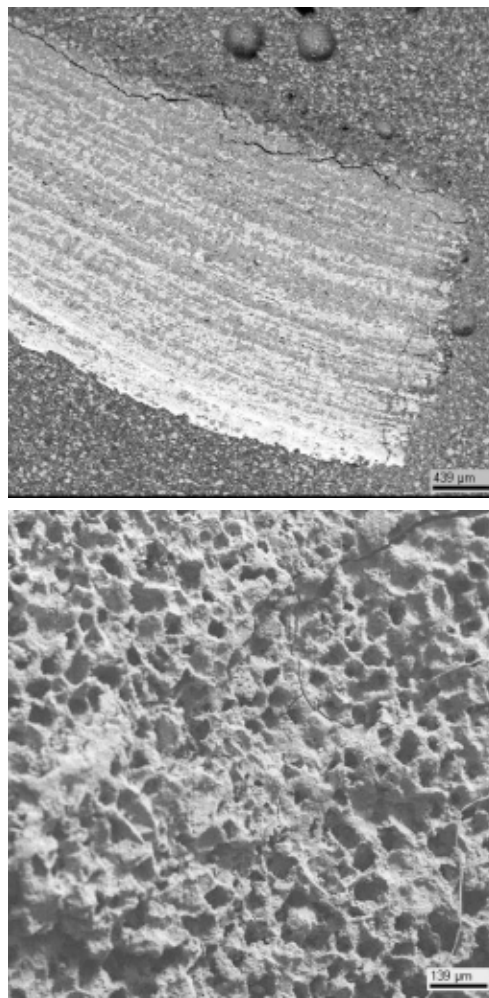


Рис. 2. Тонкослоистая (а) и кавернозная (б) микроструктура струвитсодержащих камней (электронномикроскопические снимки)

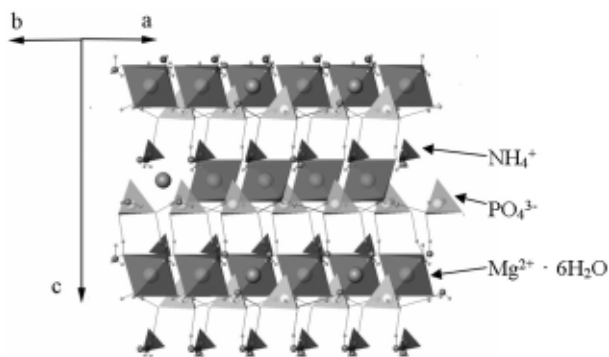


Рис. 3. Кристаллическая структура струвита, проекция на плоскость (110)

46.7, Na⁺ — 140, SO₄²⁻ — 18.6 ммоль/л [3]) обуславливает вероятность их вхождения в кристаллическую структуру струвита.

Выявленные вариации параметров кристаллической решетки струвита почечных камней (*a* = 6.933—6.955(2), *b* = 11.193—11.224(4), *c* = 6.127—6.139(2) Е) подтверждают их переменный состав.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа зерен струвита (P — 19.26—23.00, Mg — 14.58—15.88, Ca — 0.51—1.29, K — 0.28—0.41, S — 0.18—0.21 мас. %), позволяют предположить наличие следующих изоморфных замещений: Ca²⁺ → Mg²⁺; K⁺ → NH₄⁺; • Mg + 2SO₄²⁻ → Mg²⁺ + 2PO₄³⁻; • NH₄ + SO₄²⁻ → NH₄⁺ + PO₄³⁻. Величина соотношения (Mg+Ca)/(P+S) варьирует от 0.84 до 0.90, что указывает на наличие вакансий в позиции Mg. Рассчитанная по этим данным кристаллохимическая формула струвита мочевых камней имеет вид [(NH₄)_{0.97}K_{0.02}Na_{0.01}][Mg_{0.83-0.87}Ca_{0.01-0.03}• 0.12-0.17][(PO₄)_(0.67-0.75)(HPO₄)_(0.24-0.32)(SO₄)_{0.01}].

В условиях приближенных к физиологическим (рН, ионная сила, температура) проведен синтез струвита в присутствии примесей ионов Ca²⁺, K⁺ и Na⁺ (таблица).

Результаты исследования синтезированного материала позволили выявить прямую зависимость между

содержанием Ca²⁺ в растворе и кристаллах струвита. Предельная концентрация Ca²⁺ в синтезированном струвите составляет ~ 1 % масс. В зависимости от соотношения концентраций Ca/Mg в растворе установлены следующие границы образования фаз: струвит 0—0.7, апатит 0.3—1. Параметры кристаллической решетки струвита, синтезированных в присутствии катионов Ca (*a* = 6.936(1)—6.947(1), *b* = 11.188(1)—11.207(2), *c* = 6.124(1)—6.131(1) Е) близки к природным. Значения соотношения (Mg+Ca)/(P+S), такие же как и в природных образцах ~ 0.9 (0.89—0.92). Уточнение кристаллической структуры структуры синтетического Ca-содержащего струвита (4-кружный дифрактометр “Nicolet P3”; MoK_α; графитовый монохроматор; 2497 отражений с I>2σ_I; R = 0.42), подтвердило неполную занятость позиции магния и наличие ограничений на вхождение в эту позицию катионов кальция. С использованием метода многомерного корреляционного анализа было показано, что параметры и объем элементарной ячейки синтетических Ca-содержащих струвитов зависят как от величины соотношения Ca/Mg, так и от доли вакансии в их позиции.

При синтезе K-содержащего струвита получен изоморфный ряд: “NH₄MgPO₄·6H₂O — (NH₄)_{1-x}K_xMgPO₄·6H₂O”, *x* ≤ 0.84. Выявлены корреляции между содержанием K и значениями параметров *b* (прямая), *a* и *c* (обратные). Вхождение катионов Na в структуру струвита в лабораторных условиях пока зафиксировать не удалось.

В целом, результаты исследования показали, что струвит почечных камней характеризуется переменным составом, что обусловлено замещениями во всех кристаллографических позициях. Нестехиометрия состава струвита связана с наличием вакансий в позиции магния. Полученные кристаллохимические характеристики и результаты моделирования свидетельствуют о том, что образование струвита в организме человека происходит в нестационарных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 06-05-65165).

Условия синтеза аналогов струвита мочевых камней (t = 37 °C)

Синтез	рН	Доля примеси ионов в растворе (% от C _{Mg})		
		Ca	K	Na
Ca-струвит	5.8 – 7.95	0, 10, 15, 20, 25 30, 40, 50, 60		
K-струвит	6.9 – 7.91		0, 25, 50, 75, 100, 130, 320, 720, 1000, 1200, 1400, 1600	
Na-струвит	6.83 – 8.0			0, 25, 50, 75, 100, 320, 720, 1000

Литература

1. Burns, R. T., Moody, L. B., Walker, F. R. and Raman, D. R. Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in liquid swine waste slurries // Environmental Technology, 2001. № 22. P. 1273—1278.
 2. Голованова О. А., Ельников В. Ю., Франк-Каменецкая О. В., Ачкасова Е. Ю. Сравнительный анализ минерального состава почечных камней жителей Санкт-Петербурга и дру-

гих регионов // “Минералогия техногенеза-2005”. Миасс: Ин-т минералогии Уральского отделения РАН, 2005. С. 106—112.
 3. Whitaker A., Jeffery J. W. The crystal structure of struvite, MgNH₄PO₄·6H₂O // Acta Crystallographica B, 1970. B26. P. 1429—1444.
 4. Бородин Е. А. Биохимический диагноз, Ч. 1. Благовещенск, 1989. 77 с.

СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ БИОМИНЕРАЛЫ В ЗОНАХ ПРИБРЕЖНО-МОРСКОГО ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ

В. Л. Иванова, Н. Н. Баринов, А. А. Карабцов, Т. Б. Афанасьева
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

Отложения черных морских илов давно являются предметом исследования и как лечебная грязь, и как сложная химическая система. По современным представлениям, основанным на данных, полученных с помощью электронной микроскопии и микроанализа, данные объекты являются сложными биоминеральными системами. Описано много аутигенных минералов, выявленных по расчетам химанализов донных проб, микроскопическими методами или проанализированные на высокоразрешающих микроскопах. Представления об их генезисе менялось в процессе накопления информации, но та или иная роль микробиоты в восстановлении серы предполагалась всегда.

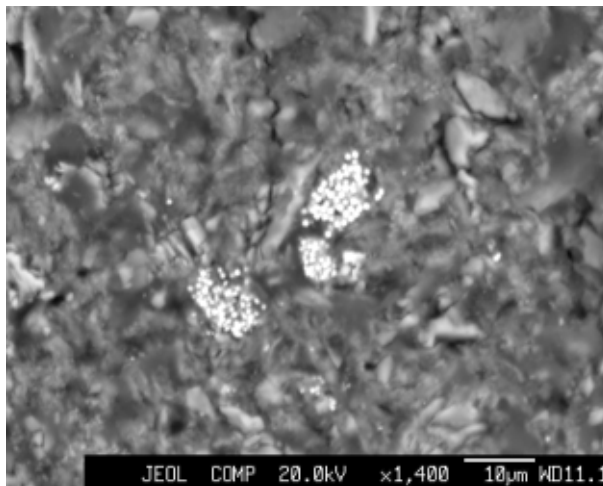
В данном сообщении будет уделено внимание только серосодержащим аутигенным минералам. По литературным данным, в подобных отложениях других регионов присутствуют: гидротроилит [1, 3], пирит [1, 2, 4], грейгит [1, 2], гипс [4].

Фазовый дифрактометрический анализ изученных нами проб пелитового материала из прибрежно-морской зоны залива Петра Великого показал наличие пирита, ярозита, гипса в разных сочетаниях и с разными содержаниями в отдельных пробах [5]. Проведены исследования на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XVP и рентгеновском микроанализаторе JXA-8100. Малые размеры минеральных объектов (меньше диаметра рентгеновского пучка) определили возможность получения только качественного анализа минералов. Результаты заключаются в следующем.

1. Пирит присутствует в виде фрамбоидов размером менее 1 мкм, образующих скопления разной формы, чаще округлые, редко встречаются отдельные индивиды. Неравномерное распределение фрамбоидов по пробе и широкий разброс содержания пирита между пробами противоречат возможности химического осаждения пирита из раствора. Фрамбоиды имеют явно биогенное происхождение, являются результатом минерализации живущих колониями сульфатредуцирующих бактерий.

2. Диатомовые водоросли не имеют прямой генетической связи с биогенным пиритом, но они способствуют созданию биоминеральной системы и заселению ее сульфатредуцирующими бактериями.

3. Биогенный пирит появляется только в достаточно “зрелых” системах. Молодые (3 года) отложения грязи содержат обилие кремнистых скелетов диатомей



Фрамбоиды пирита в пелитовой фракции (проба ВЭК-220)

с примесью теригенных минералов. Только при достаточной мощности отложений и в присутствии тонкодисперсных глинистых минералов появляются фрамбоиды пирита.

4. Форму выделения ярозита установить не удалось. Вероятнее всего, он присутствует как примесь в тонко дисперсной, почти коллоидной, фазе каолинит-хлоритовых отложений, содержащих в своем составе небольшие количества К, Fe, S.

Литература

1. Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
2. Бутузова Г. Ю. К минералогии осадков Черного моря // Литология и полезные ископаемые, 1971. № 4, С. 46—54.
3. Гурский Ю. Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. М.: ГЕОС. 2003. 332 с.
4. Гептнер А. П., Ивановская Т. А., Покровская Е. В. Гидротермально измененные глинистые осадки рифтовой зоны Исландии (влияние микробиоты на накопление малых элементов) // Литология и полезные ископаемые, 2006. № 4. С. 371—384.
5. Иванова В. Л., Медведева Л. А., Афанасьева Т. Б. Минеральный состав донных отложений и диатомовые водоросли в прибрежно-морских геоэкологических системах // Биокосные взаимодействия: жизнь и камень: Материалы II Международного симпозиума. СПб., 2004. С. 31—33.

ТИПОМОРФИЗМ ФРАМБОИДАЛЬНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ ПИРИТА ФЛЮИДОУПОРОВ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В. Г. Изотов, Л. М. Ситдикова, Я. Г. Аухатов
Казанский государственный университет, Казань, Россия

Флюидоупоры нефтяных месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции являются сложным геолого-геохимическим объектом, отражающим условия минералого-геохимического равновесия углеводородных соединений в системе коллектор—флюид—флюидоупор. Степень сохранности углеводородных залежей определяется фильтрационными характеристиками флюидоупора, отражающими степень его компетенции. Однако в современной практике разработки нефтяных месторождений степень компетентности флюидоупора часто не определяется. Миграция определенных порций углеводородных соединений через флюидоупор, связанная с его относительной способностью удерживать более или менее крупные молекулы углеводородов приводят к нарушению литолого-геохимического равновесия во флюидоупоре, что может выражаться в изменении его минерального состава. При этом изменяется как состав, так и матрица флюидоупора, которая обычно представлена плотными глинистыми породами. В ходе изменения флюидоупора появляются специфические минеральные индикаторы миграции углеводородных восстановительных систем. К таким минеральным индикаторам следует отнести, в первую очередь, пирит, который может трассировать пути миграции углеводородных систем.

Нами проводилось изучение типоморфных особенностей пирита, образующего как фрамбоидальные скопления, так и тонкодисперсную вкрапленность во флюидоупорах. Основные флюидоупорные горизонты нефтяных месторождений западного Волго-Уральской провинции представлены тиманским глинисто-алевритовым горизонтом для девонских залежей углеводородов, бобриковско-тульскими углисто-глинистыми пластами для нижнекаменноугольных залежей и толщ так называемых лингуловых глин в основании казанского яруса, перекрывающей залежи природных битумов уфимских отложений региона [1, 2]. Во всех этих толщах широко развит пирит, возникновение которого связано в основном как с син-диагенетическими процессами преобразования осадка, так и с процессами биоминералогических превращений, сопровождающих миграцию углеводородных систем через флюидоупоры в ходе эволюционного разрушения залежи. На роль биоминералогических процессов, в первую очередь, указывают форма выделения пирита, кристаллографические особенности отдельных кристаллов в выделениях, так и внутренняя структура этих кристаллов.

Скопления пирита в глинисто-квазиупорядоченной матрице флюидоупора образуют фрамбоидальные (“гроздевидные”) выделения или гнезда. Размер таких

гнезд составляет 5—20 мкм. Форма гнезд округло-овальная (рис. 1). Фрамбоиды представлены скоплениями микрокристаллов пирита размером 0.2—5 мкм. В большинстве случаев срастания микрокристаллов во фрамбоидах осуществляется беспорядочно. Наблюдаются определенные различия в морфологических типах кристаллов, слагающих фрамбоиды. Так в глинистой толще тиманского горизонта фрамбоиды сложены кристалликами пирита пентагондодекаэдрического, реже кубического габитуса (рис. 2). В глинисто-углистых образованиях бобриковского горизонта преобладают кристаллы пирита кубического габитуса с характерной для пирита штриховкой на гранях (рис. 3). Фрамбоэдры лингуловых глин образующих флюидоупор уфимских залежей природных битумов сложены микрокристаллами пирита октаэдрического габитуса (рис. 4).

Изучение особенностей строения и локализации фрамбоидов пирита в глинистой массе флюидоупоров позволяет вывод о том, что возникновение этих форм

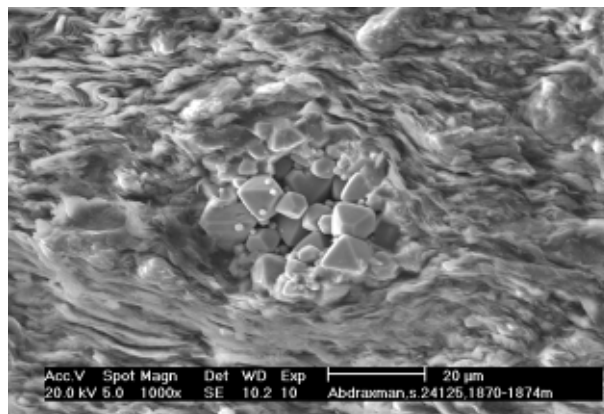


Рис. 1. Округло-овальный фрамбоэдр в глинах тиманского горизонта, D_3 tm

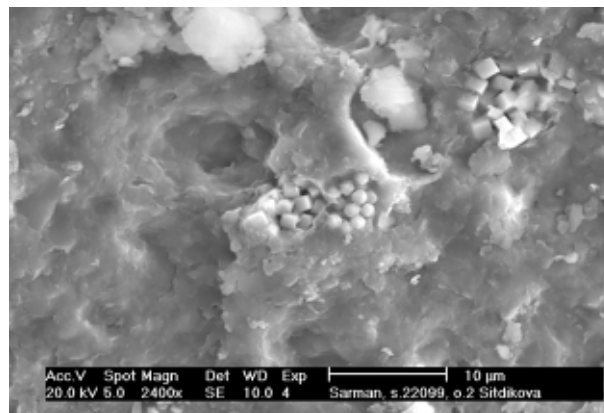


Рис. 2. Фрамбоидальные выделения пирита с кристаллами кубического и пентагондодекаэдрического габитуса, D_3 tm

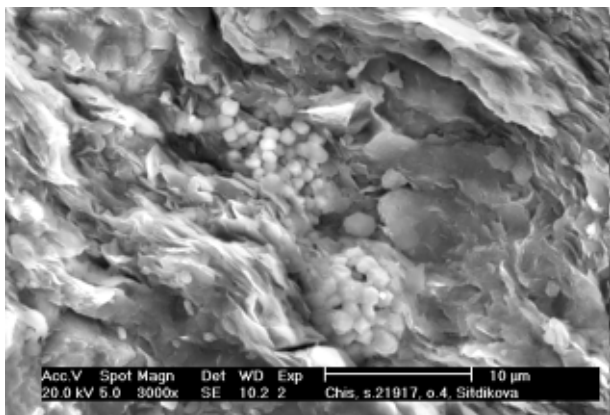


Рис. 3. Фрамбонды пирита в углисто-глинистой массе, бобриковский горизонт, C_1vb

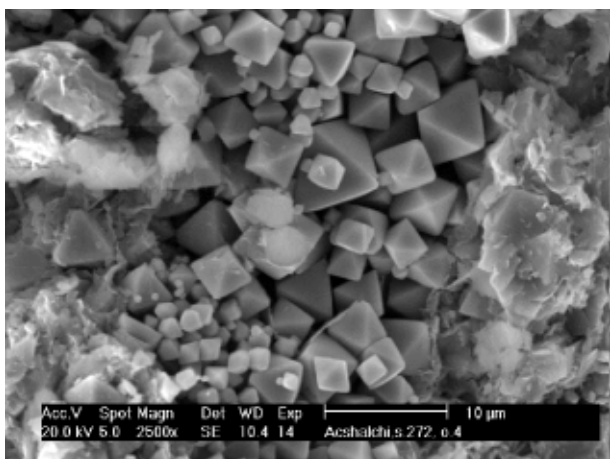


Рис. 4. Октаэдрические кристаллы пирита, лингуловые глины, P_2Kz_1

иницировалось беспорядочной деятельностью сульфатредуцирующих бактерий в местах развития микроколоний, в которых и шло формирование пирита. При этом морфология возникающих кристаллов зависела от редуцирующей интенсивности деятельности этих бактерий. Изучение микрокристаллов в полированных сечениях позволяет установить, что в центральной части микрокристаллов пирит имеет микропористую структуру, а периферия их практически всегда

сложена плотным перекристаллизованным пиритом. В ряде случаев в центральных частях микрокристаллов отмечаются округло-овальные формы пористого пирита, возможно являющегося реликтами сульфатредуцирующих бактерий.

На роль органического вещества в ходе формирования фрамбондов указывает и наличие высоких содержаний углерода, зарегистрированная по результатам микрозондового анализа различных частей микрокристаллов.

Безусловно, среди массы пирита, изученных флюидопоров, имеются выделения, связанные с седиментационными процессами сульфатредукции, однако пирит такого типа образует тонкую рассеянную вкрапленность в глинистой массе и не образует фрамбондов, а содержание углерода по данным микрозондового анализа существенно понижено.

Необходимо отметить, что по данным изучения kernового материала области развития фрамбондального пирита локализуются в определенных зонах флюидопоров. Это дает возможность предположить, что такие зоны являлись путями миграции легких углеводородных систем из залежей нефти в ходе их разрушения под действием геодинамических процессов.

Таким образом, изучение морфолого-кристаллографических форм пирита и их размещение в толще флюидопоров месторождений нефти позволяет сделать выводы о путях миграции углеводородов через флюидопор в ходе эволюции залежи и использовать эти данные в поисковых целях по ореолам рассеяния пирита в толщах вмещающих залежь пород.

Литература

1. Абдулмизитов Р. Д., Баймухаметов К. С. и др. Геология и разработка крупнейших и уникальных нефтяных и нефтегазовых месторождений России. М.: ВНИИОНГ, 1996. Т. 1. 280 с.
2. Изотов В. Г., Ситдикова Л. М. Типы нетрадиционных коллекторов Волго-Уральского региона и факторы их формирования // Нетрадиционные коллекторы нефти, газа и природных битумов. Проблемы их освоения. Казань: Изд-во КГУ, 2005. С. 117—120.

ТЕХНОГЕНЕЗ И ПРОБЛЕМЫ БИОМИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

А. А. Каздым
ВИМС, Москва, Россия

К определенным техногенным процессам можно отнести и процессы биоминералообразования, связанные с биологическим воздействием на техногенные отложения, а также на различные здания, сооружения, конструкции. Вероятно, следует учитывать возможности биогенного воздействия и соответственно процессов биоминералообразования при исследовании различных техногенных отложений.

На процессы взаимодействия живой и неживой природы обращал внимание еще В. И. Вернадский. Он отмечал, что живые организмы неразрывно связаны с косной материей земной коры, с минералами и горными породами и эта связь носит жизнеобеспечивающий характер. В. И. Вернадский писал, что "... живой организм составляет неразрывную часть земной коры, есть ее порождение, часть ее химического механизма" [1]. Минералы, возникающие в живом организме (биоминералы), участвуют в его строении, жизненно ему необходимы.

Образование многих осадочных горных пород связано с отмиранием или деятельностью различных организмов. Огромные толщи строматолитов связаны с жизнедеятельностью сине-зеленых водорослей, коралловые рифы — продукт жизнедеятельности кишечнополостных животных (полипов). Образование многих месторождений полезных ископаемых в той или иной степи связано с деятельностью бактерий, например месторождения болотных и озерных руд, процессов окисления сульфидов железа тионактериями [20]. Безусловно, что образование торфа, угольных толщ, а также нефтяных месторождений тоже является процессом деятельности живого вещества.

И. И. Гинзбург [4] отмечал, что образование многих минералов связано с деятельностью микроорганизмов в определенных условиях (например, фосфатов железа, сульфидов железа, арагонита, фосфатов кальция, оксидов и гидрооксидов железа), некоторых сульфатов (гипса, ярозита и др.). Есть данные, что в формировании термальных месторождений золота определенную роль играют микроорганизмы. Бактериально-водорослевые сообщества переводят золото из раствора и взвесей в осадок при этом образуются частицы металла размером от 3 до 5 микрон, реже до 15—23 микрон, по форме напоминающие комки, губчатые наросты, зубчатые пластинки.

В настоящее время интенсивно развивается новая наука — биологическая минералогия или биоминералогия. Она изучает строение, свойства, состав, условия образования и изменения объектов, находящихся на стыке биологии и минералогии. К таким объектам можно отнести продукты деятельности живых клеток — кости и зубы человека и животных, раковины моллюсков, скорлупа яиц, различные минералобиологические образования: псевдоморфозы минералов по

костям и зубам (например, замещение пиритом остатков животных и даже человека в угольных или сульфидных шахтах), псевдоморфозы фосфатов железа по ископаемым остаткам (в основном бивням) мамонта в тундре [7], замещение в погребениях семиаридных и аридных ландшафтов зубов человека одонтолитом ("костяной бирюзой"). Отметим, что возможно и образование современного техногенного одонтолита, что связано с неблагоприятными экологическими условиями [5].

Однако до настоящего времени нет единого мнения, — что такое биоминералогия и что является биоминералом. Исходя из специфики совокупности процессов происходящих в живом организме выделено понятие "органоминерального агрегата" [15] с выделением орто-, мета- и тафобиогенных минералов.

В минералогии биоминералы определяются как минералы, в истории эволюции которых индивиды на некоторое время включались в биологические циклы и (или) передавались из биологических циклов, а биоминералогия определяется как раздел учения о процессах минералообразования с участием организмов [20].

Генезис большинства аутигенных минералов почв также связан с деятельностью микробиоты и почвенной мезофауны (арагонит, железомарганцевые и железистые конкреции, карбонаты кальция) [2, 3, 6, 19]. Образование пирита в ряде случаев также есть биоминеральный процесс [11, 16]. Отметим, что в техногенных отложениях процессы аутигенного техноминералогического генеза также связаны с деятельностью бактерий, водорослей и т.д. [8—13].

Таким образом, биоминералогия как генетическая наука исходит из того, что все неживое, возникшее из живого, является его частью, и эти части тесно взаимосвязаны. Главным объектом исследования биоминералогии в настоящее время является минерально-органический агрегат, состоящий из органических веществ и минеральных индивидов, имеющих определенную форму, размер, строение, состав и свойства.

Специфика и парадокс биоминеральных образований в том, что их развитие связано не с физическими и химическими параметрами, что характерно для классической минералогии, а с биохимическими законами развития живой клетки. В живом организме физические и химические законы тесно связаны с биохимическими, и в ряде случаев (и довольно часто) имеют лишь подчиненное значение.

Минерально-органические агрегаты имеют кристаллическое строение, а биогенные кристаллы минеральных структур рассматриваются как реальные кристаллы. Однако в ряде случаев биогенные кристаллы могут иметь различного рода дефекты. В основном это объемные, очень малые по сравнению с величиной

кристалла нарушения правильного пространственного размещения атомов в кристаллической решетке.

Биогенные кристаллы часто не имеют правильной кристаллографической формы, что объясняется их сложением из более мелких кристаллитов, которые, как и весь кристалл, обволакиваются пленкой органической матрицы. Органическая матрица осуществляет биорегуляцию кристаллообразования. Многие кристаллы обладают блоково-мозаичными и выпуклыми гранями, образующимися на заключительных этапах их роста.

С жизнедеятельностью грибов и бактерий связано образование травертинов (известковых туфов), состоящих из кальцита и арагонита. Также кальцит осаждается бактериями на корнях растений, водорослях, мхах, в соляных грязевых озерах, в лиманах. Вероятно, для гетеротрофных бактерий кальцит является источником углерода. Весьма характерно обрастание кальцитом гравия, дресвы, находящихся в верхней части почвенного профиля вплоть до образования кальцитовых корок на поверхности щебня различных горных пород в степных районах. Образование кремнезема в клетках растений (фитолитов, или биолитов) — широко распространенный процесс. В растительных клетках формируется опал в виде различных по форме и размеру включений. Фитолиты, весьма хорошо сохраняющиеся в почвах, в том числе и погребенных, служат индикаторами палеогеографической обстановки, позволяют реконструировать биоклиматические и почвенные условия в древности.

Разрушение известняка, штукатурки, кирпича различными микроорганизмами хорошо известно. Н. Г. Сомовой отмечено, что скорость разрушения 1 грамма крупнопористого известняка различными чистыми культурами грибов составляет от 9 до 27 лет (при содержании органического углерода 0,07 %), при уменьшении содержания органического углерода (до 10^{-3} %) скорость разрушения возрастает в среднем в три раза. При количественной оценке разрушенных образцов отмечено, что микробная биомасса может составлять до 130 мг в 1 грамме разрешающегося материала, т. е. $1,6 \text{ мг/см}^3$ [18].

Наиболее известный биоминерал, образующийся и в настоящее время — это жемчуг, продукт жизнедеятельности двусторчатых моллюсков (“жемчужниц”). Жемчуг в обычных условиях сохраняется 300 лет, при хранении в музейных условиях до 500—600 лет, и крайне редко, при изолировании от влаги и воздуха сохраняется тысячи лет. Например, известен жемчуг, найденный в развалинах Помпеи (79 г. до н. э.). Иногда жемчужины сохраняются в морских осадках имеющих возраст десятки и сотни миллионов лет.

Как уже упоминалось выше, скелет человека, его зубы — это органоминеральные образования. Однако в различных органах человека образуются биоминералы патогенного характера, не свойственных живому организму, возникающие при нарушениях функционирования организма, в основном этот группа так называемых уролитов, образующихся в мочевом пузыре, почках, желчном пузыре, простате. В ряде случаев

возможно определить образование уролитов зависимости от экологической обстановки региона. Уролиты различны по форме, размеру, характеру поверхности, окраске. Известны уролиты размером до 10×20 — 40×35 см в поперечнике и весом до 1—1,2 кг. В почечной лоханке 80-летней женщины был обнаружен камень весом 5,5 кг.

Выделяются непосредственно уролиты, холелиты (образующиеся в желчном пузыре), саливолиты (образующиеся в слюнных железах), дентолиты (зубные камни), кардиолиты (на сердечных клапанах). Отметим, что в организме человека образуется целый ряд минералов (узеллит, узделлит, струвит, гидроксилпатит, карбонатпатит, ньюберит, брушит, витлокит, кальцит, арагонит, фатерит, магнетит, гематит, гетит, лепидокрокит, урицит, ряд других минералов) и практически все они связаны (прямо или косвенно) с деятельностью микробиоты. В ряде случаев процессы биоминералообразования в организме человека связаны с процессами техногенеза, проживания в экологически неблагоприятных зонах. В настоящее время существует огромное количество работ, посвященных проблемам биоминералообразования в организме человека. Большинство из них представлено на страницах уникального сборника “Минералогия техногенеза” [17], под редакцией С. С. Потапова, издающегося в рамках семинара “Минералогия техногенеза”. Из авторов, изучающих проблемы хьюменминералогии следует отметить С. С. Потапова, Н. А. Пальчик, Н. В. Паршину, В. И. Каткову, В. И. Ракина, Т. Н. Мороз, А. Ю. Чиглинцева, О. В. Франк-Каменецкую, У. И. Борняка.

Изучение химического, а главное минерального состава биоминералов в организме человека, настоящее время не только прерогатива медиков. Биоминералообразование уролитов, их состав, генезис, минералогия — объект исследований минералогов, как специфических объектов, маркирующих скорость и химизм биоминералообразования, а также решение практического медицинского вопроса — разрушение уролитов.

Н. П. Юшкин выделил шесть типов биоминералов: биоминералы организмы (вирусы и неклеточные структуры); ортогенные минералы (сформировавшиеся в живых организмах); биоминералы, сформировавшиеся вне живого организма; биоминералы, внедренные в организмы; биоминералы, образовавшиеся в следствие кристаллизации и химических превращений биоорганики; биоминералы, возникшие в результате кристаллизации биоминералоидов. Более подробно биоминералы рассмотрены в классической работе Н. П. Юшкина “Структура и проблемы биоминералообразования” [21].

Таким образом, изучение вопросов биоминералогии, биоминералов, и, как отмечал Н. П. Юшкин “...перспективно не только с позиций совершенствования геологической теории и обще концепции естествознания... Использование биоминеральной информации, несомненно, будет способствовать совершенствованию и углублению прогнозно-поисковых методик, знаний о ряде видов минерального сырья” [21].

Литература

1. Вернадский В. И. Живое вещество и биосфера. М.: Наука, 1994
2. Водяницкий Ю. Н. Образование оксидов железа в почве. М.: РАНСХ и Почв. ин. им. В. В. Докучаева, 1992. 275 с.
3. Водяницкий Ю. Н. Химия и минералогия почвенного железа. М.: РАСХН и Почв. ин. им. В. В. Докучаева, 2003. 238 с.
4. Гинзбург И. И. Роль микроорганизмов в выветривании пород и образовании минералов // Кора выветривания. М.: Изд-во АН СССР, 1952. Вып. 1. С. 239—246.
5. Ерохин Ю. В., Шагалов Е. С. Техногенный одонтолит из окрестностей Золотой горы (Южный Урал) // Минералогия техногенеза-2005.
6. Зайдельман Ф. Р., Никифорова А. С. Генезис и диагностическое значение новообразований почв лесной и лесостепной зоны. М.: Изд. МГУ, 2001. 214 с.
7. Иванов В. Ф., Савва Н. Е. Вивианит на останках ископаемого бизона // Геологическое строение, магматизм и полезные ископаемые Северо-Восточной Азии. Магадан, 1997. С. 154—156.
8. Каздым А. А. Аутигенные биоминералы культурных слоев и почвогрунтов // Доклады III Международного семинара “Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии”. Сыктывкар, 2000. С. 93—95.
9. Каздым А. А. Биоминеральные новообразования техногенных отложений // Материалы Междунар. конф. “Кристаллогенезис и минералогия”. СПб., 2001. С. 162—163.
10. Каздым А. А. Арагонит — характерный биоминерал культурных слоев // Там же, 2001. С. 164.
11. Каздым А. А. Фрамбоидальные формы пирита в культурном слое города // Минералогия техногенеза-2002. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. С. 248—258.
12. Каздым А. А. Органическое вещество и процессы биоминералообразования на археологических объектах и артефактах // Тез. док. I Рос. совещ. по орган. минералогии. СПб. 2002. С. 71—72.
13. Каздым А. А. Биоминералы техногенных неогеологических отложений // Там же, 2002. С. 73—74.
14. Каткова В. И., Ракин В. И. Бактериальный генезис кальцита // Зап. ВМО. 1994, № 2. С. 88—94.
15. Кораго А. А. Введение в биоминералогию. СПб.: Недра, 1992. 280 с.
16. Лебедев Л. М., Полушкина А. П., Сидоренко Г. А. О некоторых особенностях современного образования сульфидов железа на Челекене // Доклады АН СССР, 1971. Т. 197, № 6. С. 1413—1416.
17. Минералогия техногенеза — 2000—2007. Под ред. С. С. Потапова. Миасс. ИМин УрО РАН.
18. Сомова Н. Г. Структура микробных сообществ, развивающихся на поверхности каменных памятников архитектуры. Автореферат ... канд. биол. наук. М., 1999. 29 с.
19. Феофарова И. И. Арагонит в почвах // Тр. Почв. инт. им. В.В. Докучаева. Т. 34, 1950. С. 207—209.
20. Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. 334 с.
21. Юшкин Н. П. Структура и проблемы биоминералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 20 с.

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ УЧАСТИИ *ASPERGILLUS NIGER*

В. И. Каткова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

В поле охвата биоминералогии, по определению Н. П. Юшкина (1991), включают биоминералы, сформировавшиеся в результате взаимодействия между биогенными продуктами жизнедеятельности организмов и неорганическими веществами [6].

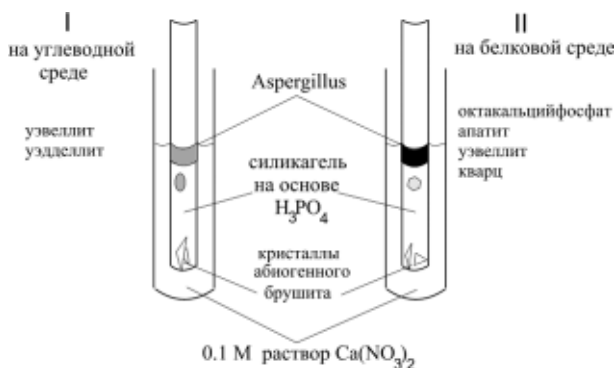
Ранее нами были проведены эксперименты с целью получить кристаллический осадок в силикагеле в процессе жизнедеятельности микроорганизмов с использованием органических и неорганических веществ [2—5].

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 (см. рисунок). Следуют отметить, что состав орга-

нических 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 формируется абиогенный брусит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Затем по мере увеличения грибковой массы, как правило, часть кристаллов брусита в системе I типа частично растворяется, а по истечении более суток зарождаются кристаллы увеллита ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и или узделлита ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При наличии обеих фаз в гелевом столбике преобладает увеллит.

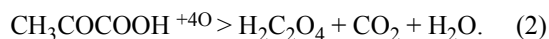
Известно, что у организмов превращения глюкозы в пировиноградную кислоту сопровождается с фосфорилированием глюкозы с образованием глюкозо-6-фосфата и фруктозо-1,6-дифосфата и протекает в несколько этапов с одновременным образованием АТФ.



Биохимические способы выращивания биоминералов в гелевой среде

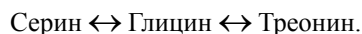
Возможно, набор ферментов, выделяемый грибковой микрофлорой для поддержания необходимого уровня неорганического фосфора в среде кристаллизации препятствует взаимодействию ионов кальция с фосфором.

Конечным продуктом гликолиза является пировиноградная кислота (1), с образованием которой заканчивается анаэробная фаза. Далее пируват может подвергаться различным превращениям, и, по нашим опытным данным, завершается образованием щавелевой кислоты (2):



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

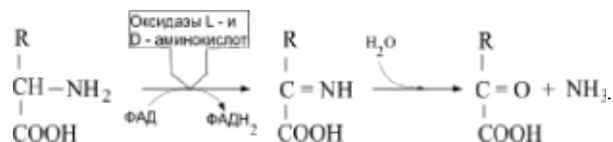
Следует заметить, что формирование абигенных фосфатных минералов в кристаллизационной системе II типа происходит независимо от присутствия биоты. В этом случае кроме брусита возможно зарождение сферических образований рентгеноаморфных абигенных фосфатов кальция (октакальцийфосфата — $(Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O)$, апатита — $Ca_5(PO_4)_3(OH)$). В биосистеме, по мере увеличения численности грибковой микрофлоры и ферментации белков, решающая роль в кристаллообразовании может принадлежать превращениям глицина:



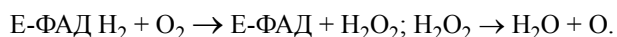
Аминокислоты (серин и глицин) легко превращаются в пируват под действием сериндегидратазы [1]. Присутствие кристаллов узеллита в гелевой среде свидетельствует о ферментации пировиноградной кислоты до щавелевой.

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 коферментов могут быть предсавлены в сле-

дующем виде [1]:

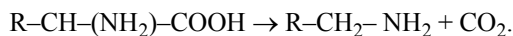


Восстановленные флавиноклеотиды оксидазы L- D-аминокислот могут непосредственно окисляться молекулярным кислородом. При этом образуется перекись водорода, которая подвергается дальнейшему расщеплению под действием каталазы на воду и кислород

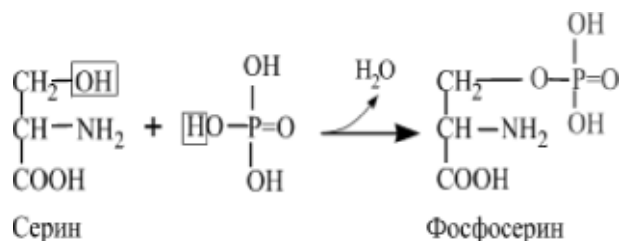


Полагаем, что свободный кислородный ион, выделенный за счет распада H_2O_2 , оказывает химическое структурообразующее воздействие на силикагель, в результате которого формируется мелкокристаллический кварц [5].

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



Можно предположить, что и во второй системе ферменты *Aspergillus niger*, подобно *E. Coli*, препятствует взаимодействию неорганического фосфора с ионами кальция. Полученные данные свидетельствуют о том, что субстрат подвергается фосфорилированию:



Методом ИК-спектроскопии и микронзондового анализа установлено, что в наших экспериментах были получены полиминеральные агрегаты, в составе которых идентифицированы Ca-дефицитный NH_4 -содержащий карбонатапатит, октакальцийфосфат.

Таким образом, на основании экспериментально полученных биоминеральных фаз можно сказать, что аминокислоты в системе II типа подверглись дезаминированию, декарбоксилированию и фосфорилированию с последующим образованием следующих биоминералов: Ca-дефицитного NH_4 -содержащего карбонатапатита, октакальцийфосфата, узеллита, кварца. Было, установлено, что ферментация белков с участием *Aspergillus niger* в кристаллизационной среде приводит к формированию большего числа биоминеральных фаз, чем ферментация углеводов.

Исследования проводились при поддержке гранта НШ 5191.2007.5, гранта РФФИ 06-05-64755а и Программы Президиума РАН "Происхождение и эволюция биосферы" (подпрограммы 2).

Литература

1. Березов Т. Т., Коровкин Б. Ф. Биологическая химия. М.: Медицина, 1998. 704 с.
2. Каткова В. И. Мочевые камни. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 1996. 87 с.
3. Каткова В. И. Особенности процессов биоминералообразования в гелевой среде // Минералогия и жизнь: Материалы III Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 97—98.
4. Каткова В. И. Фосфаты кальция бактериального генезиса // Материалы III Международного семинара “Новые идеи и концепции в минералогии”. Сыктывкар, 2002. С. 89—90.
5. Каткова В. И., Каблис Г. Н. Роль микробиологического фактора при формировании биогенного кварца // Доклады РАН, 2003. Т. 389. № 5. С. 666—668.
6. Юшкин Н. П. Мир биоминералов и проблемы биоминералогии // Минералогический сборник Львовского МО. Львов, 1991. № 1. С. 5—13.

ЖИВОЕ И КОСНОЕ ВЕЩЕСТВО. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТОВ В СОСТАВЕ ЧЕЛОВЕКА

Е. В. Колониченко

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Живое и косное вещество, за счет которого развивается биосфера, имеют релятивный паритет признаков различия (Вернадский, 1939) и сходства (Юшкин, 2002). Устойчивость совместной эволюции живого и косного вещества обеспечивают устойчивое динамическое равновесие биосферы. “Спокойствие Природы”, подобное стоячим волнам, не может нарушить никакая сила. Пусть она даже будет сравнима с геологическими процессами. Да сила такая и находится в биосфере, и является ее неотъемлемой частью. И имя ей — Человек.

В составе человека, (см. таблицу) [1], большую, по номенклатуре, часть представляют микроэлементы (16) и ультрамикроэлементы (7). И, не смотря на то, что 99.98 % элементов в составе человека относятся к макроэлементам (11), микроэлементы играют не меньшую роль. Проще сказать о роли промышленности, или роли ремесла человека, которые напрямую “обогащают” тело человека [2, 3]. Часто такое “обогащение” инициирует различные патологические заболевания. Эволюция (телесная, физиологическая) человека представляется как вечное преодоление препятствий. В этом преодолении биоминеральным взаимодействиям уготована ведущая роль. “...Ключевой задачей в изучении биоминеральных взаимодействий является сравнительный анализ биологических и минеральных систем, поиски сходства и различий между ними...” [4].

Микроэлементы (Ми), вместе с макроэлементами (Ма) в костном веществе (далее в минералах) обнаруживают удивительную устойчивость в структурах. При этом, согласно закону минералогенетического резонанса (МГР), они (минералы) способны чутко реагировать на любые изменения внешних факторов (минералогенетической среды), и, изменяясь, изменять саму среду [5]. Вероятностно-статистический характер МГР для косного вещества определяется топологическими свойствами вероятностного пространства для Ми и Ма [6].

На рис. 1 и 2 представлены результаты сравнения топологии косного вещества с флуктуациями элемен-

Элемент		кг	%
Макроэлементы 10^{-2}%	O	43	61.35426
	C	16	22.82949
	H	7	9.987904
	N	1.8	2.568318
	Ca	1	1.426843
	P	0.78	1.112938
	S	0.14	0.199758
	K	0.14	0.199758
	Na	0.1	0.142684
	Cl	0.095	0.13555
	Mg	0.019	0.02711
Микроэлементы = 10^{-3} - 10^{-5} %	Fe	0.0042	0.005993
	F	0.0026	0.00371
	Zn	0.0023	0.003282
	Rb	0.00068	0.00097
	Sr	0.00032	0.000457
	Br	0.00026	0.000371
	Pb	0.00012	0.000171
	I	0.000032	4.57E-05
	Cu	0.000072	0.000103
	Al	0.000061	8.7E-05
	Cd	0.00005	7.13E-05
	Ba	0.000022	3.14E-05
	As	0.000018	2.57E-05
	Co	0.000014	2E-05
	Se	0.000014	2E-05
	Mn	0.000012	1.71E-05
Ультрамикроэлементы <math><10^{-5}</math>	Ni	0.000001	1.43E-06
	Zr	0.000001	1.43E-06
	Li	6.7E-07	9.56E-07
	V	1.1E-07	1.57E-07
	U	9E-08	1.28E-07
	Be	3.6E-08	5.14E-08
	Ra	3.1E-16	4.42E-16
ИТОГО		70.08478	100

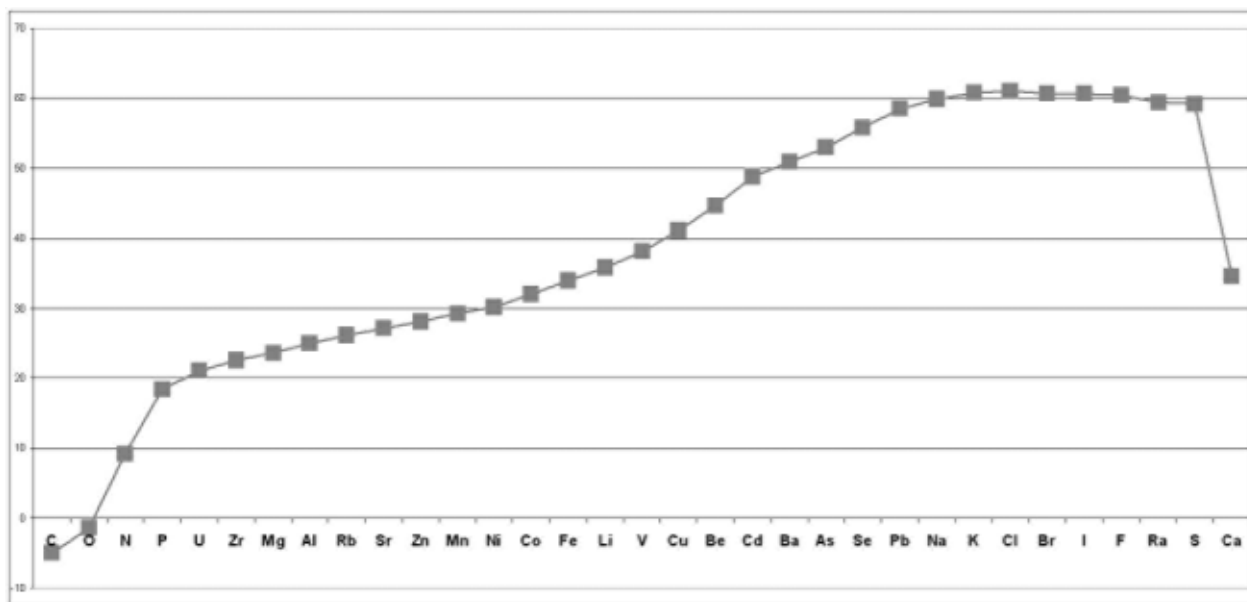


Рис. 1

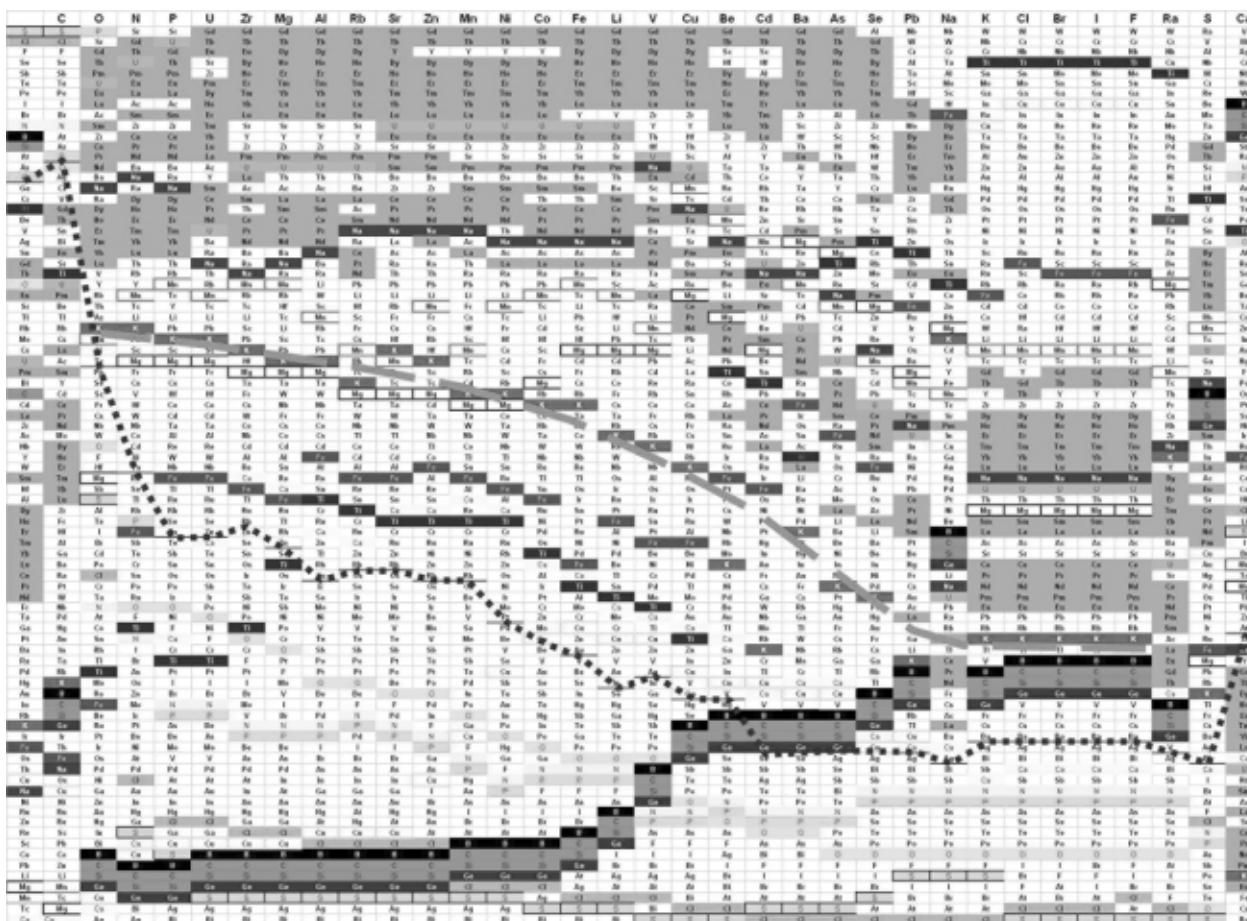


Рис. 2

тов в составе человека. Последовательно, исключая из расчета по одному элементу (до Cl многократная линейная корреляция) в составе человека, мы искали наибольший суммарный коэффициент (Σr , для 84 элементов), который отвечает флуктуациям косного вещества. В конце расчета, начиная с Cl (хлор), семь оставшихся элементов рассчитали совместно, исключая/включая поэлементно с понижением Σr . В резуль-

тате был получен “псевдоэволюционный” ряд элементов от C (углерод) до Ca(кальций), рис. 1. На графике выделены, условно, 4 области: IV — область начальных флуктуаций; III — область метастабильных флуктуаций; II — область структурированных флуктуаций; I — область некорректных корреляций.

На рис. 2 представлены 34 колонки, где 84 элемента отсортированы по убыванию (сверху — вниз) коэффи-

циента линейной корреляции (r). Н (водород) исключен из расчета по причине недостаточной изученности применяемой модели. Пунктиром показана граница отрицательных и положительных корреляций. Она является, как и должно быть, почти, зеркальным отражением графика на рис. 1.

Из представленных результатов расчетов можно сделать предварительные выводы:

1. Наблюдается исключительная (аномальная) роль кальция.

2. На участке IV—III наблюдается незначительный рост косной компоненты (в направлении к живой). Такой, расчетный эффект, возможно, подтверждает тезис, "... что именно минералы "научили" протобиологические системы редупликации..." [4],

3. Уверенно выделяются статистически "спаренные" группы: N-P (в 30 колонках), O-N-P (в 3 колонках), N-P-O (в 3 колонках) т.е. элементы, входящие в состав ДНК. Группу B-C-Si-Ge (в 32! колонках), можно признать статистическим открытием. В таком случае B-Si-Ge имеют теоретические перспективы, по целому ряду признаков и аналогий, находиться в ДНК.

4. Редкоземельная группа, во главе с Gd занимает практически большую часть статистического пространства (20 колонок). В качестве примера приводятся аномальные значения TR в стоковых (городская канализация) водах г.Ухты.

5. Граница между живым и костным веществом, исходя из результатов исследования, не определена и оценивается равновесием (биосферное, биотермодинамическое ?) между легкими элементами (живое вещество) и тяжелыми (TR, U, Ra и др. — косное вещество) через хозяйственную деятельность.

Автор приносит искреннюю благодарность Н. П. Юшкину, Ю. А. Ткачеву, П. П. Юханову, В. А. Салдину, В. Д. Тихомировой, С. К. Кузнецову, В. И. Ракину, В. П. Лютюеву, Ю. В. Глухову, В. Н. Филиппову; В. М. Винокурову, А. А. Галееву (КГУ); В. А. Копейкину, О. С. Кочеткову (УГТУ); Р. В. Галиулину (ИК РАН); Б. И. Пирогову (МГТРУ) за многочисленные консультации, обсуждение и поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ-5191.2006.5.

Литература

1. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
2. Кукушкин Ю. Н. Химические элементы в организме человека // Соросовский образовательный журнал, 1998, № 5. С. 54—58.
3. Бельская Л. В., Голованова О. А. Особенности микроэлементного состава патогенных биоминералов на примере Омского региона // Спектроскопия и кристаллохимия минералов: Материалы международной научной конференции. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2007. С. 8—9.
4. Юшкин Н. П. Биоминеральные взаимодействия: 42-е чтение им. В. И. Вернадского. 12 марта 2002 г. / Н. П. Юшкин; отв. ред. Э. М. Галимов. М.: Наука, 2002. 60 с.
5. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии (избранные проблемы). Л.: Наука, 1977. 291 с.
6. Колониченко Е. В. Топология множества, связанного с фактами изоморфизма в минералах // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 47—49.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАТЕЧНЫХ КАЛЬЦИТОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ БИОГЕННОГО И АБИОГЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ (НА ПРИМЕРЕ СЮКЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БИТУМОВ)

Э. А. Королев¹, И. А. Хузин¹, С. С. Перверт¹, Л. В. Леонова², А. А. Галеев¹

¹Казанский государственный университет, Казань

²Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Объекты исследования данной работы — натечные формы эпигенетического кальцита, имеющие широкое распространение в карстовых полостях, в зонах разгрузки насыщенных гидрокарбонатом гидротермальных источников. В частности, была целенаправленно отобрана и изучена коллекция натечных кальцитов, имеющих широкое распространение на правом берегу Волги в пределах республики Татарстан. Это Сюкеевское битумное месторождение, разрезы п. Красновидово и Тенишево. Кальцитовые натечки приурочены главным образом к трещиноватым зонам сульфатно-карбонатных пород эвапоритового комплекса верхнеказанского подъяруса. Следует отметить, что

изредка встречаются зоны дробления со следами вторичной цементации, но без образований натечного кальцита. В узких трещинах также могут образовываться хрупкие, ажурные агрегаты похожие на плетеные сеточки. Часто в полостях выщелачивания встречаются сферолитовые агрегаты, состоящие из скаленоэдрических кристаллов кальцита. В объемных полостях, возникших при избирательном выщелачивании доломитов и доломитовых мергелей, эпигенетический кальцит наряду с натечными корочками образует небольшие по длине (до 6.0 см) сталактиты и почковидные агрегаты. Результаты изучения этих образований с помощью физических методов исследования

позволили предположить, что в образовании натечных форм кальцитов могли участвовать различные сообщества бактерий.

Основная проблема при выявлении минеральных ассоциаций, являющихся продуктами бактериальной жизнедеятельности, заключается в сложности определения биогенной составляющей, поскольку размеры минеральных бактериальных новообразований и их концентрации находятся на пределе разрешающей способности большинства приборов. Лишь комплексное использование высокоточных методов исследования позволяет в какой-то мере выявлять минеральные продукты биологического происхождения.

Характерной особенностью исследуемых образцов карбоната кальция Сюкеевского битумного месторождения является более или менее явное чередование светлых слоек и прослоев различной степени интенсивности и оттенков красного, коричневого или медово-желтого цвета. Такая цветовая гамма позволяет предположить наличие механической примеси закисного железа. Известно, что оно в рассеянном виде довольно широко распространено в доломитовых мергелях и тонких глинистых слоях, придавая им зеленую окраску. Интерес представляет минеральная фаза, в которую переходит железо во вторичных кальцитовых агрегатах.

Чтобы решить данную задачу был проведен дифференциальный термический микроанализ (ДТМА) различных форм эпигенетического кальцита. При шаге измерений $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту на кривых ДТМА отчетливо фиксируется две температурные области, где происходит изменение веса образцов. Первая область в интервале температур до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ характеризуется постепенным растянутым по времени спадом кривой ДТМА (на интегральной области), что характерно для маггемитовой фазы ($\gamma\text{-FeOOH}$). Вторая область отмечается в температурном интервале $550\text{—}600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Она характеризуется небольшим снижением кривой ДТМА, что свидетельствует о присутствии тонкодисперсного магнетита (FeFe_2O_4). Таким образом, железосодержащие минеральные фазы, присутствующие в кальцитовых агрегатах, представлены маггемитом и магнетитом.

Для обнаружения тонких структурных дефектов (изоморфных примесей и радиационных центров) использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР ПС100.X). Измерения производились в диапазонах общего спектра, в области марганца и в области радикалов.

В результате проведенных исследований и анализа полученных результатов, можно сказать, что эпигенетические кальциты характеризуются незначительным содержанием, либо отсутствием изоморфного Mn^{2+} (менее $10^{-3}\%$), тогда как доломитовые зерна вмещающей породы содержат изоморфные примеси ионов Mn^{2+} порядка $10^{-3}\text{—}1.0\%$. Подобная тенденция наблюдается и в отношении изоморфного включения Fe^{3+} . Последнее обстоятельство указывает на преобладающую восстановительную обстановку при образовании агрегатов натечных кальцитов. Радиационные

центры в кристаллах вторичных карбонатов практически отсутствуют, либо их содержание ниже порога чувствительности прибора, тогда как доломит вмещающей породы содержит относительно высокую концентрацию радиационных центров CO_3^- , CO_3^{-3} . Общим свойством для кальцитов и вмещающих пород является присутствие радикалов органического углерода (Rc-org), фиксируемых на спектрах ЭПР после лабораторного прогрева проб до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сигналы с параметрами $\Delta\text{H} \sim 1\text{--}3\text{ Гс}$, $g \sim 2.0027$ и температурой отжига $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ характерны для остатков рассеянного ископаемого органического вещества (ИОВ) животного происхождения [2]. Отсутствие сигналов в непрогретых пробах свидетельствует о низкой степени метаморфизма ИОВ, захороненного в минеральных матрицах в процессе образования агрегатов. Следы рассеянного ИОВ во вмещающих осадочных породах, не подвергавшихся существенному метаморфизму, являются следствием биологической активности в момент формирования осадка в пермское время, тогда как исследуемые натечные кальциты образовались значительно позже (N-Q).

Совместное образование кальцитовых кристаллов без изоморфной примеси Fe^{3+} и маггемит-магнетитовых кристаллов, по-видимому, является результатом коэволюции микробиальных сообществ с минералобразующей абиотической средой. Известно, что многие микроорганизмы обладают способностью концентрировать железо в виде тонкодисперсных гидроксидов железа и синтезировать небольшие количества наночастиц сильномагнитных соединений железа, типа магнетита [1]. Поэтому совместное присутствие небольшого количества маггемита и магнетита в зоне гипергенеза обычно трактуется как результат жизнедеятельности железобактерий. По аналогии с этим, можно считать маггемит-магнетитовые нанокристаллы, локализованные в кальцитовых агрегатах, биогенными новообразованиями. Косвенно на это указывает наличие в кристаллах эпигенетических кальцитов “белкового” органического вещества, образующего органо-минеральную ассоциацию с кристаллической матрицей.

На уровне гипотезы механизм совместного образования кальцитовых и маггемит-магнетитовых кристаллов можно представить следующим образом. Рост натечных форм кальцитовых агрегатов осуществляется путем последовательного отложения вещества, поступающего с пленочными растворами, покрывающими поверхность растущих новообразований. Медленный рост кальцитовых кристаллов сводит к минимуму наличие в них примесных, структурных дефектов, а отсутствие активных ионизирующих источников излучения обуславливает низкую концентрацию, либо отсутствие радиационных центров. В пленочном растворе помимо растворенных минеральных солей содержатся и разнообразные органические вещества. Являясь хорошей питательной средой для хемо- и гетеротрофных микроорганизмов, эти вещества служат субстратом для развития колоний микробиальных сообществ, в числе которых присутствуют и железобак-

терии. В процессе своей жизнедеятельности железобактерии выступают в качестве мощного потенциала задающего фактора окружающей среды, определяющего химизм железа. В результате процесс осаждения кальцита сопровождается биохимическим образованием минералов, содержащих соединения железа (магнетита и магнетита). По-видимому, белковое вещество микроорганизмов частично захватывается растущими кристаллами кальцита, и которое впоследствии проявляется в виде углеродного радикала при термической обработке образцов. Остается дискуссионной причина ритмичного чередования безжелезистых слоев

и прослоев с магнетитом и магнетитом, возможно это является следствием биологического цикла развития железобактерий в колониях.

Литература

1. Морозов В. В. Изоморфные замещения и другие магнетитоминералогические особенности железа в зоне гипергенеза // Автореферат ... д. ф.-м. н. Москва, 2006. С. 42.
2. Муравьев Ф. А. Литолого-минералогическая характеристика пермских маркирующих карбонатных горизонтов РТ // Автореферат на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Казань, 2007. С. 24.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПРОЦЕССЫ В БИОМИНЕРАЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

О. Б. Котова, А. В. Понарядов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

В биологии поверхностные явления играют важную роль прежде всего на клеточном, субклеточном и молекулярном уровнях организации живых систем. Различные биологические мембраны ограничивают клетку от внешней среды и обеспечивают её микрогетерогенность. На современном этапе развития представлений об организации приповерхностного слоя и поверхностных образований в минералогии исследования основываются на достижениях двух наук: физики (зонная теория) и химии (теория адсорбции и катализа). Применение новейших методов изучения позволило вплотную подойти к решению проблемы генезиса минералов и поверхностных фаз, выявить закономерности взаимодействия минералов с молекулами газовой фазы. В целом поверхностные явления в живых системах отличаются от таковых в неживой природе гораздо большей химической специфичностью, взаимной согласованностью во времени и пространстве. Например, изменение проницаемости мембраны в результате рецепции гормона на поверхности клетки вызывает многочисленные физико-химические и биохимические сдвиги в клетке, что в совокупности и определяет её реакцию на воздействие.

Поверхность, помимо рассмотренной функции (своеобразная мембрана-регулятор роста), является “полигоном”, на котором зародилась жизнь [1]. Поверхность глинистых минералов слоистого типа могла выступать не только в качестве сорбента, основная роль которого в осуществлении селективного отбора из смеси первичных аминокислот. Она может рассматриваться как матрица, несущая информацию, согласно которой идет упорядоченный синтез аминокислот в протобелке. Непосредственное влияние на последовательность включений аминокислот в белковую цепь могли оказать катионы железа (как трех-, так и двухвалентного), магния, алюминия... Таким образом, можно утверждать, что на поверхности минералов

содержится химический код генетической информации. Подтверждением рассмотренному в указанной работе ходу зарождения жизни служит теория М. Эйгена [2], по которой следующим шагом развития была трансляция нуклеиновых кислот.

Однако, по мнению академика Юшкина Н. П. [3] структурное соответствие минералов и макромолекулярных биосистем допускает и другие варианты зарождения жизни при содействии минералов. Так, исследования природных углеводородов неорганического происхождения говорят в их пользу как предшественников жизни. Основным фактором здесь является схожесть по составу и структуре. Наиболее совершенной моделью предбиологических систем считается волоконный керит из среднепротерозойских пегматитов Вольни (Украина). Как видно из названия минерала, волоконный, цилиндрический облик, который определяется внутренними факторами, отличает этот минерал от других, обычно бесформенных представителей семейства битумов. Для волокон характерно ветвление, закругление концов, в центре имеется полый канал. Биологические молекулы содержат не менее 1000 атомов. Керит, как это видно из его химической формулы — $C_{491}H_{386}O_{87}S(N)$, имеет 965 атомов. Присутствующие в ассоциации с керитом минералы, в том числе цеолиты, могут играть роль мембран.

Проникновение в наноразмерную минералогическую систему начинается с осознания понятия поверхностей или приповерхностной области S наноминерального вещества. С уменьшением размеров в области 1—100 нм наноминерал как структурная единица представляется почти пределом в увеличении площади поверхности. Высокая площадь поверхности обеспечивает очень специфические характеристики наноминералам, которые и создают непредсказуемый потенциал нанотехнологиям. Речь идет о необычных физических, химических и механических свойствах наноминералов, из-

меняющих кинетические и динамические характеристики. Кроме того, для нанобъектов характерно другое время протекания процессов и явлений: в силу особых физико-химических и геометрических характеристик возрастает “быстродействие”. Временная зависимость параметров системы частиц и случайный характер их образования предполагает наличие дуализма наносистем.

Сегодня существует несколько методов получения наноминералов: плазменное; осаждение из газовой фазы, включая диссоциативную фотосорбцию; электроосаждение; синтез из гелевых растворов; ударное измельчение; природное образование; гидрохимический метод.

Действие плазмы. В процессе действия плазмы сочетание очень высокой температуры с плазменной дугой используется для эффективного отделения атомных структур от основной массы вещества, которые вне плазмы быстро рекомбинируют в наночастицы.

Химическое осаждение из газовой фазы (включая диссоциативную фотосорбцию). Газовые молекулы избирательно реагируют с поверхностными центрами, образуя на поверхности определенные структуры (возможны случаи образования структур с последующим осаждением на поверхность подложки). Продукты реакций могут контролироваться, причем не только относительно состава, но и уровня нанометрического образования.

Электроосаждение. Электроосаждение включает аналогичные процессы, только контролируемая фаза осаждается из раствора, на который воздействует электрическое поле.

Синтез из гелевых растворов. Эта технология подходит для покрытия больших поверхностей определенных нанометрических соединений после отжига.

Ударные столкновения используются для разделения макроскопического вещества на нанокристаллические составляющие без изменения химического состава.

Гидрохимический метод используется для получения наночастиц слоистой структуры. Впервые нанотрубки диоксида титана были получены с помощью химического метода в 1998 году. Этот метод основан на щелочном воздействии на микрочастицы диоксида титана (аморфные или кристаллические) в интервале температур 110—150 °С. Отношение между TiO_2 и раствором NaOH обычно находится в пределах 0,0025—0,125 гр. (TiO_2) / мл. (NaOH).

Наноразмерные технологии предполагают изучение и внедрение механизмов извлечения ценных компонентов на молекулярном, атомарном и электронном уровнях, когда появляется возможность управления технологическими процессами на уровне формирования полезного компонента. Таким образом, происходит изменение понятия самого полезного компонента. Уже сегодня ведутся работы в этом направлении, например, опробована методика формирования наноструктур, разработаны приемы и методы модификации свойств поверхности наноразмерных оксидных минералов на примере диоксида титана. Выявлена кинетика сорбции CO_2 для нано- TiO_2 . Проводимые исследования позволят модифицировать свойства поверхности минерального сырья в нанотехнологических процессах, в том числе при формировании полезного компонента.

Природные образования нанобъектов могут формироваться примерно по тем же механизмам, которые лежат в основе лабораторных и промышленных методов.

Литература

1. *Браславец Л. М.* Минеральные кристаллы как начальное звено в информационном механизме абиогенеза // Материалы международного минералогического семинара “Минералогия и жизнь”. Сыктывкар, 1993. С. 18—20.
2. *Эйген М., Винклер Р.* Игра жизни. М., Наука, 1979.
3. *Юшкин Н. П.* Биоминеральные взаимодействия: 42-е чтение им. В. И. Вернадского, 12 марта 2002 г. М.: Наука, 2002. 60 с.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ В АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКИХ БЛЯШКАХ КАК ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Л. М. Ламанова

Томский государственный университет, Томск, Россия

Отсутствие специальных минералогических исследований в сфере кровеносной системы человека, привело к созданию неверного представления о скудности минерального состава этих патологических образований человеческого организма. Характерными минералами кровеносной системы, являются холестерин и апатит. Из других минералов, до последнего времени, отмечались только карбонаты кальция, брусит и октакальций фосфат [1]. Автором проводились минералогические исследо-

вания биопсийных и аутопсийных атеросклеротических кальцинатов из кровеносной системы человека. Все образцы были любезно предоставлены НИИ Кардиологии ТНЦ СО РАМН. Образцы извлеченные из формалина, высушивались на воздухе в течение суток, затем изучались под бинокляром, микроскопом, подвергались иммерсионному, спектральному, рентгеновскому и иногда микрозондовому анализу. В результате исследований выяснилось, что:

1. Все кальцинаты из кровеносной системы человека являются полиминеральными по своему составу.

2. Наибольшим разнообразием минералов отличаются атеросклеротические бляшки, за ними следуют сердечные клапаны, далее сосудистая стенка, миокард и т.д. Хотя не исключено, что в данной последовательности убывает лишь размерность минеральных зерен, доступная для изучения, а количество минеральных видов остается постоянным.

3. Минералы кальцинатов системы крови относятся к разным минералогическим классам: фосфатам, оксалатам, карбонатам, уратам, сульфатам, ацетатам, форматам, глицерофосфат, образуя скрытокристаллические или мелкокристаллические тонкозернистые агрегаты, недоступные для исследования методом оптической поляризационной микроскопии [2].

4. В ходе исследований атеросклеротических бляшек и сердечных клапанов методом микрозондового анализа, автором были во множестве обнаружены оксиды железа, хрома и титана [3].

5. Наряду с мелкими, недоступными для оптической микроскопии минеральными зёрнами, в атеросклеротических бляшках найдены более крупные (до 200 мкм) кристаллы различных минералов неизвестного состава (микрозондовый анализ пока не применялся, ввиду отсутствия финансирования). Эти минеральные зёрна и кристаллы свободно располагаются между расслоенными элементами стенок сосудов не будучи связанными с коллагеном. Прослеживается связь минеральных зерен с жировым веществом и с везикулоподобными капсулами белок-полисахарид-липидного состава. Пока неясно является ли эта связь генетической, или только пространственной.

Данная статья посвящается пятому пункту вышеприведенного списка. Общеизвестно, что обмен железа в организме тесно связан с обменом меди. Поскольку среди отложений в кровеносной системе были найдены в минеральной форме оксиды железа, хрома и титана (а именно: эсколаит, рутил, хромит, ильменит, пирофанит [3]), и если образование этих минералов связано с распадом белковых структур в кровеносной системе, то представляется логичным поиск в исследуемых образцах минералов меди. И действительно, при обследовании атеросклеротических бляшек и сердечных клапанов под бинокляром обнаружены зёрна ярко-зеленого, бледно-бирюзово-зеленого цвета, абсолютно прозрачные и непрозрачные, которые могут являться минералами меди. Размер зерен не превышал 200 мкм нижняя граница размеров зерен — менее 10 мкм. Эти зёрна принадлежат как минимум к трем различным минеральным видам, т. к. при изучении в иммерсионных жидкостях показывают различное преломление и двупреломление (все минералы помещены в иммерсионную жидкость с кварцевым показателем преломления).

На рис. 1 представлено зерно призматически-удлиненной формы, ярко-бирюзового цвета без спай-

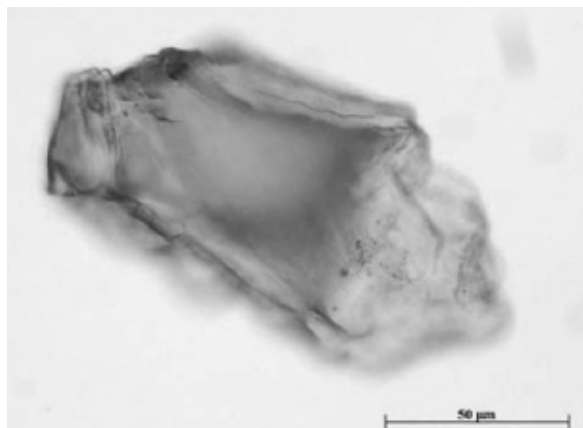


Рис. 1. Зерно ярко-бирюзового цвета

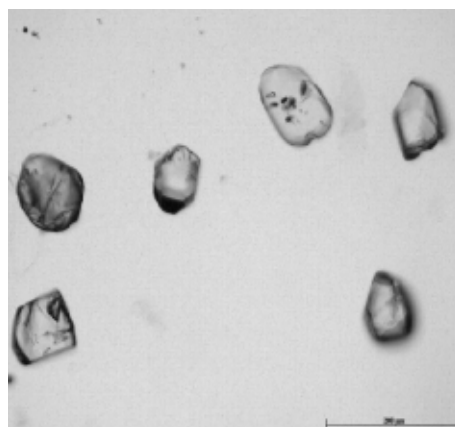


Рис. 2. Шесть прозрачных высокопреломляющих зерен

ности, с внутренними непрозрачными включениями. Двупреломление минерала около 0.016-0.020, преломление не менее 1.650. Два других прозрачных светло-бирюзовых минерала имеют более высокий показатель преломления и двупреломление, но между собой отчетливо различаются по двупреломлению (у первого около 0.1, у второго в два раза ниже).

На рис. 2 представлены шесть прозрачных и почти бесцветных зерен трех минеральных видов. Самое крупное зерно (120 мкм по удлинению) желтоватого цвета, овальной формы с большим количеством внутренних включений (пять призматических черного цвета кристаллов и два призматических прозрачных) имеет относительно низкие показатели преломления и высокое (около 0.1) двупреломление. Остальные минералы, представленные на рис. 1, имеют более высокие показатели преломления, двупреломление около 0.05, и содержат включения шестоватых бесцветных кристаллов. Между бесцветными короткостолбчатыми бипирамидальными кристаллами выделяется уплощенное розоватое зерно с шагреновой поверхностью и прямым погасанием.

На рис. 3 показан обломок хрупкого шестоватого кристалла серого цвета, размером 140—50 мкм (первоначальная длина кристалла составляла 400 мкм). Кристалл обладает сильным плеохроизмом от темно-серого до почти бесцветного, двупреломление около 0.040, показатели прелом-

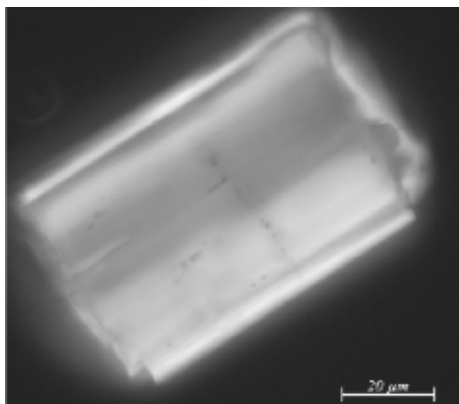


Рис. 3. Плеохроирующий минерал серого цвета

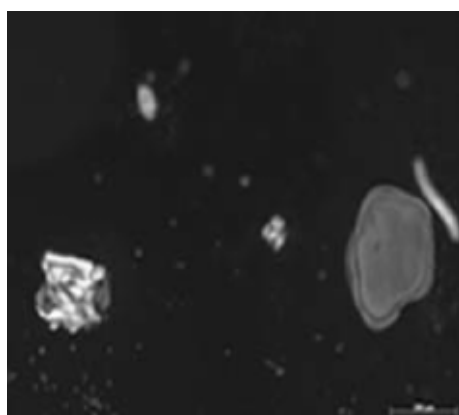


Рис. 4. Минералы с низкими показателями преломления

ления повышенные. Имеется спайность как минимум в одном направлении, погасание прямое. На рис. 4 представлены два минерала с показателем преломления близким к показателю преломления кварца, но с различным двупреломлением. Крупное зерно имеет размеры 340—240 мкм, и двупреломление второго порядка. Меньшее зерно имеет размер 200-200 мкм, двупреломление 0.012 и глобулярное строение.

Размер статьи не позволяет представить в полном объеме разнообразие минеральных видов атеросклеротических бляшек. Тем не менее, представленные на рисунках 9 минеральных видов, свидетельствуют о сложности и многообразии минералообразующих процессов, протекающих в органах кровеносной системы.

Литература

1. Титов А. Т., Ларионов П. И., Зайковский В. Н., Иванова А. С. Образование фосфатов кальция в органах кровообращения // *Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии*. Сыктывкар, 2000. С. 118—120.
2. Ламанова Л. М. Анализ минерального состава массивных кальциатов сердечных клапанов методом рентгеноструктурного анализа.
3. Ламанова Л. М. Оксиды железа, хрома и титана в кровеносной системе человека // VIII Международная конференция “Новые идеи в науках о земле”, М., 2007, в печати.

ПЕРВЫЙ ОПЫТ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПАНЦИРЕЙ ИСКАПАЕМЫХ ДИАТОМЕЙ

Э. И. Лосева, В. Н. Филиппов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Палеонтологические методы, как известно, являются основой стратиграфического расчленения отложений. Стратификация антропогена нередко базируется на других методах, поскольку его длительность составляет всего 1.8 млн лет, и за это время биота претерпела не столь значительные эволюционные преобразования, хотя она порой резко изменялась, реагируя на климатические ритмы. В ряде случаев происходили и однонаправленные изменения, проявлявшиеся в исчезновении со временем некоторых форм и возникновении новых.

Один из авторов (Э. И. Лосева) много лет занимается четвертичной геологией и изучением диатомовых водорослей на европейском Севере. Эти одноклеточные растения имеют кремнистый панцирь, способный сохраняться в ископаемом состоянии миллионы лет. Нами изучены десятки комплексов пресноводных и морских диатомей от позднего плиоцена до голоцена. Сводный плейстоценовый комплекс европейского Северо-Востока охватывает более 900 видов и внутри-

видовых таксонов [2]. Отличия в составе разновозрастных комплексов состоят в присутствии в более древних сообществах группы реликтовых видов, исчезающих на рубеже средний — поздний неоплейстоцен (порядка 110 тыс. лет назад). Однако “знаковые” формы обычно встречаются редко, поэтому для их выявления нужен весьма представительный материал.

Мы предприняли попытку поиска возрастных различий в химическом составе панциря диатомей, для чего провели рентгено-спектральный анализ панцирей разного возраста и экологии.

Первые микронзондовые анализы панцирей пресноводных диатомей проведены весной 2000 г. В качестве подложки использовалось покровное стекло. Образцы подготовлены по общепринятым методикам [1] с использованием тяжелой жидкости, центрифугированием и отмывкой. Из капли взвеси полученного осадка в дистиллированной воде, помещенной на предметном стекле, после ее высыхания, препарировальной иглой в световом микроскопе МБИ-6 отбирались створки диа-

томей и переносились на покровные стекла, либо капля помещалась сразу на покровное стекло и после высыхания просматривалась. Подготовленные препараты напылялись углеродом и затем анализировались в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) типа JSM-6400 фирмы "Jeol", оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром фирмы "Link" с программным обеспечением ISIS-300 и волновым рентгеновским спектрометром фирмы "Microspec". Микрозондовые анализы выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ и токах зонда порядка 1 нА.

Диатомовые были отобраны из четырех пресноводных местонахождений разного возраста и географического положения — от позднеплиоценовых в Прикамье до поздненеоплейстоценовых на Пай-Хое. Каждый панцирь исследовался в двух-трех точках. Был выполнен 21 анализ 11 форм. Выяснилось, что даже при анализе одного экземпляра в разных точках выявляются разные содержания элементов и каких-либо закономерностей не наблюдается.

Осенью того же года на 16-м Международном диатомовом симпозиуме в Греции был представлен доклад S. Коерр *et al.* [3] о результатах рентгено-спектрального анализа панцирей современных эдафических диатомей. Анализы показали значительное загрязнение некоторых кремневых панцирей стронцием и другими элементами, включая рубидий и вольфрам. Они ссылаются на работы других исследователей (Lewin 1961, Hurd 1973, Van Bennekom & Van der Gast 1976, Hamilton *et al.* 1997, Gillan & Gadee 2000), которые

обнаружили в панцирях помимо кремния такие элементы, как алюминий, железо, медь, марганец, магний, кальций.

В 2006 г. мы вновь обратились к рентгено-спектральному анализу панцирей. Теперь для сравнения были изучены диатомеи из морских комплексов разного возраста и географического положения от эоплейстоценовых из низовьев Печоры до поздненеоплейстоценовых в бассейне р. Ваги. Препараты были сделаны в двух вариантах — на стекле и на углеродной подложке. При сравнении результатов анализов по разрезу Пасьва на стекле (32 анализа) и на углеродной подложке (33) обнаружилось, что в образцах на стекле содержания натрия, магния и кальция оказались значительно выше. Поскольку состав самого стекла мог отражаться на результатах, в дальнейшем мы перешли на анализы только на углеродной подложке.

В конечном итоге выполнено 117 анализов 17 морских образцов на углеродной подложке из четырех разновозрастных местонахождений и 203 анализа 26 пресноводных образцов также из четырех разновозрастных местонахождений. Каждый образец анализировался в 3—15 точках. Разброс значений оказался достаточно большой. Так, в 15 анализах створки *Pinnularia cardinalis* (рис. 1) из обн. 908 (Морею) выявлено содержание SiO₂ от 89.84 до 99.62 (среднее 97.55 %); Al₂O₃ — от аналитического нуля до 2.93 (1.15 %); Fe₂O₃ — 0—0.61 (0.21 %) и K₂O — 0—0.47 (0.13 %). Измерения, проведенные в одной и той же точке, практически идентичны.

Таблица 1

Химический состав панцирей морских ископаемых диатомей

Оксиды	Разрезы				Среднее
	1	2	3	4	
SiO ₂	89.91 (78.81–94.61)	95.08 (85.97–97.85)	93.48 (82.92–98.17)	92.93 (79.43–98.53)	92.74 (78.81–98.53)
TiO ₂	0.18 (0–3.97)	–	0.22 (0–0.62)	–	0.10 (0–3.97)
Al ₂ O ₃	4.84 (2.25–8.99)	2.66 (1.02–7.10)	2.85 (1.17–4.78)	3.80 (0–10.69)	3.59 (0–10.69)
Fe ₂ O ₃	1.20 (0–4.46)	0.20 (0–1.47)	0.63 (0–2.13)	0.81 (0–4.16)	0.74 (0–4.46)
MgO	0.43 (0–2.09)	0.03 (0–0.93)	0.07 (0–1.23)	0.15 (0–1.91)	0.18 (0–2.09)
CaO	0.01 (0–0.28)	0.01 (0–0.23)	0.04 (0–0.66)	0.03 (0–0.59)	0.03 (0–0.66)
Na ₂ O	–	–	–	0.19 (0–6.48)	0.05 (0–6.48)
K ₂ O	1.50 (0.58–3.16)	0.58 (0.3–1.91)	0.70 (0–1.72)	0.65 (0–2.76)	0.84 (0–3.16)
SO ₃	0.52 (0–1.82)	0.40 (0–1.9)	1.28 (0–9.52)	–	0.55 (0–9.52)
Сумма	99.28	98.96	99.27	98.56	98.82

Разрезы: 1 — скв. 1-Я, низовья Печоры, эоплейстоцен, 3 образца, 30 анализов;
2 — скв. 343, Большеземельская тундра, средний неоплейстоцен, 3 образца, 24 анализа;
3 — скв. 502, Западное Притиманье, средний неоплейстоцен, 3 образца, 30 анализов;
4 — обнажение Пасьва, бассейн р. Ваги, поздний неоплейстоцен, 8 образцов, 33 анализа.
Среднее — все анализы (117) морских диатомей.

Химический состав панцирей пресноводных ископаемых диатомей

Оксиды	Разрезы				Среднее
	1	2	3	4	
SiO ₂	86.16 (65.73–94.70)	92.66 (76.87–98.49)	98.85 (89.84–99.73)	95.53 (92.51–99.17)	93.19 (65.73–99.73)
TiO ₂	1.03 (0–2.34)	–	–	–	0.02 (0–2.34)
Al ₂ O ₃	2.15 (0–28.92)	3.89 (0.89–5.46)	1.13 (0–3.49)	2.00 (0–4.87)	3.21 (0–28.92)
Fe ₂ O ₃	1.03 (0–13.02)	1.40 (0–7.83)	0.20 (0–0.97)	0.07 (0–0.86)	0.73 (0–13.02)
MgO	0.42 (0–2.32)	0.18 (0–4.20)	–	–	0.18 (0–4.20)
CaO	6.08 (1.68–23.17)	0.01 (0–0.24)	–	–	1.99 (0–23.17)
K ₂ O	0.26 (0–1.98)	0.01 (0–1.64)	0.12 (0–0.91)	0.66 (0–1.87)	0.40 (0–1.98)
SO ₃	–	0.05 (0–0.60)	0.02 (0–0.78)	0.55 (0–3.18)	0.12 (0–0.78)
Cl	–	0.04 (0–0.31)	0.03 (0–0.72)	–	0.02 (0–0.72)
Сумма	96.15	98.84	100.35	98.81	99.86

Разрезы: 1 — Омара, Прикамье, поздний плиоцен, 10 образцов, 64 анализа;
 2 — обн. 343, Пай-Хой, эоплейстоцен, 5 образцов, 49 анализов;
 3 — обн. 908, Морею, средний неоплейстоцен, 4 образца, 52 анализа;
 4 — скв. КС-18, Пай-Хой, поздний неоплейстоцен, 7 образцов, 39 анализов.

Среднее — все анализы (203) пресноводных диатомей.

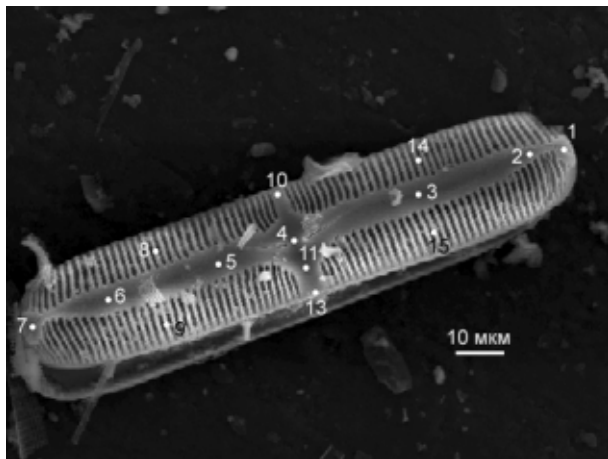


Рис. 1. *Pinnularia cardinalis* (Her.) W. Sm. из обн. 908 и точки измерений. Точки 11 и 12 совмещены

Результаты анализа всех образцов представлены выше в табл. 1 и 2. Рассмотрение их показывает следующее. Доминирующим компонентом является кремнезем (92.74 в морских и 93.19 % в пресноводных). В морских образцах в среднем на полтора порядка меньше кальция, чем в пресноводных образцах, но больше серы и калия. В образцах разного возраста различия малозначительны. Так, в морских эоплейстоценовых образцах из скв. 1-Я (низовья Печоры) отмечается больше магния, калия и железа. В образцах верхнего неоплейстоцена обнажения Пасьва отмечено присутствие натрия. Пресноводные образцы верхнего плио-

цена разреза Омара (Прикамье) отличаются более высоким (более чем на два порядка) содержанием кальция, по сравнению с эоплейстоценовыми образцами (обн. 343, Пай-Хой), а в образцах среднего (обн. 908, Морею) и верхнего неоплейстоцена (скв. КС-18, Пай-Хой) кальций не фиксируется. Только в разрезе Омара отмечается незначительное содержание титана, а в обн. 343 и 908 — хлора.

При изучении диатомей в обн. 908 мы обратили внимание на “неопознанные объекты” в виде конусовидных сегментированных “трубок” длиной порядка 100 мкм и шириной около 10 мкм (рис. 2). Анализ состава этих “тру-



Рис. 2. Фрагменты “трубки” рядом со створкой морской переложенной диатомеи *Paralia sulcata* (Ehr.) Cl. из обн. 908

бок” дал неожиданные результаты. Содержание кремнезема в них оказалось 42.49—71.80 (в среднем 53.59 %); существенную долю составили такие элементы, как цинк (более 10 %), кадмий (9.5) и йод (более 5.5 %). Дело в том, что при обработке породы использовались тяжелые жидкости йодистый кадмий и калий, а для осветления — гранулы цинка. Таким образом, “трубки” оказались прекрасными абсорбентами упомянутых элементов. Принадлежность “трубок” к каким-либо микроорганизмам пока установить не удалось.

Данные результаты являются предварительными, и в дальнейшем целесообразно расширить как возра-

стной предел изучаемых объектов (от мела и палеогена до современности), так и их географию.

Литература

1. Диатомовый анализ. Кн. 1. М.; Л. 1949. 239 с.
2. Лосева Э. И., Стенина А. С., Марченко-Ваганова Т. И. Кадастр ископаемых и современных диатомовых водорослей европейского Северо-Востока. Сыктывкар: Геопринт, 2004. 156 с.
3. Koepp, S. J., Ganger M., McCormick, J. M., and Koepp L. X-Ray analysis of the frustules of edaphic diatoms // 16th IDS, 2000. Proceedings 2001. P. 519—527.

ПРОЦЕССЫ БИОГЕННОГО МАРГАНЦЕОБРАЗОВАНИЯ НА ДНЕ ОКЕАНА

Г. Н. Лысюк

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

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. Объектами наших исследований были рудные наноразмерные фазы пеллагических железомарганцевых конкреций Тихого океана.

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 Чухрова Ф. В. с соавторами [1] 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.

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 октаэдрических 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 железо-марганцевых 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 [2].

Вернадит может образовываться и путем структурной трансформации тодорокита при участии микроорганизмов. Экспериментально такое замещение было осуществлено Г. А. Дубининой с использованием мар-

ганецооксиляющего микроорганизма *Metallogenium* [3].

В исследованных нами при помощи электронного сканирующего микроскопа образцах железомарганцевых конкреций были обнаружены все вышеперечисленные проявления биогенного фактора. 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.

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.

Еще одним проявлением бактериального фактора в процессе роста конкреций и формировании марганцевых тонкодисперсных минералов является обнаруженное нами наличие цианобактериального мата в межслоевом пространстве конкреций. Состав цианобактериального мата (в %): MnO — 48.35; Fe₂O₃ — 6.23; MgO — 8.67; Al₂O₃ — 5.05; SiO₂ — 4.45; NiO — 3.63; Na₂O — 2.30; CuO — 2.19; CaO — 1.31; K₂O — 0.68.

Электронно-микроскопические исследования внутренних зон конкреций показали широкое развитие биопленок в межслоевом пространстве конкреций. Такие биопленки сложены бактериями веретенообразных, палочковидных, кокковидных форм и нитчатых чехлами бактерий. Состав бактериальной массы составляет (в %): MnO — 28.34; Fe₂O₃ — 17.14; SiO₂ — 7.11; CaO — 2.41; TiO₂ — 1.90; Na₂O — 1.74; Al₂O₃ — 1.73; MgO — 1.30; P₂O₅ — 1.25; SO₃ — 1.25; CoO — 0.68; NiO — 0.53; K₂O — 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, что свидетельствует об их участии в современном процессе минералообразования на дне океана.

О существенном влиянии биогенного фактора в процессе формирования железомарганцевых конкреций свидетельствуют многочисленные находки тонкодисперсных самородных металлов. 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).

В рудных зонах железомарганцевых конкреций, а также в марганценосных корках выветривания 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 микронзондовых 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.

Литература

1. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Рудницкая Е. С. и др. О вернадите // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. №6. С. 5—19.
2. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
3. Дубинина Г. А. Изучение экологии железобактерий пресных водоемов // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1976. 46. С. 575—592.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ В АГАТОВЫХ СЕКРЕЦИЯХ ПО ДАННЫМ ЭПР

В. П. Лютоев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Агатовая минерализация связана с процессами гидротермальной деятельности в областях активного вулканизма на их более поздней или заключительной стадии. Органическое вещество углеводородного состава, законсервированное в агатах различного генезиса, по-видимому, играло важную роль в формировании агрегата [1, 3]. Следы органического вещества в этих кремнеземных матрицах виде свободных радикалов могут быть выявлены методом ЭПР.

В спектрах ЭПР прогретых агатов с Северного Тимана, приобретающих насыщенную черно-белую полосчатую окраску, зарегистрирована синглетная линия лоренцевой с $g = 2.0026$ и $\Delta B_{гр} = 0.1—0.25$ мТ (рис. 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 коррелирует с интегральной интенсивностью линии, что указывает на эффект обменного сужения сигнала. Аналогичный спектр ЭПР ($g = 2.003$, $\Delta B_{гр} = 0.5$ мТ), наблюдался в черных опалах [2]. 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 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 . После облучения интенсивность линий повышается. Аналогичный эффект достигается отжигом образцов при 250 °С. Низко- и высокополевые компоненты СТС спектров ЭПР этих радикалов отличаются различной шириной линий (рис. 2). Такое неоднородное уширение является следствием заторможенного вращения органических молекул в матрице минерала. Термическая стабильность органических радикалов не превышает 300 °С, но они могут быть частично восстановлены искусственным облучением. После высокотемпературного отжига (>500 °С) органические радикалы разрушаются необратимо.

В некоторых образцах халцедонов Полярного Урала нами обнаружены также свободные органические радикалы, локализованные в газовой или жидкой фазах закрытых микропор халцедоновых агрегатов. Органические радикалы проявляются в спектрах ЭПР в виде ряда групп узких изотропных линий, симметрично расположенных относительно центра с $g = 2.000$ (рис. 3).

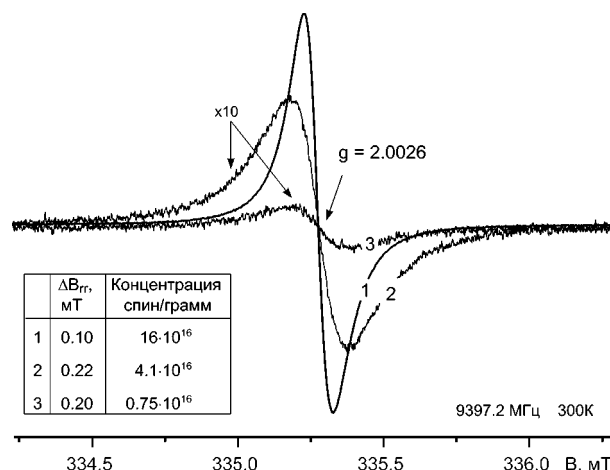


Рис. 1. Спектры ЭПР халцедона с карбонизированным органическим веществом, проявляющего в прокаленных (~ 500 °С) агатах северо-тиманских проявлений: черная (1), темно-серая (2) и полосчатая серо-белая (3) зоны халцедона

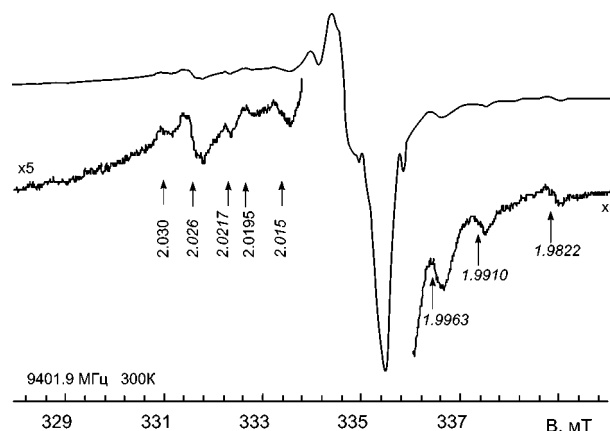


Рис. 2. Следы линий адсорбированных на кремнезем органических радикалов в спектрах ЭПР халцедона (обр. А4/92, Северный Тиман)

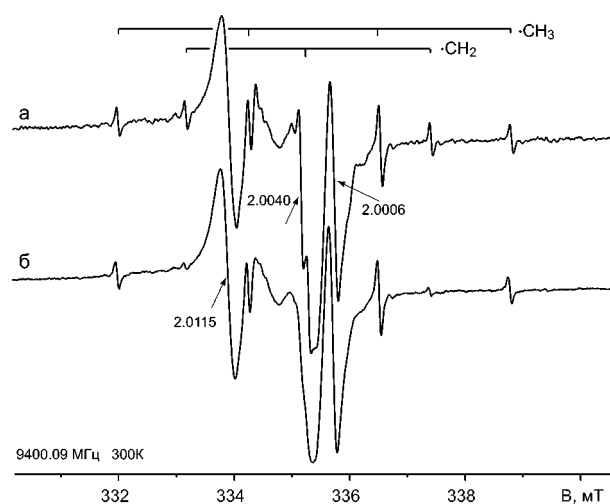


Рис. 3. Спектры ЭПР органических радикалов в голубом халцедоне с Полярного Урала (обр. ХЦ-32) снятые при мощностях СВЧ в резонаторе 7 (а) и 20 мВт (б)

Основная группа линий, насыщающихся при относительно больших мощностях СВЧ, представляет собой кватреть 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 $\cdot\text{CH}_3$ [4] алкильного типа. Эти радикалы в свободном состоянии нестабильны, однако в некоторых матрицах, например в силикагелевых пористых структурах $\cdot\text{CH}_3$ является долгоживущим при нормальных условиях [5].

При малой мощности СВЧ в спектрах ЭПР нами 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. Сверхтонкое расщепление в одном из 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.

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 (рис. 3). Часто в халцедонах регистрируется одиночная, почти симметричная линия ЭПР с $g = 2.0115$ и шириной 0.26 мТ (рис. 3). Линия насыщается при высоких мощностях

СВЧ излучения. 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 пероксильных радикалов $\text{ROO}\cdot$ [4].

Работа выполнена при поддержке гранта НШ-5191-2006.5.

Литература

1. Годовиков А. А., Рупинен О. И., Моторин С. Г. Агаты. М.: Недра, 1987. 368 с.
2. Мицюк Б. М., Багмут Н. Н., Матяш И. В., Федотов Ю. В. О природе спектров ЭПР черных опалов Вольни // Конституция и свойства минералов. Киев, 1974. Вып. 8. С. 105—106.
3. Халцедоны Северо-Востока СССР / В. И. Гончаров, М. Е. Городинский, Г. Ф. Павлов и др. М.: Наука, 1987. 191 с.
4. Gerson F., Huber W. Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 464 p.
5. 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.

СТРУКТУРЫ МИКРОКОДИУМ В СОВРЕМЕННЫХ ТРАВЕРТИНАХ

Т. В. Майдль¹, И. А. Мурзина²

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,

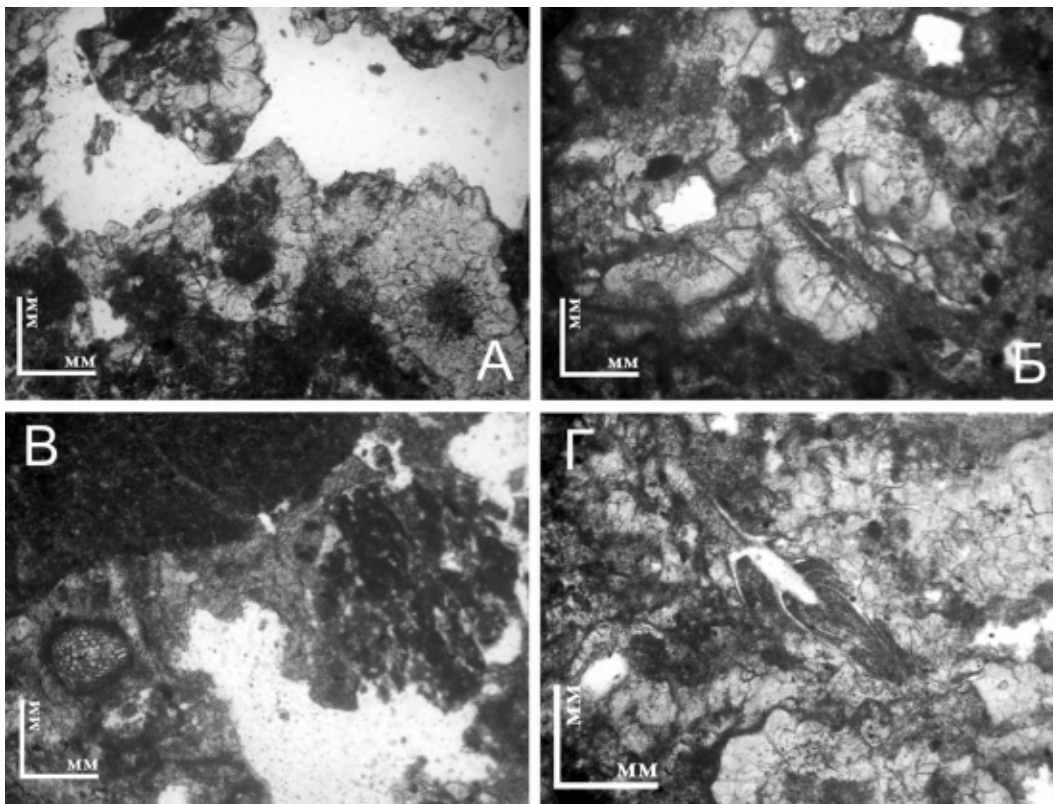
Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия

Органоминеральные образования *Microcodium*, получившие свое название вследствие первоначально отнесения их к зеленым кодиевым водорослям в начале 20-го века, до настоящего времени вызывают интерес исследователей. Представление об генезисе данных образований, претерпели эволюцию от биогенных механизмов (известь выделяющие водоросли,) до педогенных (минерализация симбиотических ассоциаций корней растений и почвенных грибов) и гипергенной субаэральной проработке любого субстрата [1, 2 и др.].

При изучении современных травертинов источника Васькин ключ на р. Сухоне (Вологодская область) среди типичных для данных образований структур нами были обнаружены также и структуры

Microcodium, присутствующие в ассоциации с колониями почвенных грибов и стеблей и корневой системы листостебельного мха *Cratoneuron filicinum* (Hedw.) Spruce. (Определение Т. П. Шубиной, Институт биологии Коми научного центра УрО РАН).

Морфологические особенности формирующих структуру *Microcodium* кальцитовых агрегатов, их взаимоотношение с сохранившимися органическими структурами корневой системы и грибов (см. рисунок), позволяют рассматривать формирование структур *Microcodium* как результат чередующихся процессов насыщения — выпаривания гидрокарбонатных растворов из субстрата, обладающего естественной (первично биогенной) капиллярной и субкапиллярной гигроскопической системой.



Структуры *Microcodium* в травертинах:

А — типичные структуры *Microcodium*, сформированные в виде щеток кристаллов кальцита вокруг fossilизированных и частично минерализованных стебельков мха. Вверху и справа скопления стеблей со свободными от минерализации каналами. Б — нарастание агрегатов *Microcodium* на корнях и корневых отростках мха. В — корневая система мха с колониями грибов различной степени сохранности. Зона насыщения водами отчетливо фиксируется большей размерностью и прозрачностью зерен кальцита. Проявлений *Microcodium* не отмечается, что свидетельствует об не обязательном наследовании первичных органогенных структур. Г — интенсивное развитие микрокодиевых структур в зоне развития капиллярных корневых отростков. (Река Сухона, источник Васькин ключ, фото шлифов при параллельных николях)

Литература

1. Маслов В. П. Атлас породообразующих организмов. М.: Наука, 1973. 267 с.
2. Малышева Е. О., Антошкина А. И. Микрокодии в

верхнепермских отложениях Печорского бассейна как показатель субаэральных условий // Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар, 1996. С. 156—157.

О ВОЗМОЖНОМ СПОСОБЕ ЗАПОЛНЕНИЯ МИОСПОР АМОРФНЫМ КРЕМНЕЗЕМОМ В ПЕРМСКИХ ОСАДКАХ СЕВЕРА РУССКОЙ ПЛИТЫ

Л. М. Медведева, Т. Ф. Букина

Отделение геологии НИИ ЕН СГУ, Саратов, Россия

Рассматриваемый вопрос относится к категории мало изученных и дискуссионных явлений. Заполнение растительных остатков, в данном случае спор и пыльцы, аутигенным кремнезёмом привело к образованию псевдоморфоз кварца по миоспорам. Ими образованы многие палинокомплексы из красноцветных средне- и верхнепермских отложений междуречья Северной Двины и Пинеги и страторегии Прикавказского Поволжья [1].

Как уже отмечалось [2], у окварцованных миоспор хорошо сохраняются морфологические особенности: очертание пыльцевых зерен, количество воздушных мешков и теней у представителей голосеменных, элементы скульптуры (точечность, зернистость, бугорчатость) у спор папоротникообразных.

Проведенные исследования выявили модификацию замещающего споры минерала — как α -кварц, его оптические свойства [2]. Выявленная модификация характеризуется низкотемпературными условиями образования при невысоких давлениях. При таком режиме окремнение сопровождается загрязнением структурными примесями. В нашем материале окварцованные миоспоры в качестве примеси часто содержат окислы железа, что затрудняет их узнавание среди других микролитов.

Стадийность образования минералов кремнезема в предыдущей статье [2] нами не рассматривалась. Трудно судить, осуществлялась ли минерализация от опала до кварца, либо она протекала от аморфного кремнезема через кристобалит к образованию кварца, как это показала И. И. Плюснина [3]. Если предположить такой способ замещения, то после отложения аморфного кремнезема, уже через $6 \cdot 10^7$ лет является кварц.

Осаждение коллоидного кремнезема может происходить при встрече речной и морской воды, наличие электролитов в морской воде вызывает адсорбцию кремнезема из истинных растворов на твердых частицах. Источником кремния отчасти могла быть мономерная ортокремниевая кислота, образующаяся при растворении силикатов, а также коллоиды гидротермального происхождения [3]. Для решения этих проблем требуются очень сложные исследования — сначала выяснения природы самого аморфного кремнезема, а затем исследования мацерированных миоспор с целью поиска промежуточных фаз перехода.

Если энергия активации процесса зарождения аморфной фазы меньше необходимой для зарождения кристаллической, образуется аморфный конденсат с которого чаще всего начинается в низкотемпературных природных условиях метаморфическая ре-

акция для кремнезема [3]. Осуществляется ступенчатый характер кристаллизации низкотемпературного кремнезема, сначала возникают метастабильные фазы, переходящие потом в стабильные. Первым из геля должен кристаллизоваться кристобалит. Все данные подтверждают реальность при низкотемпературных условиях первичного образования кристобалита. Нередко при полиморфных превращениях наблюдается задержка окончательной кристаллизации и промежуточные полиморфные фазы могут неопределенно долго сосуществовать в метастабильном состоянии. На поиски таких фаз и должны быть нацелены тонкие минералогические исследования мацератов.

Фазовый переход кристобалита в кварц осуществляется в тонкодисперсном состоянии. Химические превращения на поверхности твердого тела осуществляются таким образом, что некоторые конфигурации атомов исходной твердой фазы сохраняются в новой твердой фазе, что, вероятно, и наблюдается при замещении аморфного кремнезема, заполняющего миоспоры в конечном итоге кварцем в виде монокристаллов не разделенных на домены. В условиях низкотемпературных процессов, скорее всего, осуществляется следующий переход: кремнистый гель — низкотемпературный α -кристобалит неупорядоченный α -кристобалит — неупорядоченный α -кварц — упорядоченный α -кварц [3].

Модификационные превращения низкотемпературного кремнезема следует рассматривать как изменения природных минералов в геологических условиях в твердом состоянии. В некоторых случаях сохраняются признаки образования кварца из студнеобразной массы. Чаще всего конкреции кремнезема образуются вследствие поступления геля в пустоты и последующей его кристаллизации. С увеличением возраста уменьшается доля кристобалит-тридимитовой составляющей и соответственно увеличивается доля кварцевой составляющей.

Предположить можно следующее. В воде мелководно-морских, выпаривающихся в условиях позднепермского аридного климата, акваторий, на севере Русской плиты были высокие концентрации аморфной кремниевой кислоты, возможно с участием мономерной ортокремниевой кислоты. Частичная гидротермальная природа растворенного кремния при этом не исключается. Кремнезем заполнял мельчайшие пустоты в миоспорах. Через длительное время происходило его постадийное превращение сначала в кристобалит, а затем в α -кварц. Однако твердость миоспоры приобретали еще до уплотнения осадка. Сохранение ими объемности свидетельствует о том, что кристал-

лизация первичного кремнезема происходила на стадии седиментации и раннего диагенеза, когда миоспоры в осадке находились в недеформированном состоянии. Там где этот процесс не осуществлялся миоспоры имели исключительно уплощенную форму. Опираясь на теоретические и практические предположения, дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение мацератов с помощью электронно-микроскопической, микрозондовой техники, рентгеноструктурного анализа с целью выявления в остатках окварцованных миоспор промежуточных стадий кристаллизации кремнезема.

Литература

1. Медведева Л. М. Псевдоморфозы по миоспорам в верхнепермских отложениях севера Русской платформы // Актуальные проблемы палинологии на рубеже третьего тысячелетия: Сб. научн. статей. М., 1999. С. 174—176.
2. Медведева Л. М., Букина Т. Ф., Былинкина Н. Н. Псевдоморфозы кварца по миоспорам Верхней перми Русской плиты // Кварц, кремнезем: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 267—268.
3. Плюснина И. И. Метаморфические реакции низкотемпературного кремнезема в земной коре. Изд-во Московского университета, 1983, 225 с.

БИОМИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ НА СЕРОВОДОРОДНЫХ ИСТОЧНИКАХ ГРЯДЫ ЧЕРНЫШЕВА

Т. П. Митюшева¹, Е. Н. Патова², А. С. Стенина², В. Ю. Лаврушин³

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,

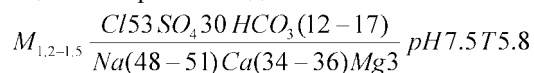
²Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,

³Геологический институт РАН, Москва, Россия

На Европейском Северо-Востоке России, в пределах Печорской синеклизы (и Предуральского краевого прогиба), широко распространены пластовые воды с высоким (до 2500 мг/л) содержанием сероводорода. Минеральные сероводородные воды с содержанием до 350 г/л приурочены к галогенным отложениям различного возраста, залегающим на глубине до 6.5 км, к разным гидродинамическим и гидрохимическим зонам провинции азотных и азотно-метановых вод. В северной части Предуральского краевого прогиба известно множество источников сульфидных вод (на рр. Иска-Шор, Еджид-Ю, Поварница, Б. Каменка, Щугор, Воркута и др.).

На примере источников Иска-Шор и Еджид-Ю (гряда Чернышева) показаны особенности изменения геохимического состояния элементов, происходящие в зоне гипергенеза на биогеохимических барьерах.

Гидросульфидные источники выходят в долине р. Иска-Шор (левый приток р. Уса) и приурочены к зонам трещиноватости силурийских доломитов и известняков. Минерализованные сульфатно-хлоридные кальциево-натриевые воды:



содержат до 92 мг/л H₂S. Воды источников “Иска-Шор” (Адакские) относятся к сульфатному типу по М. Г. Валяшко магниевому (Cl-Mg) подтипу, имеют смешанный генезис (Cl/Br равен 473, rCl-rNa/rMg 0.3, rNa/rCl 0.94) и формируются при проникновении сероводородсодержащих пластовых вод в зону активного водообмена с инфильтрационными водами гидрокарбонатного состава, и активно взаимодействующих с осадочными породами морского генезиса. В водах выявлены (в мг/л): Si — 5.4, Sr — 2.0, Br — 0.8, Ra —

1.1 Бк/л, а также В, U, Li, Fe, Rb, Cs, Mn, Zn, Al. Состав газа — азотный (N₂ — 96.6 %) с присутствием CO₂ — 1.3 %, CH₄ — 0.15 %, He — 0.2 %, H₂ — 0.00019 %.

Слабосульфидные источники на р. Еджид-Ю (правый приток р. Сыня) приурочены к тектоническому нарушению в битуминозных известняках карбона, по химическому составу хлоридно-натриевые $M_{4.9} \frac{Cl89SO_46HCO_35}{Na73Ca18Mg6} pH7.9T15.6$ содержат микроэлементы (мг/л): Br — 5.2, Sr — 6.3, Si — 4.9, В — 1.0, а также Li, Al, Rb, Cs, U, Zn, Cu, As, Ba, Rb, Zr, Cs, Mo, Mn. Источники газифицированы азотом (93—97 %) с CO₂ (1—5 %), H₂S (0.4 %), CH₄ (0.3 %), He (0.21 %). Минеральные воды относятся к хлоркальциевому типу (rCl-rNa/rMg — 2.0), с высокой степенью преобразованности (rNa/rCl — 0.75), имеют смешанный генезис (Cl/Br — 522); седиментационные хлоридные воды в значительной степени разбавлены инфильтрационными гидрокарбонатными водами вероятно карстового происхождения.

Обогащение вод сероводородом в пласте происходит, преимущественно, биохимическим путем за счет взаимодействия сульфатов воды с органическим веществом пород под влиянием сульфатредуцирующих бактерий по схеме: $SO_4^{2-} + 2C + 2H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + H_2S \uparrow$. Невысокая степень минерализации вод и температура благоприятны для накопления сероводорода.

Образование элементарной серы (белые, желтоватые, розоватые студнеобразные пленки), наблюдаемое в зонах разгрузки минерализованных вод, происходит в результате быстрого окисления сероводорода и гидросульфид-иона ($2H_2S + O_2 = 2S_{\downarrow} + 2H_2O$, $2HS^- + 2H^+ + O_2 = 2S_{\downarrow} + 2H_2O$) при участии бакте-

рий, цианопрокариот, диатомовых и других водорослей, образующих маты. Одни из микроорганизмов играют роль аккумуляторов серы, откладывая ее в клетках, другие — способствуют распаду H_2S , ассимиляции CO_2 . В составе осадка, присутствуют Si, Ca, K, Fe, Al, Sr, Ti, Mn, Ba, Zr, Cu, Zn, V, Pb, Mo и другие элементы.

В минеральных источниках были отобраны образцы матов, представляющих собой особые альгобактериальные сообщества. Они включают аноксигенные и оксигенные микроорганизмы, в результате совместного функционирования которых происходит образование молекулярной серы. Основу микробных матов в исследованных источниках образуют преимущественно цианопрокариоты (цианобактерии) и диатомовые водоросли. В источнике Иска-Шор распространены цианопрокариоты из родов *Synechococcus*, *Aphanocapsa*, *Cyanosarcina*, *Oscillatoria*, *Geitlerinema*, *Heteroleiblenia*, *Pseudanabaena*. Преобладают среди них *Synechococcus mundulus* Skuja, *Geitlerinema sulphureum* (Strzes.) Anagn., *Synechococcus* sp., *Cyanosarcina thermalis* (Hindak) Kovacik, *Aphanocapsa rivularis* (Carmichael) Rabenh., *Pseudanabaena voronichinii* Anagn. и *Heteroleiblenia kossinskajae* (Elenk.) Anagn. et Kom. Основу матов в источнике Еждид-Ю образуют цианопрокариоты *Oscillatoria nitida* Schkorb., *Geitlerinema tenue* (Anisim.) Anagn., *Geitlerinema amphybium* (Ag.) Gom., им сопутствует *Synechococcus mundulus*. Диатомовые водоросли в матах среди разрастаний синезеленых представлены как широко распространенными в разных местообитаниях видами родов *Amphora*, *Achnanthes*, *Cymbella*, *Fragilaria*, *Navicula*, *Pinnularia*, так и стенобионтами, требовательными к условиям кислотности, минерализации, содержания органических веществ. Из диатомовых в матах преобладают *Amphora libyca* Ehr., *Achnanthes lanceolata* (Breb.) Grun. (Иска-Шор) и *Navicula halophila* (Grun.) Cl. (Еждид-Ю).

Все выявленные доминирующие виды цианопрокариот и диатомовых водорослей — алкалофилы, предпочитающие щелочную среду, что соответствует характеристике вод источников. Кроме того, массовому развитию этих организмов благоприятствует повышенное содержание нестойких органических веществ в воде, все они относятся к группам бета- и альфамезосапробов.

Однако состав доминантов в сообществах матов этих сероводородных источников различен и определяется, с одной стороны, особенностями физико-химических условий водной среды, с другой — специфическими чертами экологии видов. Повышенная минерализация воды в исследованных минеральных источниках в сравнении с поверхностными водами бассейна р. Усы определяет нахождение галофильных видов — *Cocconeis placentula* Ehr., *Fragilaria pinnata* Ehr., *Navicula protracta* (Grun.) Cl., *N. viridula* (Kütz.) Ehr., *Geitlerinema sulphureum*, *Cyanosarcina thermalis* и др. и даже мезогалобов: *Fragilaria pulchella* (Ralfs ex Kütz.) Lange-Bert., *Navicula gregaria* Donk., *Navicula halophila*. Преобладание последнего солоноватоводного вида в источнике Еждид-Ю обусловлено большей требовательностью его к высокой минерализации воды и повышенному содержанию хлоридов и сульфатов [1, 2]. По отношению к температуре все выявленные диатомовые — эвритермальные виды. Различие в составе цианопрокариот может быть обусловлено разницей температурного режима и химического состава вод. Большинство цианопрокариот в Иска-Шор и Еждид-Ю — типичные обитатели сероводородных минеральных и термальных источников.

Таким образом, показано, что в зонах разгрузки сульфидных минеральных вод гряды Чернышева происходит формирование самородной серы, обусловленное комплексным взаимодействием газового и химического состава вод, внешних условий среды и жизнедеятельности микроорганизмов. Наблюдаемое загрязнение окружающей среды в местах разгрузки минеральных вод имеет ясно выраженный локальный характер. Особенности условий среды оказывают заметное влияние на формирование сообществ матов, в них преобладают алкалофильные, галофильные и солоноватоводные мезогалобные виды, адаптированные к специфическому составу минеральных вод с щелочной реакцией и повышенным содержанием соединений хлора, серы, натрия, кальция, органических и других веществ.

Литература

1. Patrick R., Reimer Ch. W. The diatoms of the United States (Exclusive of Alaska and Hawaii). Vol. 1. (Monogr. Acad. Natur. Sci. Philadelphia, № 13). 1966. 688 pp.
2. Salden N. Beiträge zur Ökologie der Diatomeen (Bacillariophyceae) des Süßwassers // Decheniana. 1978. Bd 22. 238 S.

УЧАСТИЕ УГЛЕВОДОДОКИСЛЯЮЩЕГО БАКТЕРИАЛЬНОГО ФИЛЬТРА ЗЕМЛИ В БИОГЕННОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ

А. А. Оборин, В. Т. Хмурчик, Л. М. Рубинштейн

Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, Пермь, Россия

Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о заселении верхней части литосферы бактериальным микромиром, который активно участвует во всех биогеохимических циклах химических элементов и тесно взаимосвязан своей жизнедеятельностью с наземными обитателями. Масштабы геохимической деятельности подземной биосферы имеют глобальный характер, поскольку микроорганизмы активно участвуют в формировании газового состава земной атмосферы, химического состава подземных вод, в современных процессах минералообразования и метаморфизма горных пород литосферы. Нами была предложена концепция организованности подземной биосферы в земной коре платформенного типа, в которой по особенностям биогеохимической деятельности было условно выделено 3 зоны или “бактериальных фильтра”, самый верхний из которых осуществляет окисление углеводородных газов [1].

Угледородоокисляющий бактериальный фильтр — это своеобразный катаболический экран, представленный уникальной трофической системой, включающей синтрофные микробные сообщества, основу которых составляют угледородоокисляющие бактерии, которые, ассимилируя метан и его гомологи, окисляют их в конечном счете до CO_2 и H_2O . Углекислота является ростовым субстратом для автотрофных микроорганизмов, широко распространенных в природных экосистемах и участвующих в образовании N_2 , CO , H_2S , H_2 и CH_4 . Угледородоокисляющие бактерии являются также продуцентами и большого комплекса органических компонентов, определяющих жизнеспособность всего биоценоза бактериального фильтра, и, следовательно, ответственны за процессы, обусловленные деятельностью сопутствующей микрофлоры.

Изменения физико-химических свойств среды под влиянием CO_2 и H_2S обуславливают резкие изменения миграционных свойств многих элементов с переменной валентностью и элементов халькофильной группы — Fe, Mn, Cu, Ti, Pb, Zn, S, ведущих элементов карбонатных пород — Ca, Mg, Ba, Sr, элементов глинистых минералов — Si, Al и комплексных органоминеральных соединений — V, Ni, Co и др. Наибольшим изменениям подвергаются карбонатные отложения — в сводовой части крупных нефтеносных структур отмечается перекристаллизация и доломитизация известняков, пиритизация, окремнение, восстановление окисного железа до закисного, разуплотнение пород с образованием вторичной пористости; в терригенных породах — хлоритизация, серпентинизация, каолинизация, монтмориллонизация, а также локализация сульфидных новообразований (пирита, халькопирита, сфалерита, галенита, киновари) [2—5]. В терригенных

формациях гумидного климата в верхних частях поисково-геохимической зоны наблюдается новообразование сульфидных и магнитных минералов, что обуславливает изменения магнитного поля и электропроводности пород и возникновение геофизических аномалий над месторождениями [6]. В Пермском Предуралье отмечено новообразование самородной серы, флюорита, сепиолита и кальцитизация первично-осадочных доломитов в сводовых участках локальных поднятий [3, 7]. Фактического материала, подтверждающего генетическую связь процессов новоминералообразования с влиянием залежей углеводородов достаточно много для всех нефтегазоносных регионов бывшего Советского Союза [3, 6, 8, 9].

Впервые геохимическая деятельность угледородоокисляющей микрофлоры в модельном эксперименте была подтверждена В. С. Лебедевым. Наблюдалось изменение pH и Eh, магнитной восприимчивости пород, образование вторичных карбонатов, монтмориллонита по зернам полевого шпата и разъедание зерен кварца под влиянием аборигенной микрофлоры, развивающейся в условиях периодической подачи газовой смеси с содержанием от 5 до 10 % газообразных углеводородов C_1 – C_4 , которые при отсутствии в породах органического вещества практически полностью окислялись до CO_2 . При этом отмечалось обогащение карбонатов изотопно-легким углеродом, что подтверждает образование вторичных карбонатов за счет микробиологического окисления углеводородов [10]. Возможно, что и в природных условиях карбонатизация почв идет под влиянием дополнительного источника углекислоты.

С целью получения прямых доказательств участия угледородоокисляющей микрофлоры подземной биосферы в геохимических процессах минералоновообразования и накоплении органического вещества в почвах и грунтах за счёт ассимиляции углеводородных газов миграционного потока из недр Земли нами было осуществлено моделирование в лабораторных условиях геохимической деятельности метанотрофов на образцах почв, грунтов и горных пород с использованием меченого изотопом ^{14}C метана [11, 12]. Результаты радиоавтографии показали, что метанотрофия является главным связывающим фактором для метана в подзолистой почве. Минерало-петрографические исследования опытных образцов после месячной экспозиции выявили существенное увеличение ожелезнения в виде микроагрегатов гидроокислов железа, имеющих красновато-бурую окраску, которые облекали обломки эффузивных пород, биотита, гидрослюд. Микроагрегаты часто имели радиально-лучистую, реже червеобразную, дуговидную или клинообразную

структуру биогенного типа. После 15-месячной экспозиции в алевролите отмечалась лейкоксенизация (до 10 %), ожелезнение (лимонит) при одновременном уменьшении содержания кварца и полевого шпата с 10 до 3—5 %. В известняковом туфе вторичная лейкоксенизация иногда сопровождалась разрывом зёрен полевых шпатов вследствие образования битуминоидов в виде ступков неправильной формы или агрегатов биоморфного происхождения, внутри которых, предположительно, присутствовал пелитоморфный материал.

Литература

1. *Оборин А. А., Рубинштейн Л. М., Хмурчик В. Т., Чурилова Н. С.* Концепция организованности подземной биосферы. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 148 с.
2. Временные методические рекомендации по литогеохимическим исследованиям при поисках нефти и газа. М.: Изд-во ВНИИЯГТ, 1984. 59 с.
3. *Кропачев А. М.* Факторы миграции и осаждения малых (акцессорных) элементов в зоне гипергенеза. Пермь, 1973. 156 с.
4. *Петухов А. В., Зверева О. В., Тихомирова Е. С.* О монтмориллонитизации под воздействием углеводородов // ДАН СССР, 1981. Т. 258, № 6. С. 1450—1453.

5. Физико-химические основы прямых поисков залежей нефти и газа. М.: Недра, 1986. 336 с.
6. Основы теории геохимических полей углеводородных скоплений. (Под ред. А. В. Петухова и И. С. Старобинца). М.: Недра, 1993. 332 с.
7. *Шестов И. Н., Оборин А. А.* Перспективы поисков самородной серы на территории Пермской области // Советская геология, 1965. № 2. С. 138—140.
8. *Лопатин Н. В.* Образование горючих ископаемых. М.: Недра, 1982. 192 с.
9. Прямые геохимические методы поисков нефти и газа. (Отв. ред. Е. В. Карус). М.: Недра, 1970. Вып. 6. 446 с.
10. *Лебедев В. С.* Газоизотопный состав углерода природных углеводородов и использование углерода в нефтегазовой геологии. Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. М., 1974.
11. *Зернин Г. Г., Беклемишев В. С., Оборин А. А.* Минералоновообразования в алевролите и известняковом туфе в процессе алканотрофии (модельный эксперимент) // III Межд. семинар “Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологи”. Сыктывкар, 2000. С. 89.
12. *Зернин Г. Г., Оборин А. А.* Минералоновообразования в эксперименте по моделированию процесса метанотрофии // Матер. 3-го Регион. совещ. “Минералогия Урала”. Миасс, 1998. С. 120—121.

НЕФТЬ — САМЫЙ УНИКАЛЬНЫЙ ПРИРОДНЫЙ БИМИНЕРАЛ

А. А. Оборин

Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, Пермь, Россия

Впервые научное определение понятия “минерал” было дано американиским геологом Е. Дэном: “Минерал — это встречающееся в природе однородное твердое тело с определенным, но обычно непостоянным, химическим составом и упорядоченным атомным расположением. Он обычно образуется в результате неорганических процессов” [1]. В. И. Вернадский в “Опыте описательной минералогии”, опубликованном в 1908 году, приводит классификацию природных минералов, в которой существенно расширяет это понятие, и включает в эту систему жизни и газообразные природные соединения. По его представлениям, “...отдельным минералом будет являться такая ясно механическая смесь, как воздух”. По классификации В. И. Вернадского природные минералы сведены в 14 групп, включая углеводороды и их сернистые соединения (XIII группа) и прочие органические соединения (XIV группа) [2]. По А. Г. Бетехтину, “...минералами называют однородные по составу и строению составные части горных пород и руд, представляющие собой природные химические соединения любого агрегатного состояния (твердого, жидкого, газообразного) и являющиеся единственными продуктами различных геологических процессов, совершающихся в земной коре, включая сюда и продукты жизнедеятельности организмов” [3]. В Большой Советской Энциклопедии дано следующее определение: “Минерал — природное тело, приблизительно однородное по химическому составу и физическим свойствам, образующееся в результате физико-химических процессов на поверхности или в глубинах Земли, главным образом как составная часть горных пород, руд, метеоритов; в подавляющем большинстве минералы — твердые тела, реже жидкие (ртуть самородная). Лед — общепринято считать минералом. Отнесение воды к минералам — вопрос дискуссионный” [4].

Придерживаясь взглядов В. И. Вернадского и А. Г. Бетехтина, логично признать нефть биоминералом. По своей значимости для современного человечества — это важнейший минерал жизнеобеспечения общества — как энергоноситель и основа химической промышленности. Уникальность нефти заключается в ее необычайно сложном молекулярном составе и генезисе формирования.

Литература

1. *Херлбат К., Клейн К.* Минералогия по системе Дэна. М.: Недра, 1982. 728 с.
2. *Вернадский В. И.* Избранные сочинения. Т. II. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 615 с.
3. *Бетехтин А. Г.* Минералогия. М.: Госгеоллиздат, 1950. 956 с.
4. Большая Советская Энциклопедия. Т. 16. М.: Советская энциклопедия, 1974. С. 274.

ИЗУЧЕНИЕ БИОГЕННОГО АПАТИТА КОСТНОЙ ТКАНИ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

О. В. Озаровская, М. Л. Зорина

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Состав и структура биогенного апатита зависит от возраста индивида, части скелета, вида костной ткани. Прижизненные изменения могут быть связаны с рационом питания, перенесенными сопутствующими заболеваниями.

Цель данного исследования состоит в сравнении структурных особенностей биогенного апатита костной ткани людей одного геологического и разного биологического возрастов. Исследуемый материал получен из скифских захоронений Южной Сибири — 8 в. до н. э.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. получить количественные характеристики по содержанию CO_3^{2-} -иона в разных позициях всех видов костной ткани;
2. оценить степень структурной упорядоченности костной ткани в зависимости от биологического возраста.

Структуру карбонатапатита можно характеризовать по положению карбонат-иона, который в каркасе апатита может занимать позицию $[\text{PO}_4]^{3-}$ тетраэдров либо OH^- иона, что соответствует А- и В-типам [1]. Методом инфракрасной спектроскопии можно однозначно идентифицировать оба этих типа. Наличие дублета $1460\text{—}1420\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о вхождении карбонат-иона в позицию PO_4 (замещение В-типа), полосы 1550 см^{-1} — в позицию OH (замещение А-типа).

Содержание карбонат-иона, рассчитывалось по разработанной нами методике [2], там же приведены основные параметры ИК-спектров биоапатитов.

В данной работе представлены результаты исследования 5 полных скелетов людей, двух мужчин с биологическим возрастом ~ 20 и 50 лет, и трех женщин: 30, 40, 60 лет. Все образцы взяты из одного могильника Казановка III, из одного кургана, из этого следует, что все исследуемые кости находились в одних геологических условиях, и можно считать правомочным их сравнение.

В данной работе приведены исследования наиболее важных с точки зрения современной медицины костей, присутствующих во всех изучаемых нами скелетах. Были выделены трубчатые кости конечностей: бедренная, большая берцовая, плечевая кости. Изучалась плотная и губчатая ткань в суставах, в диафизальных частях (центральная часть кости) — только плотная (губчатая ткань отсутствует).

Бедренные кости. Интервал содержания карбонат-иона в плотной ткани суставов бедренных костей составляет $0,8\text{—}1,3$ масс. %, в губчатой ткани — $1,4\text{—}2,4$ масс. %; в плотной ткани диафизальной части — $1,0\text{—}1,6$ масс. %. Все карбонатапатиты относятся к

смешанному типу, в каналах структуры присутствует молекулярная вода (1650 см^{-1}).

В спектрах образцов бедренных костей наибольшая степень окристаллизованности отмечена для плотной ткани суставов и диафизальной части, наименьшая для губчатой ткани суставов: полуширина полосы поглощения 1050 см^{-1} P–O связи изменялась от 150 до 200 см^{-1} .

Большие берцовые кости. Интервал содержания карбонат-иона в плотной ткани суставов бедренных костей составляет $0,8\text{—}1,0$ масс. %, в губчатой ткани — $1,8\text{—}4,6$ масс. %; в плотной ткани диафизальной части — $1,5\text{—}2,7$ масс. %. Образцы относятся к смешанному типу, во всех карбонатапатитах присутствует молекулярная вода в каналах структуры.

ИК-спектры поглощения плотной ткани верхнего сустава больших берцовых костей по сравнению с остальными частями этих костей обладают меньшей степенью окристаллизованности ($\Delta\nu_S = 150\text{ см}^{-1}$). Для спектров плотной ткани диафизальной части отмечена хорошая степень окристаллизованности ($\Delta\nu_S = 120\text{ см}^{-1}$).

Для образцов губчатых тканей сустава и плотных тканей диафизальной части проявляется тенденция уменьшения суммарного содержания карбонат-иона с возрастом.

Можно отметить, что костная ткань для более молодых индивидов отмечается большим содержанием карбонат-иона в губчатой ткани суставов, в сравнении с пожилыми.

Плечевые кости. Интервал содержания карбонат-иона в плотной ткани суставов бедренных костей составляет $0,8\text{—}1,3$ масс. %, в губчатой ткани — $1,1\text{—}4,0$ масс. %; в плотной ткани диафизальной части — $0,8\text{—}3,6$ масс. %. Образцы относятся к смешанному типу, во всех карбонатапатитах присутствует молекулярная вода в каналах структуры.

Среди прочих тканей плечевых костей, плотная ткань сустава имеет низшую степень окристаллизованности ($\Delta\nu_S = 170\text{ см}^{-1}$), которая сравнима с плотной тканью сустава большой берцовой кости.

Максимальные содержания карбонат-иона наблюдаются в губчатой ткани сустава и плотной ткани диафиза самого молодого индивида мужчины 20 лет ($3,6\text{—}4,0$ масс. %).

В данном типе костной ткани содержания карбонат-иона уменьшается с возрастом индивидов аналогично берцовой кости.

В целом, для всех образцов плотной ткани суставов характерны более низкие концентрации карбонат-иона, по сравнению с губчатой тканью суставов и плотной тканью диафизальной части. В более молодых образцах от 20 до 45 лет можно проследить тенден-

цию предпочтения вхождения карбонат-иона в губчатую ткань сустава.

По вытяжкам из костной ткани показано содержание коллагена, которое существенно меньше по сравнению со свежей костной тканью. Их ИК-спектры имеют слабые по интенсивности полосы поглощения.

Выводы:

- Все изученные образцы карбонатапатита относятся к смешенному А + В типу.
- Содержания карбонат-иона в губчатых тканях всех видов костей преобладает по сравнению с плотной тканью.
- Проявляется тенденция уменьшения содержания карбонат-иона в костной ткани с возрастом.

- Во всех изученных карбонатапатитах отмечается наличие молекулярной воды в каналах структуры, наибольшее количество наблюдается в губчатой ткани суставов молодых индивидов.

Литература

1. Кольцов А. Б., Франк-Каменецкая О. В., Зорина М. Л. и др. Сложный изоморфизм в синтетических карбонатапатитах // ЗВМО. 2000. № 2. С. 109—117.
2. Зорина М. Л., Кольцов А. Б., Франк-Каменецкая О. В., Озаровская О. В. Оценка структуры и состава костных тканей по ИК-спектрам при исследовании палеоландшафтов // “Историческая геология и эволюционная география”, СПб., 2004. В. 4. С. 51—56.

ГЕЙЗЕРИТ И ЦИАНОБАКТЕРИИ

В. К. Орлеанский¹, Е. А. Жегалло¹, Г. А. Карпов², Е. Г. Лупикина², Л. М. Герасименко¹

¹ Межинститутская лаборатория ИНМИ—ПИН РАН, Москва,

² Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия

Введение. Кремниевые отложения, вокруг выходов гейзеров и субщелочных термальных источников, широко распространены в районах современных вулканогенных гидротермальных систем. В основном они на 88—90 % состоят из SiO₂. Макроскопически отмечается их слоистость. Под электронным микроскопом структурно-текстурные особенности гейзеритов еще более отчетливы. Главная их особенность — наличие окремненных нитей *Cyanobacteria*.

Целью данной работы является изучение морфологического разнообразия окремненных микрофоссилий, найденных нами в отложениях гейзеров Камчатки.

Материалы и методы. В работе рассматриваются результаты исследований из гейзеритов гейзеров Великан, Щель, Жемчужный, Тройной, в Долине Гейзеров, и Стенка, в кальдере Академии наук, которые в лабораторных условиях исследовали в Палеонтологическом институте РАН с помощью сканирующего электронного микроскопа Cam-Scan-4.

Результаты и обсуждение. Визуальный осмотр отложений гейзеров показывает слоистость. При увеличении это особенно заметно (рис. 1). Слоистость представлена двумя типами слоев: плотными и рыхлыми. Окремненная биота присутствует в обоих типах слоев, но в рыхлых, слоях она встречается всегда. Нити нитчатых образований из рыхлого слоя довольно сильно облеплены выпавшим кремнеземом (рис. 2). Очевидно, такое осаждение кремния в виде футляров вокруг нитей связано со слизистым покровом самих нитей, а выделяемый клетками экзогенный полисахарид является своеобразной “бактериальной матрицей”, способствующей осаждению кремнезема.

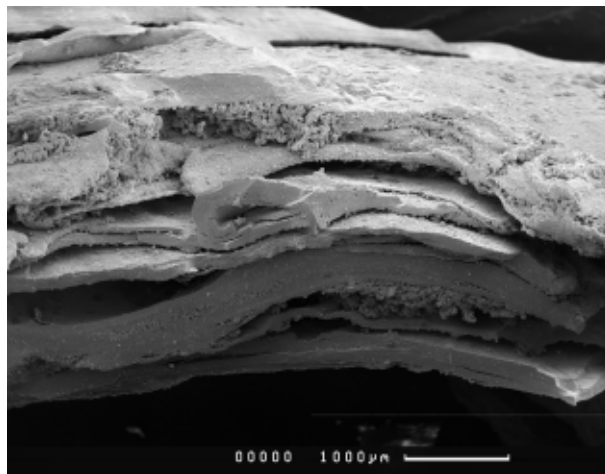


Рис. 1. Слоистые гейзерные отложения

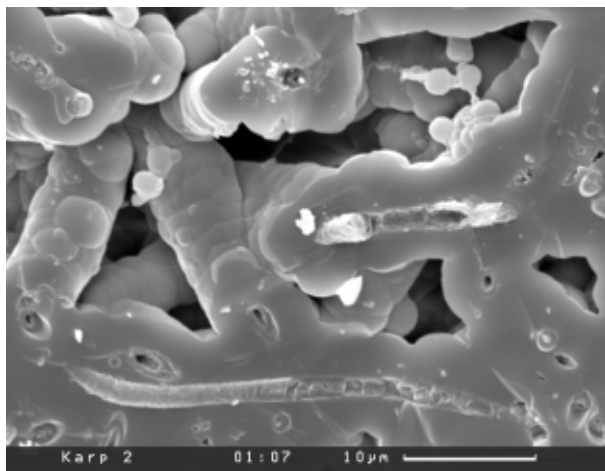


Рис. 2. Кремневые футляры цианобактерий

С увеличением количества кремнезема свободные полости исчезают и формируется монолитный слой (рис. 3), а клетки в нитях минерализируются (рис. 4, продольный скол).

Механизм образования рыхлых слоев (рис. 5), по нашей версии, обусловлен поступлением в какой-то момент меньшего количества кремнезема в коллоидной фазе, которое относительно достаточно, чтобы нити цианобактерий мог-

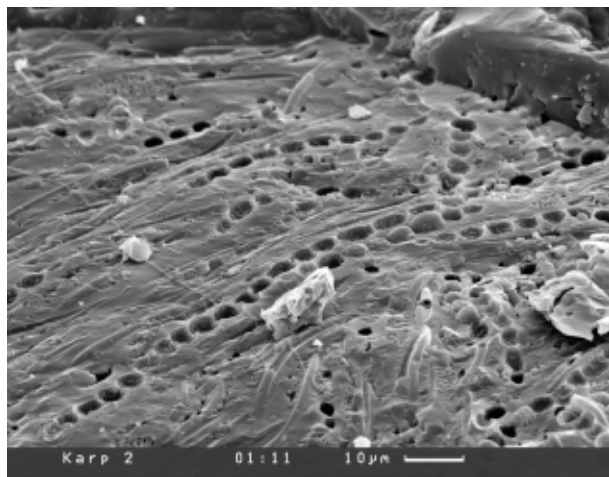


Рис. 3. Монолитный слой кремнезема с цианобактериями

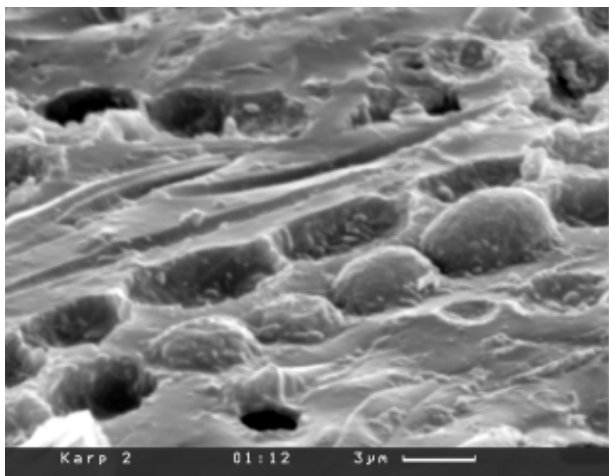


Рис. 4. Фрагмент участка 3 (продольный скол)

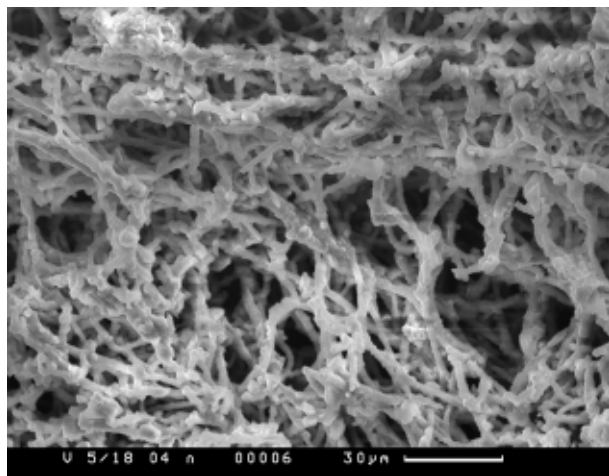


Рис. 5. Вертикально стоящие окремненные нитчатые формы рыхлого слоя

ли находиться в нем во взвешенном или даже вертикально расположенном состоянии. Лабораторные эксперименты показали, что *Cyanobacteria* в цианобактериальном мате расположены горизонтально, но в условиях полужидкого агара 0,5—0,8 %, т. е. там, где нитям есть на что опереться, они пронизывают всю толщину агарового слоя. Предполагаем, что такое же явление происходит и в природе. Затем этот слой перекрывается другим слоем, видимо, более насыщенным кремнеземом, формируя более монолитный прослой (рис. 3). Кремнезем, оставшийся в рыхлом слое, также постепенно кристаллизуется, но в виду его меньшего количества нити остаются относительно голыми.

В поперечном сколе представлена типичная картина окаменевших нитчатых образований, отнесенных нами к осцилляториевым, обнаруживаемых в термальных источниках (рис. 6). Поперечный скол нитей просматривается в виде колец. Просмотр живого материала в полевых условиях, а также в лабораторных экспериментах показал, что содержимое нитей у осцилляториевых может распадаться на отдельные участки и выходить из слизистой оболочки в виде клеток — гормогоний. В результате этого процесса остаются полые, пустые оболочки, облепленные силикатным футляром. В отдельных случаях содержимое нити может сохраниться целиком, пропитавшись кремнеземом (рис. 7). Содержи-

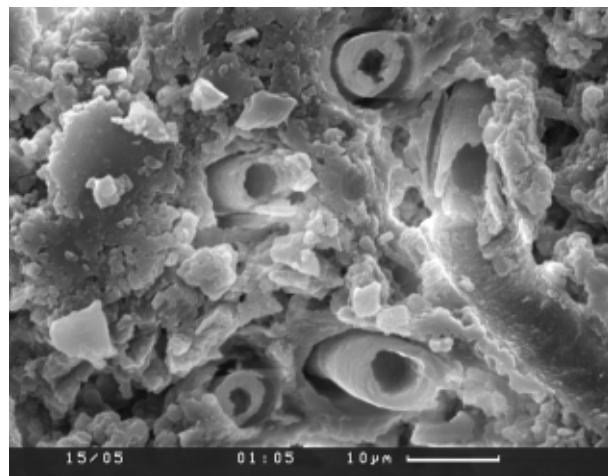


Рис. 6. Поперечный разлом окремненных осцилляториевых нитей

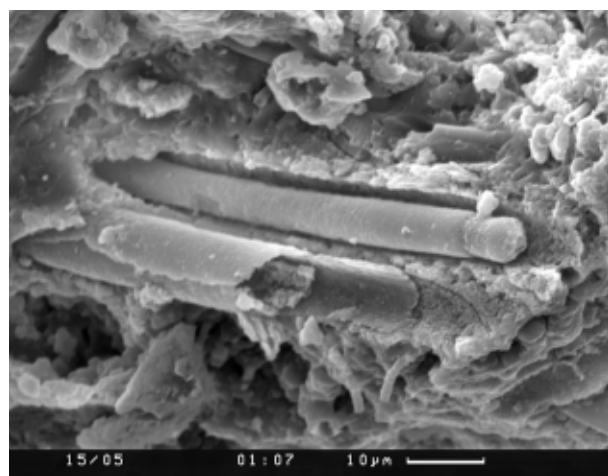


Рис. 7. Сохранение и фоссилизация внутреннего содержимого трихома внутри слизистой чехла

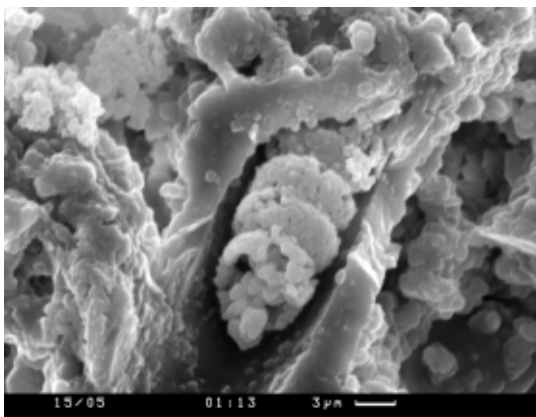


Рис. 8

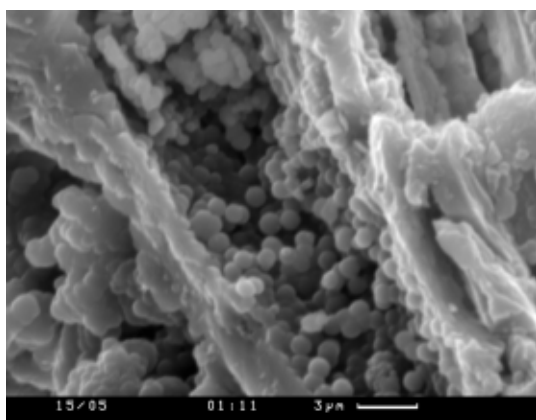


Рис. 9. Скопление глобул внутри футляров разрушенных нитей

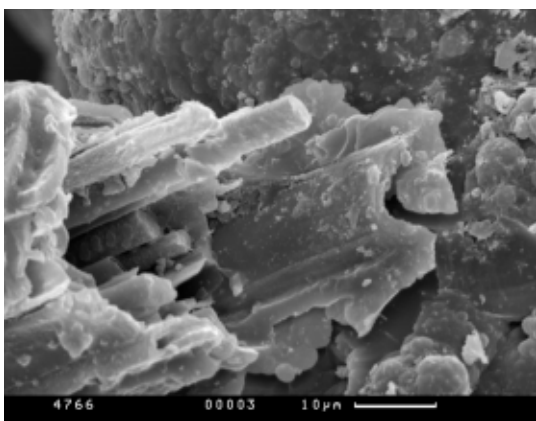


Рис. 10. Минерализация пучка нитей цианобактерий

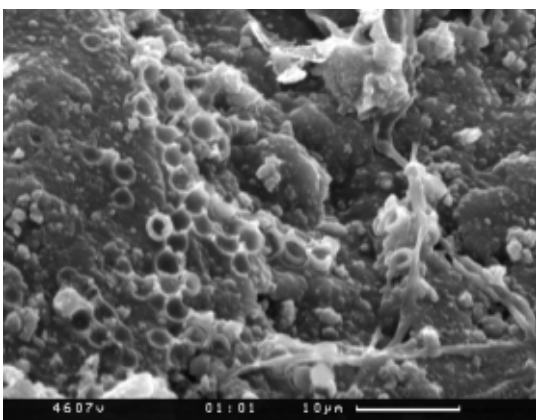


Рис. 11. Минерализованные клетки Fischerella (Mastigocladus laminosus)

мое трихома в условиях высыхания или минерализации слегка сжимается. Такое сжатие цитоплазмы приводит к тому, что между содержимым клеток и слизистой оболочкой образуется своеобразный ободок пустоты (рис. 7, 8). Происходит распад и минерализация содержимого клетки нити (рис. 8). Часто в разрушенных футлярах окаменевших нитей отмечается скопление своеобразных глобул (рис. 9). Очевидно, эти глобулы (порядка 1 мкм и менее) являются продуктом осаждения кремнезема. Такие глобулы (шарики) практически наблюдаются во всех пустотах. Образование глобул внутри пустого клеточного пространства обнаружено лишь в клетках диаметром более 3 мкм, и чем крупнее клетка, тем больше глобул, а в клетках диаметром 1—2 мкм такого явления не наблюдается. Образование силикатного футляра может происходить не только по единичным нитям, но и по пучку нитей (рис. 10). На рис. 11 изображена колония, представленная сгруппированными минерализованными округлыми клетками *Fischerella* (*Mastigocladus laminosus*).

Кроме fossilized нитевидных образований (2—10 мкм), которые, с нашей точки зрения, можно с уверенностью отнести к представителям осцилляториевых цианобактерий, в наших образцах постоянно присутствовали ветвящиеся нитевидные формы, которые схожи с низшими грибами и актиномицетами. Ветвистые формы, по размерам сходные с актиномицетами (толщина нитей около 1 мкм), которые оплетают более крупные нити, отнесены нами к осцилляториевым цианобактериям (рис. 12). Наличие гифов грибов и актиномицетов можно трактовать как вторичное явление развития этих организмов по разлагающейся водорослевой органике.

Заключение. Изучение образцов гейзеритов Камчатки показало: 1. Обилие нитчатых биоформ, принадлежащих *Cyanobacteria*. 2. Наличие ветвящихся нитей, схожих с актиномицетной и грибной флорой 3. Обилие кремневых глобул в виде отдельных шариков (около 1 мкм) как единичных, так и слившихся уже в монолитные слои. Визуальная интерпретация глобул затруднена.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН "Происхождение и эволюция биосферы", гранта CRDF № RUB2 — 10618NO-04, гранта РФФИ 05-04-48008 и Ведущей научной школы № НШ-974.2003.5.

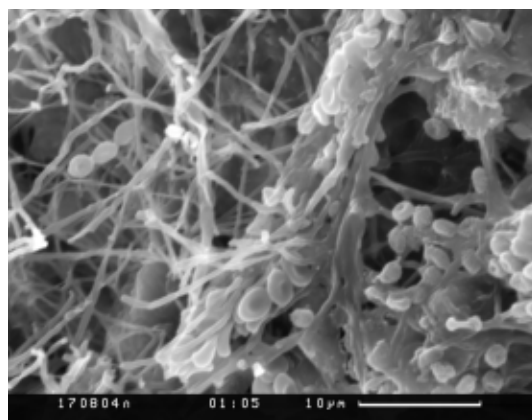


Рис. 12. Актиномицетные гифы, оплетающие нити цианобактерий и использующие их как пищевой субстрат

БИОГЕННО-КРЕМНИСТЫЕ ПОСТРОЙКИ ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ И ИХ ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В. К. Орлеанский¹, Г. А. Карпов², Е. А. Жегалло¹, Л. М. Герасименко¹

¹ Межинститутская лаборатория ИНМИ—ПИН РАН, Москва,

² Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия

Полевые экспедиционные наблюдения, проведенные на термальных полях кальдеры вулкана Узон (Камчатка), показали, что на некоторых выходах гидротермальных источников иногда встречаются бугрообразные постройки. Размер таких образований колеблется от первых сантиметров до 0,5 м высоты и диаметром до 1,5 м. Изучение этих построек в полевых условиях позволило предложить механизм и схему их образования. Выявлено, что эти постройки встречаются в источниках дебит, которых небольшой (не более 1 л/мин), а содержание кремнезема в растворенной и коллоидной форме более 100 мг/л. Обследовав ряд таких строматолитообразных построек на разных этапах их формирования, мы предлагаем следующую схему их развития, состоящую из пяти стадий (рис. 1—5):

1. Выход термальных вод на поверхность и образование источника — грифона, края которого в более низкотемпературной зоне зарастают альго-водорослевым матом.

2. Активный рост мата и его периодическое подсыхание ведет к созданию зоны окремнения по пери-

ферии грифона. Направление слива постоянно меняется по всему периметру за счет неравномерного нарастания мата. Рост постройки идет преимущественно вширь.

3. На определенной стадии развития постройки за счет увеличения высоты столба горячей воды и более интенсивного охлаждения верхней зоны альго-бактериальный мат начинает наступать на канал поступления горячей воды, постройка интенсивно растет вверх.

4. Стадия начала закупорки канала и затухания источника. Она связана как с достижением близкритической высоты постройки для данного напора, так и с уменьшением дебита.

5. Полная закупорка выхода. Образуется бугор с крутыми склонами, покрытыми высохшей массой выпавших солей с преобладанием кремнезема. В этой корке хорошо просматриваются остатки цианобактерий. Распил такого бугра показал ясную слоистость.

В лабораторных условиях была предпринята попытка вырастить подобные структуры. Моделирование этого процесса базируется на методике, разрабо-



Рис. 1. “Молодой” грифон минерального источника.

Здесь и на других рисунках: а — природный образец, б — его схема, в — биомодели; масштабная черта — 1 см



Рис. 2. Рост цианобактерий по периферии источника, начало минерализации при подсыхании

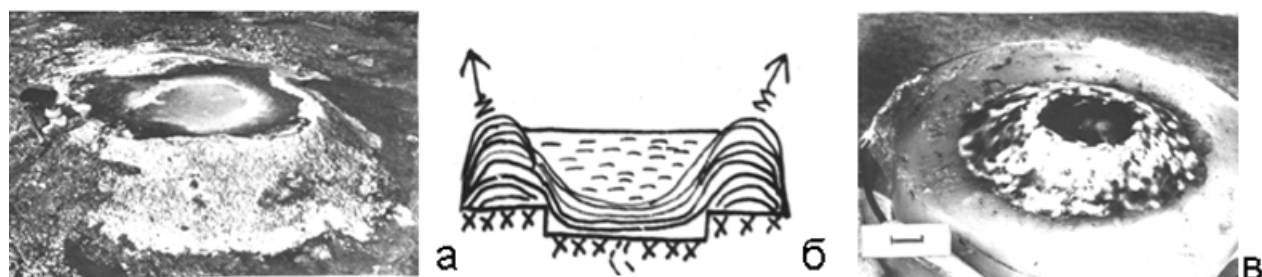


Рис. 3. Стадия “чашы” и увеличение высоты постройки

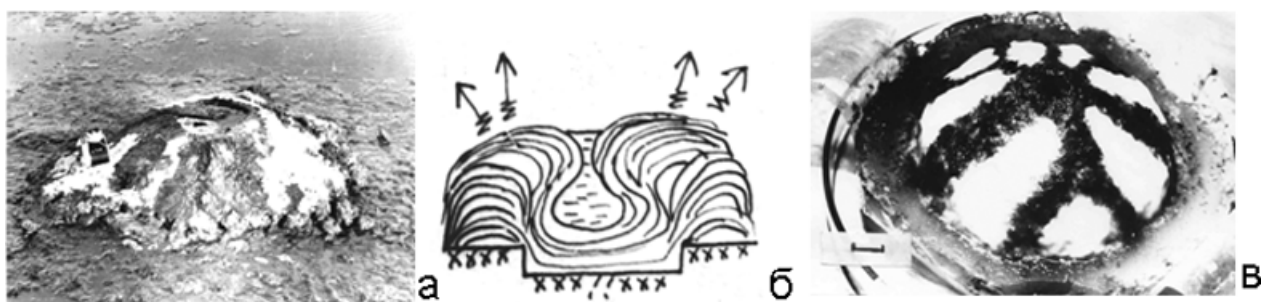


Рис. 4. Этап закупорки источника

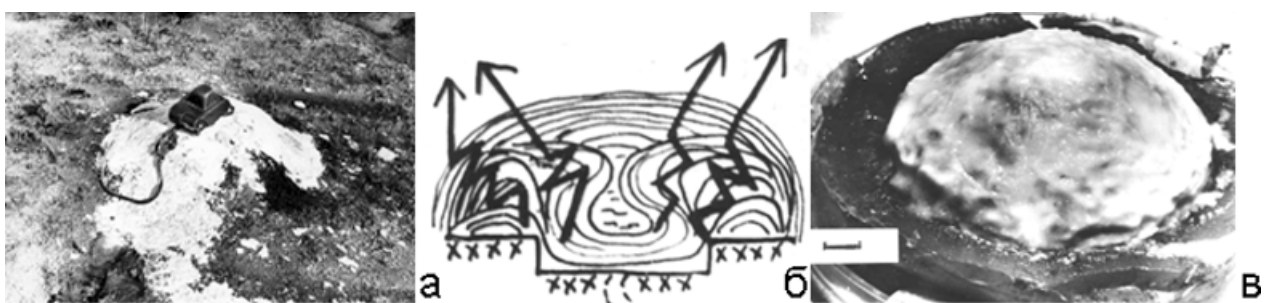


Рис. 5. Минерализация постройки

танной в лаборатории реликтовых микробных сообществ Института микробиологии РАН, по выращиванию живых аналогов ископаемых строматолитов. Основа методики — получение слоистости, то есть последовательного чередования минеральных слоев и роста по этим слоям цианобактерий. Чередование этих последовательных стадий ведет к формированию слоистых корок, характерных для осадочных биоминеральных структур. Лабораторная биомодель формировалась на 2 % агаровой пластинке и, в соответствии с полевыми наблюдениями, по краю “источника”, сформированной лунки, заселялись цианобактерии. Следующий этап заключался в отложении на поверхности растущей пленки водорослей минерального осадка — минерального слоя. В эксперименте использовался свежеприготовленный осадок CaSiO_3 , который и наносился на водоросли. Отложение и формирование минерального слоя, в условиях термальных источников, происходит при активном испарении минерального раствора источника. В условиях кальдеры Узон такой процесс приводит к минерализации и окремнению постройки. Химический анализ минеральных образований показал, что основными компонентами являются кремний и кальций, причем на кремний приходится более 80 % вещества по весу пробы. В лабора-

торных условиях, для ускорения испарения минеральной среды и образования минерального прослоя, использовался такой же принцип за счет горячего воздушного потока (фен). Чередование этапов наращивания слоя биомассы водорослей, а затем определенного количества минерального слоя вело к увеличению объема биомодели. В результате проведенной работы была получена постройка-модель, по своей морфологии и принципиальной структуре (слоистости) схожая с природными бугрообразными формами. Биомодель, так же как и природные постройки, в начале имела форму блюдца, затем форму чаши, которая со временем принимала форму бугра. Для большей минерализации биомодель активно пропитывалась раствором как кремнекислых, так и карбонатных солей кальция.

Авторы считают, что получение лабораторных биомodelей — аналогов природных образований дает ключ к пониманию природы и механизма формирования ископаемых находок — фоссилий и строматолитообразных построек.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН “Происхождение и эволюция биосферы”, гранта CRDF № RUB2 — 10618NO-04, гранта РФФИ 05-04-48008 и Ведущей научной школы № НШ-974.2003.5.

ЭКСПОЗИЦИЯ “КОНКРЕМЕНТЫ ЧЕЛОВЕКА” В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ МУЗЕЕ ИМЕНИ А. А. ЧЕРНОВА

С. И. Плоскова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Обычно ежегодно в геологический музей им. А. А. Чернова на экскурсии приходят до 90—95 % посетителей весьма далеких от геологии. Поэтому, при проведении экскурсий в зале минералогии экскурсоводы обычно вначале рассказывают гостям, что такое минерал, какими физическими свойствами и морфологическими особенностями он обладает. Основная часть беседы посвящается введению в мир минералов на основе экспонатов систематической коллекции минеральных видов, которые собраны на территории северо-востока Европейской части России. В завершении встречи беседа посвящается минералам и соединениям, выращенными руками человека и в человеке.

Далеко не любому экскурсанту удастся ответить на вопрос, какие он знает физиологически необходимые биоминералы в организме человека. С помощью наводящих подсказок вспоминают о костях и зубах, но мало кто знает, например, о существовании и роли отолитов.



Органоминеральные агрегаты и патогенные биоминеральные образования в организме человека (по Катковой В. И., Плосковой С. И.)

Долгое время конкременты человека демонстрировались всего лишь двумя образцами. В 2007 г. была проведена работа по расширению этой части экспозиции. Подобраны новые образцы и приготовлен иллюстрационный материал. В настоящее время в музее выставлено более ста двадцати желчных и мочевых камней, переданных хирургами республиканской больницы г. Сыктывкара.

Большая часть конкрементов представлена желчными камнями, удаленными из желчного пузыря или желчных протоков. Наиболее крупные экземпляры имеют размеры до 5 см в длину и 2,5–3 см в поперечнике. Эти образцы собирал в течение многих лет хирург В. С. Сидоров. Холелиты сгруппированы на витринах по внешнему виду. Имеются образцы как овальной, так и граненой формы белого, бурого, желтого, коричневого, черного цвета. Выставлены кремневые камни в форме “тутовой ягоды”. Часть экспонатов подарена музею заведующим гастроэнтерологического отделения республиканской больницы Н. С. Малыгиным, а часть передана на временную экспозицию к. м. н. А. В. Ватлиным, работающим в филиале Кировской медакадемии.

Мочевые камни предоставлены для демонстрации хирургом урологического отделения республиканской больницы М. В. Сидоровым.

Указанные выше образцы коллекционировались хирургами без сохранения сведений о возрасте и поле больного, что необходимо для проведения детальных минералогических исследований, поэтому для получения требуемых материалов была достигнута договоренность с некоторыми хирургами, работающими в городе. Например, сейчас экспонируются образцы, подаренные А. В. Керном, работающим в эжвинской городской больнице. С точными привязками после выполненных анализов экспонируются желчные и мочевые камни, переданные сотрудниками Института геологии к. г.-м. н. В. И. Катковой и Е. В. Боровковой.

Созданная экспозиция позволяет лучше ввести посетителей в мир биоминералов. Рассказать о разнообразии физиоминералов, выполняемых ими функций, показать классификации, рассказать о механизмах образования патогенных биоминеральных образований в организме человека. Реакция экскурсантов позволяет сделать вывод о том, что эта информация для них весьма интересна и поучительна. Возможно кое-кто из посетителей, познакомившись с выставленными образцами, найдет время для давно откладываемого визита к врачу или начнет придерживаться назначенной диеты.

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ БИОМИНЕРАЛОВ

В. И. Ракин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Рост биоминералов в биологических системах отличается от абиогенной кристаллизации тех же соединений, как по условиям синтеза, так и по размерам образующихся кристаллов. Степень неравновесности биогенного и абиогенного процессов кристаллизации различна. Ранее нами был предложен метод определения меры неравновесности физико-химической системы путем расчета локального производства энтропии [1]. На примере нескольких распределенных систем 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. 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, как правило, образуются биоминералы, производство энтропии не достигает минимума, но стремится к некоторому стационарному состоянию.

На модельных диффузионно-кинетических системах с помощью численных расчетов установлено, что в системе происходят значительные колебания локального производства энтропии, как в пространстве, так и во времени. При этом, удельное (усредненное) производство энтропии также непостоянно во времени. При формировании устойчивой диссипативной структуры было обнаружено, что для каждой возникающей структуры удельное производство энтропии принимает свое устойчивое значение, которое отражает уровень “метаболизма” такой структуры.

При кристаллизации фосфатов кальция в гелевой колонке по несимметричной схеме диффузии было установлено, что, во-первых, по длине колонки формируются полосы Лизеганга, сложенные аморфным фосфатом кальция двух типов, во-вторых, в разных ее частях и не одновременно происходит кристаллизация трех кристаллических разновидностей фосфата кальция: брушита, октакальцийфосфата и гидроксиапатита [2]. Кристаллы в гелевой колонке располагаются по некоторым правилам, растут с разными скоростями и отличаются по размерам.

“Наравновесный” брушит треугольно-подобного облика обычно образуется в глубине геля, на фронте диффузии ионов кальция при избытке фосфат-ионов и достигает до 2 мм в длину. Одновременно от границы гель-раствор в глубь геля в условиях недостатка фосфат-ионов по сравнению с количеством ионов кальция растет скелетный “равновесный” брушит, достигая в длину 2 и более сантиметров. Кристаллы брушита треугольного облика формируются в тех частях геля, где рН составляет более 7 (область термодина-

мической стабильности гидроксиапатита [3]), а скелетный брушит кристаллизуется при $pH < 6$. Игольчатые кристаллы октакальцийфосфата, достигающие в длину до 200 мкм и толщиной до 5 мкм, слагают сферокристаллы диаметром до 2 мм. В некоторых глобулах октакальцийфосфата отмечаются прослой гидроксиапатита с размерами кристаллитов менее 1 мкм. Глобулы октакальцийфосфата зарождаются и растут в широком диапазоне рН от 7 до 4, и гидроксиапатит, таким образом, может формироваться в условиях, когда водородный показатель ниже 6 (область стабильности брушита [3]).

Для анализа условий зарождения и кристаллизации фосфатов кальция была разработана математическая модель диффузии и химических реакций между компонентами в химической системе. Была проанализирована серия моделей и по критерию максимального приближения к химическому эксперименту принята одна феноменологическая модель. В результате численных экспериментов получены серии распределений концентрации компонентов. По ним проведены расчеты локального производства энтропии по глубине гелевой колонки. Установлено, что вклад диффузионной составляющей в производство энтропии в среднем по гелевой колонке сравним со вкладом химических реакций, однако в некоторых областях геля – на краях полос Лизеганга, где химические реакции протекают наиболее интенсивно их вклады существенно различны. В этих специфических областях производство энтропии в начале формирования полосы на порядок превышает средние значения по колонке. При скоростях диффузии веществ в реакционную зону порядка 10^{-7} моль·см⁻³·мин⁻¹ процесс зарождения и кристаллизации той или иной фазы зависит в основном от кинетики химических реакций, а не от неравновесного значения рН, особенно, если реакции характеризуются высоким порядком и автокаталитическим свойством. Оценки согласно принятой модели показывают, что зарождение глобул октакальцийфосфата начинается в тот момент, когда в данном элементарном объеме локальное производство энтропии, обусловленное диффузией и химическими реакциями между кальцием фосфатными соединениями кальция, превысит значение $5 \cdot 10^{-5}$ Дж·К⁻¹·с⁻¹·л⁻¹. Рост глобул продолжается пока производство энтропии не станет ниже 10^{-5} Дж·К⁻¹·с⁻¹·л⁻¹. Таким образом, сферокристаллы октакальцийфосфата зарождаются на обоих краях полос Лизеганга и общее время их активного роста совпадает с длительностью периода, когда локальное производство энтропии в данной области геля значительно превышает среднее по гелевой колонке.

Важно отметить, что размеры кристаллов определяются скоростью роста и длительностью этапа повышенного производства энтропии в данной локаль-

ной области. При этом, в расчет локального производства энтропии включены только диффузия компонентов и химические реакции согласно феноменологической модели. Рост кристаллов вносит свой вклад в общее производство энтропии системой, однако его учет не производился. Замечено, чем ниже скорость роста кристалла, тем большее значение принимает локальное производство энтропии для химических реакций в данной области гелевой колонки и тем короче интервал времени роста. Размер кристалла очевидно определяется скоростью и временем роста. Замечено, что кристаллы неравновесных брушита и октакальций-фосфата характеризуются правильной гранной формой, но габитус сформирован как равновесными, так и неравновесными гранями. В скелетных формах равновесного брушита доля неравновесных граней очень мала. По ряду признаков можно прийти к заключению, что неравновесные фазы кристаллизуются в кинетическом режиме роста, при избыточном количестве исходного вещества в отличие от диффузионного режима кристаллизации скелетного брушита.

Таким образом, можно заметить, что чем мельче размеры кристаллов и больше их количество, тем большее отклонение от равновесия свойственно условиям из зарождения и роста. Для биологических систем продуктивность живого организма связана напрямую с общей площадью клеточных стенок, а экстремально неравновесные условия наблюдаются вблизи клеточ-

ной стенки. Поэтому, зарождение конкрементов в мочевыводящих путях человека связано в первую очередь с патогенной микрофлорой, инициирующей кристаллизацию. Размеры пограничных областей (первые десятки микрометров) не позволяют кристаллизоваться крупному монокристаллу или скелету, поэтому кристаллиты биогенных минералов всегда малы. Однако высокая степень неравновесности условий их кристаллизации не противоречит тому, что кристаллы хорошо огранены и, соответственно, имеют достаточно совершенную структуру.

Исследования выполнялись в рамках программы фундаментальных исследований РАН "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов", и поддержаны грантом Президента Российской Федерации НШ.5191.2006.5.

Литература

1. Ракин В. И. Производство энтропии растущим кристаллом, как мера неравновесности в кристаллогенезисе // Электронный журнал "Исследовано в России", 89, 855-861, 2006. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/089.pdf>
2. Ракин В. И., Каткова В. И. Неравновесный синтез оксалатов и фосфатов кальция. Образование и трансформация кристаллических фаз. Отчетная серия. Сыктывкар: Геопринт, 2005. № 3 (35) 36 с.
3. Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КАРБОНАТОВ, СЛАГАЮЩИХ СТРОМАТОЛИТЫ И ПЛАСТЫ В РАЗРЕЗЕ РИФЕЯ БАКАЛЬСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

А. Т. Расулов, Н. В. Чередниченко, Д. В. Киселева
Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

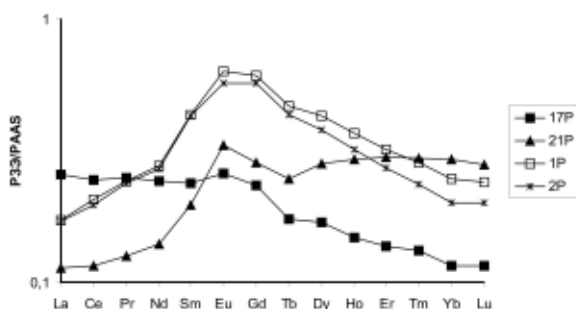
Цель работы заключалась в пополнении базы данных, касающихся отношения распределения химических элементов в осадочных породах к условиям их накопления. Объектом исследований явились карбонаты, слагающие строматолиты и пласты в разрезе бакальской свиты нижнего рифея. Строматолиты здесь представлены в виде столбиков, которые, сгущаясь, образуют колонии, ясно обособленные среди глинистых пород. Минимальный размер отдельных столбиков в диаметре составляет 10—15 см, высота их, по всей вероятности, превышает 1 м. Комплекс физических методов анализа (термического, рентгенофазового и ИК спектроскопического) показывает, что исследованные образцы строматолитов сложены доломитом. Пластовые карбонаты в разрезе рифея Бакальского рудного поля чередуются с серицитовыми и кварц-серицитовыми сланцами и представлены доломитом или кальцитом.

Согласно полученным результатам (таблица, рисунок), доломиты, слагающие строматолиты, имеют близкие между собой ICP масс спектры. В то же время пластовые карбонаты по распределению целого ряда химических элементов заметно отличаются как друг от друга, так от строматолитов. Доломиты из строматолитов в большинстве случаев существенно обогащены относительно пластовых доломитов Mn, Pb, Cs, Ga, Rb, Co, и др. элементами. В пластовых доломитах не были обнаружены Cr, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, W, Ti и Bi. Но в них содержание стронция заметно выше, чем в строматолитах. Нестабильны величины отношений La/Sc, Th/Sc, La/Yb, La/Th, и LREE/HREE в доломитах из строматолитов. Очень слабо выражен или практически отсутствует в изученных карбонатах Eu — минимум.

Поскольку осадочные карбонаты являются биогенными или хемогенными по происхождению, то их

Значения отношений La/Sc, Th/Sc, La/Yb, La/Th, и LREE/HREE в карбонатах, слагающих строматолиты и пласты в разрезе рифея Бакальского рудного поля

Отношения элементов	Доломиты, слагающие строматолиты				Пластовые карбонаты		
	№ образцов						
	1		2		21	17	
	Точки опробования					Состав	
	Край	Центр	Край	Край	Центр	Доломит	Известняк
La/Sc	1.70	1.86	0.99	0.71	1.42	3.03	3.67
Th/Sc	0.79	0.47	0.66	0.35	0.43	0.34	0.29
La/Yb	9.45	11.47	5.52	5.41	12.98	5.25	30.18
La/Th	2.13	3.92	1.50	2.32	3.36	8.67	12.60
LREE/HREE	8.88	9.92	5.18	5.38	10.32	4.79	17.29



ICP MS спектры РЗЭ в карбонатах бакальской свиты рифея Южного Урала

микроэлементный состав скорее контролируется химией вод бассейнов, в которых они формируются. Различие в микроэлементном составе доломита и известняка может служить тому свидетельство (см. рисунок).

Обращает на себя внимание высокое содержание в водоемах накопления изученных карбонатов РЗЭ, Ti, Y, Sc и др., которые являются относительно нерастворимыми в природных водах [1]. Кроме того, карбонаты нижнего рифея имеют заметно повышенные концентрации церия, что не характерно для морских вод. Но наиболее важным представляется явление расхождения в микроэлементном составе между доломитами, слагающими строматолиты и пласты. Это явление могло быть обусловлено избирательным поглощением из вод бассейнов раннерифейского осадконакопления микроэлементов бактериальными матами, создающими карбонатные постройки.

Литература

1. Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.

ЭПР-СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ОБРАЗОВАНИЙ УРАЛА

Е. И. Сорока¹, Л. В. Леонова¹, А. А. Галеев²

¹Институт геологии и геохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург,

²Казанский государственный университет, Казань, Россия

Как считали многие исследователи [5], наши представления о значении организмов в общем процессе породообразования ограничены. Органические остатки, погребенные на дне водоемов, дают начало известнякам. Но, кроме того, после смерти организма каждый из его компонентов начинает участвовать в породообразовании самостоятельно [5]. Значение и роль, которые они приобретают в последующие этапы преобразования осадочных пород в метаморфические, изучены недостаточно. Органические остатки могут быть замещены различными минералами, чаще всего, это карбонаты, двуокись кремния, сульфиды, фосфаты, сульфаты и т. д. Часто процессы метаморфизма приводят к полному замещению организмов и изме-

нению их облика. Но остается вероятность сохранения рассеянного ископаемого органического вещества (ОВ) в слабо- и даже некоторых метаморфизованных породах.

Присутствие в минеральных матрицах пород остатков рассеянного ископаемого (ОВ) может быть выявлено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Применение метода ЭПР при исследовании ископаемого органического вещества основано на анализе парамагнитных углеродных радикалов, сопровождающих процессы деполимеризации и реполимеризации его молекулярной структуры, начиная с ранних стадий разложения [12] и заканчивая продуктами высоких стадий метаморфизации [11; 1].

Линии углеродных радикалов в спектре ЭПР ($g \sim 2.003$) располагаются в области радиационных ион-радикалов ряда породообразующих минералов и, в связи с этим, однозначная интерпретация спектров исходных образцов затруднена. Однако, низкие пределы концентрации ОВ при обнаружении его методом ЭПР и тот факт, что температурные диапазоны генерации и стабильности углеродных радикалов ОВ (> 300 °С) лежат, как правило, выше температур отжига большинства парамагнитных радиационных центров в минералах (< 300 °С), позволяет применять этот метод для анализа рассеянного ОВ в прогретых образцах осадочных пород без растворения минеральной компоненты [7].

В работе приводятся данные исследования методом ЭПР образцов метаморфизованных высокоглиноземистых пород некоторых районов Урала: хребта Малдынырд Приполярного Урала (обр. So-av2, руч. Алькесвож, и обр. So6766, участок Сводовый, коллекция Я. Э. Юдовича) и колчеданных месторождений Куль-Юрт-Тау (обр. S393243, S2064, Sk-9-1, коллекция И. В. Синяковской) и Гайского (обр. Sgay1w, Sgay1b, Sgay2, Sgay3w, коллекция В. Н. Удачина) Южного Урала. Минеральный состав изучаемых пород: пиррофиллит, диаспор, серицит, хлоритоид, кварц. Кроме того, проведенный повторно рентгенофазовый анализ образцов позволил выявить также бёмит. На дифрактограммах наблюдаются характерные для бёмита пики базального отражения: 6,11; 3,16; 2,35; 1,86 Е (оператор Т. Я. Гуляева, ИГГ УрО РАН).

На происхождение изучаемых высокоглиноземистых пород существуют разные точки зрения. Например, высокоглиноземистые породы хр. Малдынырд (Приполярный Урал) некоторые исследователи относят к метаморфизованным продуктам древних кембрийских латеритных кор выветривания [8; 10]. Другие исследователи относят эти породы к одной из фаций кварц-серицитовой формации [9], широко представленной на Урале. Предполагается, что метаморфизованные образования хр. Малдынырд, которые были образованы или преобразованы в результате кислотного выщелачивания вулканогенно-осадочных пород в период палеозойской тектоно-магматической активизации [9], аналогичны высокоглиноземистым породам колчеданных месторождений Южного Урала. Там они обычно рассматриваются как крайние члены ряда кислотного выщелачивания по кислым магматическим породам, образовавшимся в процессе гидротермальной поствулканической деятельности [2].

Нужно отметить, что в высокоглиноземистых образованиях хр. Малдынырд и колчеданных месторождений Гайское и Куль-Юрт-Тау присутствует диаспор. Его наличие предполагает, что породы могли образоваться либо как кварцевые диаспориты, либо как силикатные диаспориты [6]. Кварцевые диаспориты возникают при кислотном выщелачивании пород. В силикатных диаспоритах породообразующими, кроме диаспора, являются также хлоритоид и магнетит. По предположению [6], образование силикатных диаспоритов могло быть связано с разгрузкой кислых тер-

мальных вод на дне водоемов. Например, в понижениях морского дна могли скапливаться взвеси, обогащенные Al, которые затем аккумулировались глинистыми осадками. В этом случае признаки осадочного происхождения пород могли сохраниться в виде рассеянного ископаемого органического вещества, присутствие которого и может быть установлено методом ЭПР.

Исследования методом ЭПР, проведенные в Казанском госуниверситете, включали измерения спектров исходных и прогретых при 350 °С и 600 °С образцов. Пробы для отжига помещались в предварительно нагретую до указанных температур печь и извлекались через 30 минут. Запись спектров ЭПР производилась при комнатной температуре в автоматическом режиме на портативном спектрометре PS100.X с рабочей частотой 9,151 ГГц. Параметры спектров ЭПР, описывающие положение линии углеродного радикала в спектре (g -фактор) и ее ширину (ΔH), приведены в таблице.

В результате проведенных исследований были обнаружены устойчивые сигналы углеродных радикалов после прогрева всех образцов до 600 °С (рис. 1а). По спектрам ЭПР интенсивность сигнала углеродного радикала образца So6766 с Приполярного Урала ниже, чем в образцах с Южного Урала. А в образцах Sgay1w и Sgay1w, Soav-2 сравнительно слабый сигнал появился уже после нагрева до 350 °С (рис. 1б).

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы: большинство изученных образцов в минеральных матрицах содержит остатки рассеянного ископаемого ОВ, что свидетельствует о нахождении его в первоначальном осадке, по которому впоследствии сформировались исследуемые породы; исследованные высокоглиноземистые образования Приполярного Урала и колчеданных месторождений Южного Урала имеют сходное происхождение; о низкой степени метаморфизации захороненных компонентов органического вещества свидетельствует отсутствие сигналов ЭПР углеродных радикалов в исходных образцах, т.к. линии ЭПР углеродных радикалов ОВ обнаруживаются в большей части исследованных образцов только после нагрева до 600 °С и, лишь в отдельных пробах, — после нагрева до 350 °С; в целом по совокупности образцов диапазоны величин измеренных параметров и температурные условия генерации углеродных радикалов аналогичны таковым для рассеянного ископаемого органического вещества морских осадочных пород [7; 3; 4].

Таким образом, изучение метаморфических пород, в частности, высокоглиноземистых образований, с целью выявления их первичного генезиса методом ЭПР дает интересные результаты. Но мы считаем, что отработка методических приемов детальных исследований структурно-группового и индивидуального состава органической составляющей с применением методов ИК-спектроскопии, газовой и жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, позволит получить дополнительные сведения по данной проблеме.

Параметры спектров ЭПР образцов высокоглиноземистых пород Урала

Образцы	Минеральный состав	Температура нагрева		
		Исход.	350 °C g (ΔH, Гс)	600 °C g (ΔH, Гс)
Sgay1b	Пирофиллит, диаспор, бёмит	-	2,0027±0,0003 (5,4)	2,0027±0,0001 (5,4)
Sgay1w	Пирофиллит, диаспор, бёмит, слюда	-	+	2,0027±0,0001 (5,2)
Sgay2	Пирофиллит, диаспор, бёмит	-	-	-
Sgay3w	Пирофиллит, диаспор, бёмит	-	-	-
Sk-9-1	Пирофиллит, кварц, диаспор, бёмит, пш	-	-	2,0027±0,0001 (5,8)
S393243	Пирофиллит, кварц, каолинит, бёмит, диаспор	-	-	2,0027±0,0001 (4,5)
S2064	Пирофиллит, диаспор, каолинит, бёмит	-	-	2,0027±0,0001 (4,5)
So-av2	Пирофиллит, мусковит, диаспор, бёмит, хлоритоид, пирит	-	2,0029±0,0004 (9,2)	-
So6766	Пирофиллит, диаспор, хлорит, гематит	-	-	2,0027±0,0001 (5,2)

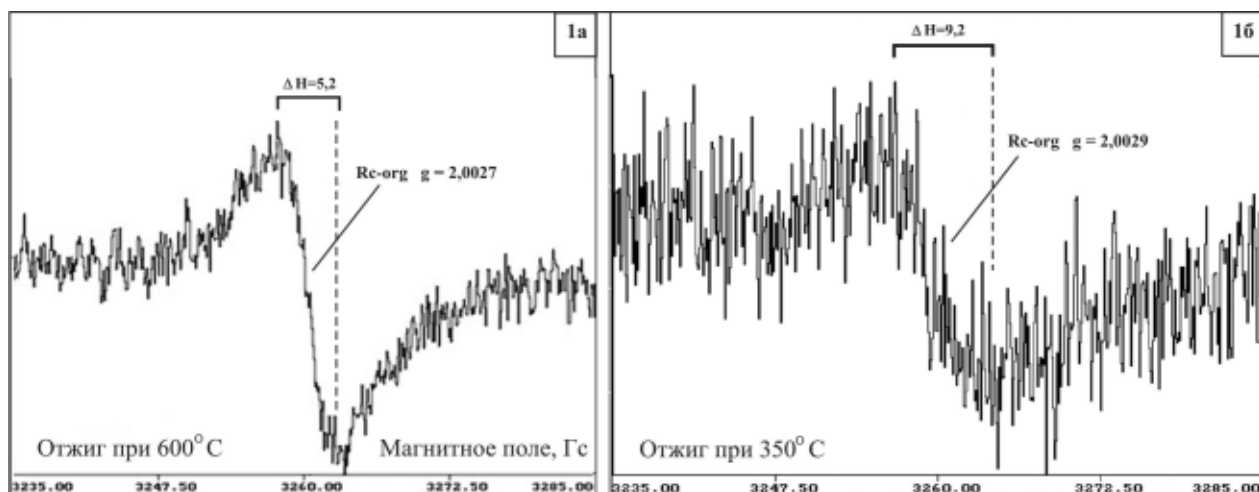


Рис. 1. Спектры ЭПР в области углеродного радикала (Rc-org): а — спектр образца Sgay1w (Южный Урал, Гайское колчеданное месторождение, карьер № 3) после предварительного нагрева до 600 °C; б — спектр образца So-av2 (Приполярный Урал, руч. Алькесвож) после предварительного нагрева до 350 °C

Работа выполнена при поддержке гранта АН РТ.
№ 06-6.1-353.

Литература

1. Галеев А. А., Филиппов М. М. Природа дефектов молекулярной структуры высших антракосолитов по данным ЭПР-спектроскопии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 8. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 2005. С. 121—127.
2. Зайков В. В., Кораблев Г. Г., Удачин В. Н. Пирофиллитовое сырье палеовулканических областей. М.: Наука, 1989. 127 с.
3. Леонова Л. В., Галеев А. А., Королев Э. А., Силантьев В. В. Парамагнитные свойства фосфатных органиогенных остатков // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Матер. Межд. науч. конф. Казань: изд-во "Плутон". 2005. С. 134—136.
4. Леонова Л. В., Королев Э. А., Галеев А. А. Ископаемое органическое вещество окаменелой древесины // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Матер. Межд. науч. конф. Казань: изд-во "Плутон". 2005. С. 131—133.
5. Малахова Н. П. Фауна в метаморфических породах Урала. Свердловск, 1967.
6. Михайлов Б. М. Классификация глиноземных пород // Сб. Бокситы и другие руды алюминиевой промышленности. Москва: Наука. 1988. С. 14—24.
7. Муравьев Ф. А., Винокуров В. М., Галеев А. А. и др. Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана. Георесурсы, 2006. № 2 (19). С. 40—45.
8. Озеров В. С. Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы. 1996. № 4. С. 28—37.

9. Сорока Е. И., Рябинин В. Ф., Сазонов В. Н., Червяковский С. Г. Трансформация пород малдинского вулканического комплекса во время многоэтапной коллизии // Ежегодник-1994 Ин-та геол. и геох. УрО РАН. Екатеринбург, 1995. С. 97—100.

10. Юдович Я. Э., Козырева И. В., Кетрис М. П., Швецова И. В. Малдинский геохимический феномен: зона межформационного контакта на Приполярном Урале // ДАН, 2000. Т. 370, № 2. С. 231—236.

11. 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 rock // Spectrochim. Acta Part A, 2004, V. 60. P. 1349—1357.

12. Jezierski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M. et al. Quantitative EPR study on freeradicals in the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants // Spectrochim. Acta Part A, 2002. V. 58. P. 1293—1300.

БАКТЕРИАЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ БАЙКАЛЬСКОГО РИФТА

А. В. Татаринов¹, Л. И. Ялович¹, С. И. Прокопчук²

¹Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ,

²Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия

Исследовались иловые и травертиновые отложения различных типов вод термальных источников Баргузинской (Алгинский, Алла, Умхэй, Сея, Кулиные болота), Тункинской (Аршанский, Жемчуг) и Баунтовской (Баунт) кайнозойских впадин Байкальской рифтовой системы. В составе этих образований широко распространены бактериальные органо-рудноминеральные агрегаты.

Установлено, что образование бактериальных органо-рудноминеральных агрегатов может происходить как из щелочных, так и нейтральных и кислых (рН=5,5—11,0) слабо минерализованных гидротерм самого различного макро- и микрокомпонентного состава, степени и характера газонасыщенности при температурах ≤ 55 °С. При этом, несмотря на низкий уровень концентраций

многих рудных компонентов (кларковый и нижекларковый), особенно благородных металлов, в гидротермальных системах бактериальная биомасса способна их концентрировать до уровня промышленных содержаний.

Из частиц самородных благородных металлов, обнаруженных в иловых отложениях всех типов термальных источников, количественно преобладает Ag. Максимальные концентрации серебряных частиц (размер 3—25 мкм) характерны для источников Умхэй и Сея (Баргузинская впадина). Наибольшей золотоносностью обладают илы Баунтовского источника (см. таблицу). Палладиевая специализация свойственна в большей степени иловым отложениям Аллинского источника. Благороднометалльная минерализация установлена не только в иловых осадках, но и в почвах мест

Благородные металлы в иловых осадках мест излива термальных источников Забайкалья (по данным СЭС-анализа)

Тип источника	Название источника	Au		Ag		Pt		Pd	
		n(x)	C	n(x)	C	n(x)	C	n(x)	C
Азотно-сульфатно-натриевый	Баунтовский	5(10.9)	72	2(5) ^x		3(6.6) 2(6.6) ^x	20 20 ^x	4(4.3) -	4 -
	Алгинский	3(4.4)	6	2(13)	60				
Гидрокарбонатно-сульфатно-натриевый	Алла	1(8) ^{xx}	10 ^{xx}	15(10) ^{xx}	188 ^{xx}	2 ^{xxx} 2 ^{xxx}	<100 ^{xxx}	6(4.3) ^{xxx}	8
				13(11) ^{xxx}	276 ^{xxx}			16 ^{xxx}	
				6(8) ^{xxx} 17(12) ^{xxx}	48 ^{xxx} 466 ^{xxx}			17 ^{xxx} 2(4.7) ^{xxx}	35
Фторидно-гидрокарбонатный	Умхэй	2(9)*	32*	6(13) ^{xxx}	202 ^{xxx}				
				58(7)*	318*				
	Сея	1(7.6) ^{xxx} 2(6.4)	10 ^{xxx} 12	61(12) ^{xxx} 29(8) 27(13) ^{xxx}	1490 ^{xxx} 218 748 ^{xxx}				
Хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый	Кулиные болота			7(8)	46	4	<100	1(5.6)	3

Примечание. ^x — черный песок, ^{xx} — налет на камнях, ^{xxx} — почва, * — бактериальная слизь на досках, n — количество частиц самородных металлов, x — средний размер частиц в мкм, C — приблизительное содержание элементов в мг/т.

выходов термальных вод. Находки частиц самородных Au и Ag в высушенной бактериальной слизи с дощатого настила в месте излива источника Умхэй, однозначно указывают на биогенную (бактериальную) природу минералов благородных металлов в отложениях термальных источников.

Наиболее обогащены благородными металлами травертины, возникшие при разгрузке азотных натриево-сульфатных термальных вод (Гаргинский источник). Самородные Au, Ag, электрум, ассоциирующие с сульфидами и оксидами (пирит, сфалерит, галенит, метациннабарит, магнетит, гематит, повеллит), приурочены к обуглероженным фрагментам цианобактериальных матов в травертинах Гаргинского источника [1].

Частицы самородного золота (до 10—11 знаков) размером до 100 мкм обнаружены под бинокляром в небольших (200—300 г) минералогических пробах-протоколках из керна травертинов, а также и в навесках (1 г) истертого до 0,075 мкм материала тех же проб с помощью СЭС-анализа. СЭС-анализом в травертинах установлены и частицы самородного серебра, в том числе золотосодержащих. Различными количественными методами оценены содержания благородных металлов в керновых пробах травертина.

Максимальные содержания Au составляют 2,3 г/т, Ag — 0,058 г/т, Pt — 1,3 г/т, Pd — 6,1 г/т, Os — 0,0064 г/т, Ir — 0,0051 г/т, Ru — 0,001 г/т. Т. е. уровни концентраций Au, Pt и Pd достигают промышленных. При этом следует отметить, что элементы платиновой группы (ЭПГ) в отличие от Au и Ag по-видимому, не образуют собственных минералов, так как их частицы не фиксируются с помощью СЭС-анализа. Вероятнее всего они образуют металлоорганические соединения (кластеры) в бактериальных органо-минеральных агрегатах. Значительная часть (до 80—90 %) Au и Ag в травертинах также связана в бактериальных металлоорганических комплексах.

Термальные источники углекислых вод Аршан и Жемчуг отлагают травертины трех минеральных типов: доломитовые, арагонит-кальцитовые и кальцитовые [2]. С помощью СЭС-анализа во всех типах травертинов Аршанского источника в ассоциации с бактериальной органикой обнаружены самородные частицы Au размерами 3—9 мкм в количестве 1—12 частиц. Частицы Ag (средние размеры 5.1 мкм) обнаружены только в отдельных пробах доломитовых травертинов. В большинстве проб магниезально-кальциевых и кальциевых травертинов отмечен повышенный

фон Pt на 2-х каналах спектрографа. Частицы Pd выявлены только в отдельных пробах кальцитовых и арагонит-кальцитовых травертинов. По данным инверсионно-вольтамперометрических определений (аналитики Э. В. Горчаков, З. С. Михайлова, Л. Г. Гольц, ТПУ, г. Томск) максимальные содержания Au в рассматриваемых травертинах достигают 440 мг/т, Pt — 84 мг/т, Pd — 880 мг/т.

Уровни содержаний Au, Pt, Pd, определенные количественными методами в кальциевых травертинах, примерно соответствуют диапазону концентраций этих элементов, установленному для доломитовых травертинов. Судя по зафиксированному повышенному фону эмиссионных спектров ЭПГ (Pt, Pd, Rh) платиноиды в травертинах Аршана и Жемчуга присутствуют в форме металлоорганических комплексов (кластеров) Сравнение данных результатов СЭС-анализа, инверсионно-вольтамперометрических и атомно-абсорбционных определений позволяет утверждать, что значительная часть Au (до 80—90 %) травертинов находится в виде металлоорганических соединений, возникших в результате функционирования бактериальных сообществ.

Таким образом, в отложениях термальных источников Байкальской рифтовой зоны установлены различия в процессах бактериального концентрирования Au, Ag и ЭПГ. Значительная часть (не менее 10—15 %) биогенных Au и Ag образуется в самородной форме при доминировании металлоорганических (кластерных) форм в составе бактериальных органо-рудно-минеральных агрегатов. Биогенные ЭПГ, в отличие от Au и Ag практически не образуют минеральных форм и, по-видимому, входят в состав металлоорганических соединений упомянутых агрегатов.

Исследования поддержаны Программой № 25 РАН "Происхождение и эволюция биосферы" и грантом РФФИ-Байкал 05-05-97209.

Литература

1. Татаринев А. В., Яловик Л. И., Намсараев З. Б. и др. Роль бактериальных матов в петрогенезисе и образовании рудных минералов травертинов азотных гидротерм Байкальской рифтовой зоны // Докл. РАН, 2005. Т. 403. № 5. С. 678—681.
2. Татаринев А. В., Яловик Л. И., Данилова Э. В., Намсараев З. Б. Участие микроорганизмов в образовании травертинов и сапропелитового керогена в отложениях термальных углекислых вод Байкальской рифтовой зоны // Докл. РАН, 2006. Т. 411. № 4. С. 1435—1438.

БИОГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В МЕСТАХ САМОИЗЛИВА КИСЛЫХ ШАХТНЫХ ВОД

В. Т. Хмурчик¹, С. М. Блинов²

¹ Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН,

² Пермский государственный университет, Пермь, Россия

Известно, что железо по количественному содержанию в земной коре занимает третье место. Подземные воды, проникая через поры и трещины горных пород и минералов, содержащих железо, растворяют и выносят на поверхность земли ион Fe^{2+} . Почвы, грунты, донные отложения пронизаны капиллярными системами, по которым диффузионные токи воды из глубоких слоев с восстановительными процессами также выносят ион Fe^{2+} . Вынос ионов Fe^{2+} из земной коры на ее поверхность завершается окислением этого элемента и концентрацией его в виде окисных соединений на поверхности земли или вблизи нее, благодаря деятельности широкораспространенных железобактерий [1]. Окисление сульфидных минералов в углях и породах ведет к образованию кислых растворов, богатых железом. Выход шахтных растворов на поверхность сопровождается изменением pH и образованием охристых осадков, загрязняющих экосистемы. Считается, что бактериальные сообщества кислых шахтных вод характеризуются весьма ограниченным числом видов, вследствие меньшего количества “пригодных” для бактериального метаболизма химических реакций, и что состав микробных популяций кислых шахтных вод варьирует как пространственно, так и сезонно и обычно коррелирует с локальными геохимическими условиями (Eh и pH) [2, 3].

Проводились комплексные исследования железистых плотин — нового типа источниковых отложений, сформировавшихся в месте выхода на поверхность шахтных вод из шурфа шахты “Белый спой” (грант РФФИ 04-05-64234). Впервые обнаружено формирование уникальных морфологических форм, характерных для травертиновых построек, но образованных сульфатами и гидроксидами железа. На склоне ниже самоизлива образовались уступы и барьеры с неглубокими водными ваннами, террасами спускающиеся

по склону. Нижняя часть отложений, мощностью до 50 см, представлена ярозитом, верхняя — темно-бурыми пористыми корами гидроксидов железа [4].

В результате исследований изучены геолого-гидрогеологические условия поля шахты “Белый спой”, гидродинамический, температурный и гидрохимический режимы самоизлива, выполнено исследование морфологических, минералогических и геохимических особенностей железистых плотин, дана характеристика условий их формирования и развития, выявлена роль геохимических барьеров в концентрации химических элементов и участие в этих процессах микроорганизмов и растительности. Установлено, что формирование отложений происходит на геохимических барьерах, среди которых основную роль играют биогеохимические (работа микроорганизмов, водорослей и др.) и кислородный. Основными факторами формирования отложений являются особенности химического состава шахтных вод, характер рельефа, микробиологические особенности и наличие и видовой состав водорослей.

Литература

1. Балашова В. В. Микоплазмы и железобактерии. М.: Наука, 1974. 65 с.
2. Baker B. J., Banfield J. F. Microbial communities in acid mine drainage // FEMS Microbiol. Ecol., 2003. № 44. P. 139—152.
3. Edwards K. J., Gihring T. M., Banfield J. F. Seasonal variations in microbial populations and environmental conditions in an extreme acid mine drainage environment // Appl. Environ. Microbiol., 1999. № 65. P. 3627—3632.
4. Потапов С. С., Блинов С. М. Геоэкологическая ситуация в Кизеловском угольном бассейне на основе изучения техногенных минерализаций // Уральский минералогический сборник, 2002. № 12. С. 204—219.

МОРФОЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС СТЕРЕОПЛАЗМАТИЧЕСКИХ КОРОК У ПАЛЕОЗОЙСКИХ КОРАЛЛОВ РУГОЗ

В. С. Цыганко

Институт геологии Коми НЦ Уро РАН, Сыктывкар, Россия

Одними из интереснейших скелетных элементов палеозойских кораллов ругоз являются так называемые “септальные конусы” или, более правильно, “стереоплазматические корки”—периодически отлагавшиеся базальной поверхностью полипа или ее частью слои стереоплазмы (склеренхимы). В настоящее время состав корок, как и скелета ископаемых палеозойских кораллов в целом, кальцитовый, хотя не исключено, что первичный их состав был арагонитовым. Стереоплазматические корки наиболее выразительно развиты у девонских ругоз-цистифиллид. Морфологию их стереоплазматических корок исследовали Р. Ведекинд, К. Г. Войновский-Кригер, Е. Д. Сошкина, Р. Биренхейд и автор статьи [1—6].

У представителей разных видов, родов и семейств ругоз стереоплазматические корки развиты по-разному: у одних они более или менее равномерно пересекают всю полость кораллита, у других развиты локально. На этом основании мной была предложена классификация корок по степени их развития и приуроченности [5, 6]. Все стереоплазматические корки были разделены на два основных типа: полные (рис. 1, а), и неполные (рис. 1, б, с). Полные корки секретировались всей базальной эктодермой полипов. Среди неполных корок, в свою очередь, выделены десцендентные (рис. 1, б), и асцендентные (рис. 1, с). Первые являются результатом соответствующих процессов в проксимальной части эктодермы, а асцендентные—производные дистальной части эктодермы.

В настоящее время в основном решен вопрос о путях поступления кальция и углекислоты, необходимых для построения скелета современными кораллами. Наиболее детально схема кальцификационного обмена у кораллов представлена К. Кросслендом и Д. Барнессом (рис. 2). Предполагается, что подобная же схема поступления кальция для строительства скелета существовала и у ископаемых кораллов.

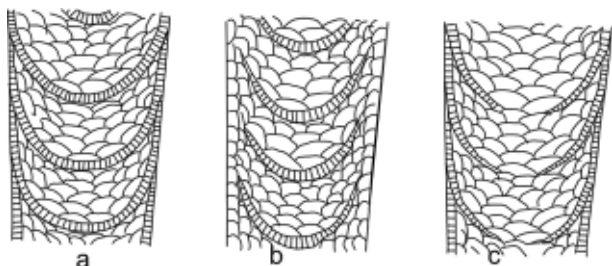


Рис. 1. Типы стереоплазматических корок.

а — полные; в, с — неполные: в — десцендентные, с — асцендентные

Fig. 1. Typen of stereoplastic crust.

а — complete, b, c — incomplete: b — descendent, c — ascendent

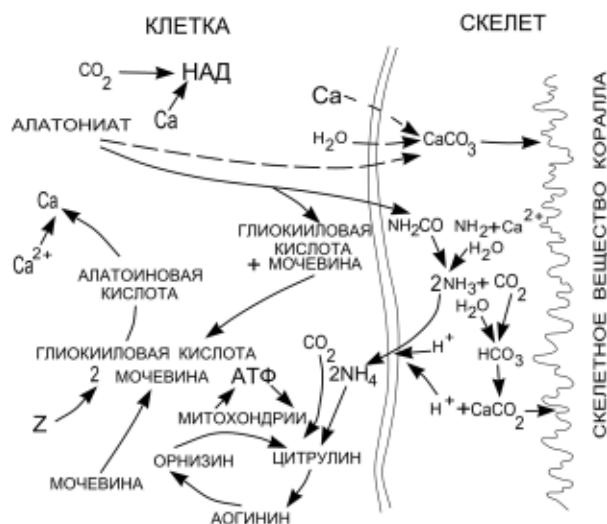


Рис. 2. Схема кальцификационного обмена у кораллов (по: Crossland and Barnes, 1974)

Fig. 2. Scheme of calcification exchange from corals (by: Crossland and Barnes, 1974)

Возвращаясь к объекту нашего рассмотрения, следует отметить, что для выяснения таксономического значения стереоплазматических корок важным представляется их генезис. Последний трактуется исследователями по-разному. Одни исследователи, такие как Т. Ма [7] и Н. Я. Спасский [8], связывают образование корок с сезонностью: в осеннее—зимний период происходит замедление роста скелета коралла и вместо пузырчатой ткани шло образование плотной ткани кальцитовой корки. К. Г. Войновский-Кригер [2] высказал мысль о связи генезиса корок с периодичностью накопления ила. Мной было сделано предположение о связи стереоплазматических корок с гаметогенезом в период полового размножения полипов [5, 6].

Согласно многочисленным наблюдениям исследователей над другими группами организмов, период полового размножения характеризуется у них существенными изменениями в метаболизме и физиологических процессах. Гаметогенез и следующие за ним половое размножение требуют более интенсивных процессов роста и размножения клеток, что обычно связано с усилением обмена веществ в организме. Л. Гейльбрун [9] подметил, что скорость вхождения в клетки организмов ионов Ca^{+2} повышается при переходе клеток в активное состояние (возбуждение, оплодотворение и т. п.). Процессы же гаметогенеза сопряжены с интенсивным размножением клеток и их последующими сложными превращениями. С такими процессами, происходившими в организмах палеозойских полипов, и связывается образование рассматриваемых стереоплазматических корок. К сожалению,

эксперимент над палеозойскими кораллами для подтверждения высказанной точки зрения по объективным причинам невозможен. Практически нет также исследований в отношении связи между размножением и скоростью скелетогенеза и у современных коралловых полипов. Единственное наблюдение в этом плане было сделано в 1935 г. М. А. Кремпфом [10], который отметил связь периодичности в образовании скелета у современных кораллов рода *Favia* с периодами половой активности организма. При этом он лишь констатировал, что оба явления связаны между собой простым цитологическим механизмом. Косвенным подтверждением высказанной здесь точки зрения могут служить наблюдения над гаметогенезом у некоторых представителей современных беспозвоночных. В частности, наблюдения Бе [11] над гаметогенной

кальцификацией у планктонных фораминифер *Globigerinoides sacculifer* (Brady) показали увеличение веса постгаметогенной раковины в среднем на 28 % по сравнению с предгаметогенной (рис. 3).

Если следовать аналогиям, то нельзя исключить существование подобных процессов и у ископаемых кораллов ругоз. Тот или иной тип корок был связан в этом случае с усилением секреции кальцита участками тела полипа, где происходила генерация гамет. Отсюда и различные типы стереоплазматических корок.

Литература

1. *Wedekind R.* 1924. Das Mitteldevon der Eifel. Eine biostrat. Studie. T. 1. Die Tetracorallen des unteren Mitteldevon // Schrift. Ges. Beford. Nat. Mardurg, Bd. 14(3).
2. *Vojnovskij-Kriger C.* 1930. Zur Kenntnis des inneren Baues der Korallen Rugosa (eine Kritik der Theorie der Septalkegel) // Изв. АН СССР, VII сер., отд. физ.-мат. наук, № 4. С. 311—330.
3. *Сошкина Е. Д.* Девонские кораллы *Rugosa* Урала // Тр. Палеонтологического ин-та АН СССР, 1949. Т. 15. Вып. 4. С. 3—160
4. *Birencheide R.* Die "Cystimorpha" (Rugosa) aus dem Eifeler Devon // Abh. Senckenberg nature Ges., 1964. Т. 507. S. 1—120.
5. *Цыганко В. С.* "Септальные конусы" четырехлучевых кораллов и их функциональное значение // Палеонтол. журн., 1972. № 4. С. 31—43.
6. *Цыганко В. С.* Девонские кораллы ругозы севера Урала. Л.: Наука, 1981. 220 с.
7. *Ma T. Y. H.* On the seasonal growth in palaeozoic tetracorals and the climate during the Devonian period // Palaeontol. Sinica, ser. B, 1937. V. 11. P. 3—97.
8. *Спасский Н. Я.* Палеоэкология четырехлучевых кораллов // Палеонтол. журн., 1967. № 2. С. 7—14.
9. *Гейльбрун Л.* Динамика живой протоплазмы. Изд-во иностр. лит., 1957. С. 9—347.
10. *Krempf M. A.* Inscription maregraphique des cycles de retrogradation des noeuds de la Lune par certains coraux constructeurs de recifs // Compt. rend. Acad. Sci., Paris, 1935. Т. 198. №19. P. 1708—1710.
11. *Be A. W. H.* Gametogenic calcification in a spinose planctonic foraminifer *Glomigerinoides sacculifer* (Brady) // Mar. Micropaleontology, 1980. V. 5. N 3. P. 283—310.

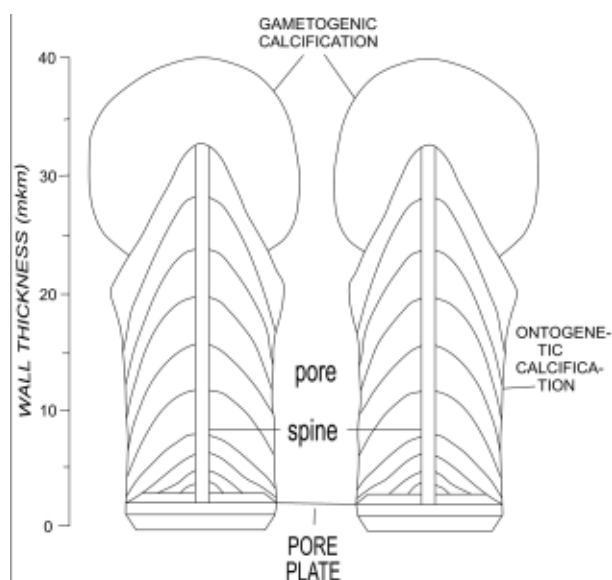


Рис. 3. Схематическое сечение стенки и поры *Globigerinoides sacculifer*, демонстрирующее последовательный рост стадий онтогенетической кальцификации изображенного органического слоя. Гаметогенная кальцификация начинается в месте, где заканчивается шип (по: Бе, 1980)

Fig. 3. Schematic drawing of wall and pore structure *G. sacculifer*, showing successive growth stages of ontogenetic calcification delineated by organic layers. Gametogenic calcification starts from the point where spine is resorber (Be, 1980)

MORPHOLOGY AND ORIGIN OF STEREOPLASMATIC CRUSTS OF PALEOZOIC RUGOSE CORALS

V. Tsyganko

Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

One of the most interesting skeletal elements of paleozoic corals of rugose are so called "septal cones" and/or "stereoplasmatic crusts", layers of stereoplasm (sclerenchyma) periodically deposited by basal surface of a polyp or its part. "Septal cones" are most expressively developed with the Devonian rugose-cystifillids. Their morphology is studied in detail R. Wedekind, K. H. Vojnovskij-Kruger, E. D. Soshkina, R. Birencheide et author this letter [1-6]. Nevertheless, while investigating the considered formations the author came to conclusion about absence of precise connection between "cones" and septal organ of rugoses and about appropriateness of using in the given case the term "stereoplasmatic crust" [5, 6]. At that the "crust" classification was suggested, which was based on the completeness of its development and confinement to this or that area of supposed basal surface of a polyp. In particular, two basic types were determined — complete, isolated by the whole basal surface of a polyp, and incomplete, divided into descendent "crusts" — a result of vital function of proximal part of ectoderm, and ascendant ones — derivatives of distal part of ectoderm (see the prev. article in Russian, fig. 1).

To determine a taxonomic value of "crusts" the establishment of their genesis is important, which is treated by researchers differently. One of them suppose seasonal causality of their occurrence connected with slowdown of growth of corals in autumn-winter period forming dense calcite crusts instead of a bubbly tissue [7, 8], the others assume their connection with periodicity of silt accumulation [2]. Earlier the author supposed connection of stereoplasmatic crusts with gametogenesis during polyp sexual reproduction [5, 6]. In the given report I insists on the point of view stated earlier about the genesis of stereoplasmatic crusts proceeding from the following preconditions:

1. The classification of stereoplasmatic crusts given above does not allow to connect their formation with seasonality, as in this case we would always deal with complete crusts, which are more or less uniform by thickness and secreted by the whole surface of ectoderm.

2. A question about ways of calcium and carbon carbonic acid transportation needed for skeleton building among modern corals is now mainly solved [9, 10]. The most detailed pattern of calcium metabolism of corals was presented by C. J. Crossland and D. J. Barnes (see the prev. article in Russian, fig. 2). It is supposed that similar pattern of carbonic acid supply for skeleton building existed also among fossil corals.

3. At present data are available about strengthening calcite secretion during gametogenesis of some represent-

atives of modern invertebrates. In particular, observing gametogenous calcification of planktonic foraminifers *Globigerinoides sacculifer* (Brady) showed increase in weight of postgametogenous shell in 28 % in average in comparison to pregametogenous one [9]. If to follow analogies, it is impossible to exclude existence of similar processes of fossil corals of rugose too. This or that crust type was connected in this case with the intensification of calcite secretion at those areas of the polyp body where there was a generation of gametes (see the prev. article in Russian, fig. 3).

4. The validity of the given concept is indirectly proved by the use of morphology of stereoplasmatic crusts as taxonomic sign of rugoses [1, 3—6] et al.. In case of seasonal causality of crusts their taxonomic value bring to nought.

References

1. *Wedekind R.* 1924. Das Mitteldevon der Eifel. Eine biostrat. Studie. T. 1. Die Tetracorallen des unteren Mitteldevon. Schrift. Ges. Beford. gesamten Nat. Marburg, 14 (3), 1—91.
2. *Vojnovskij-Kruger C. H.* 1930. Zur Kenntnis des inneren Baues der Korallen Rugosa (eine Kritik der Theorie der Septalkegel). Otdelenie physical-matematical nauk, VII ser., 4, 311—330.
3. *Soshkina E. D.* 1949. Devonian corals Rugosa from Ural. Trudy Paleontol. Instituta, Akademia nauk SSSR, XV (4), 169 (in Russian).
4. *Birencheide R.* 1964. Die "Cystimorpha" (Rugosa) aus dem Eifeler Devon. Abh. Senckenberg nature Ges., 507, 1—120.
5. *Tsyganko V. S.* 1972. "Septal cones" of Tetracoralla and their functions. Palaeontological Journal, 4, 31—43 (in Russian).
6. *Tsyganko V. S.* 1981. Devonian corals Rugosa from North Ural, 1—220 (in Russian).
7. *Ma T. Y. H.* 1937. On the seasonal growth in palaeozoic tetracorals and the climate during the Devonian period. Palaeontol. Sinica, ser. B, V. 11, 3—97.
8. *Spassky N. Ya.* 1967. Palaeoecology of Tetracorals. Palaeontological Journal, 2, 7—14 (in Russian).
9. *Geilbrun L.* 1957. Dynamics of the living protoplasm. Moskov, 9—347 (in Russian).
10. *Krempf M. A.* 1935. Inscription maregraphique des cycles de retrogradation des noeuds de la Lune par certains coraux constructeurs de recifs. Compt. rend. Acad. Sci.. Paris, T. 198. № 19. P. 1708—1710.
11. *Be A. W. H.* 1980. Gametogenic calcification in a spinose planktonic foraminifer *Glomigerinoides sacculifer* (Brady). Mar. Micropaleontology, 5, 283—310.

НОВЫЙ ТИП БИОМИНЕРАЛЬНЫХ ЭКОСИСТЕМ ПЕРМСКОГО ПРИКАМЬЯ

И. И. Чайковский

Горный институт УрО РАН, Пермь, Россия

В природе наиболее характерны экосистемы, базирующиеся на растениях, способных аккумулировать солнечную энергию в процессе фотосинтеза и синтезирующих органические вещества, которые являются продуктами питания других организмов. Реже встречаются пищевые цепи, берущие начало с хемотрофных бактерий. Широкую известность среди них получили два сообщества, открытые в глубоководных условиях океана [2]. Первое базируется на сульфатредуцирующих организмах и приурочено к зоне рециклинга над горячими магматическими телами в зоне срединно-океанических хребтов. Нагрев морской воды способствует выщелачиванию и гидролизу базальтоидов, ее подкислению с последующим восстановлением сульфат-иона и образованием черных “курильщиков”. Другая пищевая цепь приурочена к зоне субдукции и начинается с метанотрофов. Она контролируется зонами разгрузки (сипами) метана, этана и водорода и сопровождается образованием доломитов и известняков за счет биогенного окисления углеводов. Использование бактериями химической энергии позволяет не только давать пищу сосуществующим организмам в условиях дефицита питания и света, но и приводит к формированию биогеохимического барьера, на котором происходит отложение различных минералов. Однако подобные трофические цепи встречаются и в поверхностных условиях, где нет дефицита солнечной энергии.

В Пермском крае известны многочисленные месторождения травертина и рыхлых карбонатных осадков (гажи и торфogaжи), разведанные запасы которых оцениваются 26 млн т, что составляет почти пятую часть от запасов Российской Федерации [1]. Они сформировались за последние 10—12 тыс. лет и являются продуктом наиболее значимого по масштабу современного процесса минералообразования, протекающего в континентальных условиях. Пресноводные карбонаты формируются в родниках, руслах мелких рек в результате падения давления CO_2 при выходе гидрокарбонатно-кальциевых подземных вод на земную поверхность. Последующее осаждение извести происходит внутри и на поверхности озерно-болотной растительности (в частности харовых водорослях) за счет реакции фотосинтеза. Однако наиболее интенсивно процесс минералообразования идет в зонах разгрузки сульфатно-кальциевых подземных вод, которые в отличие от гидрокарбонатно-кальциевых характеризуются повышенной минерализацией (до 3 г/л и более).

В целом для Предуральского прогиба типична слабая расчлененность рельефа, что обуславливает медленное течение рек, их заиленность и существенно кислый состав донных отложений, вызванный вы-

соким содержанием растительного детрита. Животный мир этих водоемов характеризуется бедностью видового состава видовым разнообразием и практически полным отсутствием организмов с известковым скелетом. Скорее всего, бактерии представлены здесь гетеротрофами, которые питаются органическим веществом.

Образование сульфатных вод происходит при фильтрации метеорных осадков через широко распространенные в Предуралье эвапоритовые комплексы пермского возраста. Зоны их разгрузки напоминают своеобразные оазисы, где радикально изменившийся животный мир представлен многочисленными ассоциациями остракод, пелиципод, гастропод и двустворчатых моллюсков с раковинами карбонатного состава. Широкое развитие получают предпочитающие нейтральную и слабощелочную среду харовые водоросли. Опробование субаквальных отложений этих зон показало, что они состоят из гажи и травертина кальцитового состава. В тяжелой фракции в значительном количестве присутствует пирит, целестинобарит, кутногорит и доломит.

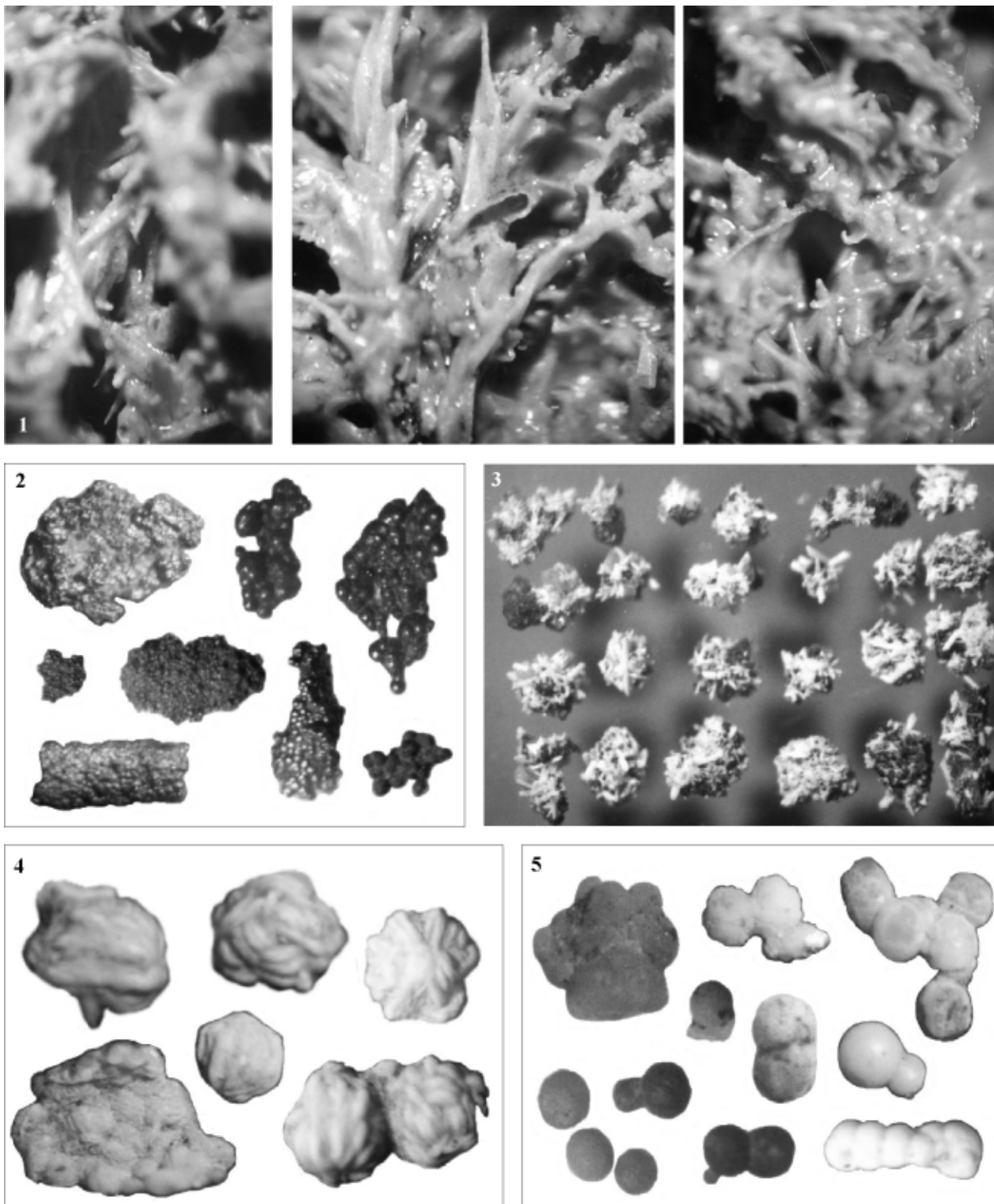
Пирит представлен отдельными глобулями, глобулярными агрегатами и корочками, нередко в сростании и в оторочке из игольчатых кристаллов гипса, фито- и зооморфозами.

Целестинобарит образует отдельные кристаллы, “розы”, сложенные расщепленными пластинчатыми субиндивидами, сферулы, почковидные агрегаты, выполняющие полости в хвощах (фитоморфозы выполнения). Локализация вне или внутри растительных остатков существенно сказывается на составе новообразованных сульфатов. Так первые обеднены нормативным целестином (14 мол. %), а вторые обогащены им (15—34 мол. %).

Доломит образует ажурно-скелетные кристаллы и сростки ромбоздров. Он отмечен также в составе раковин двустворок.

Кутногорит образует отдельные сферулы и их цепочки светло-коричневого цвета. На некоторых индивидах видны отпечатки роста на растительной подложке. Состав кутногорита варьирует незначительно: содержание нормативного родохрозита изменяется в пределах 0,97—1,14 форм. ед.

Массовое отложение карбонатов из сульфатных вод свидетельствует о существенной трансформации их состава. Появление сульфидов позволяет предполагать, что преобразование воды происходит в приповерхностных условиях в присутствии органического вещества и сульфатредуцирующих бактерий. Восстановление серы приводит к пересыщению кальцием, который связывается углекислым газом. Обогащенность новообразованного травертина легким изотопом углерода ($\delta^{13}\text{C} = -10,65\%$, $\delta^{18}\text{O} = 13,3\%$)



Биохимический травертин (1) и связанные с ними минералы: 2 — глобулярный пирит (корочки и фитоморфозы); 3 — пирит-гипсовые агрегаты; 4 — розы целестинобарита; 5 — сферулы кутногорита

отражает биогенную природу CO_2 [5]. Образование доломита, в том числе в раковинах, что не характерно даже для морских беспозвоночных [3], свидетельствует о предельном фракционировании кальция и смещении состава растворов в магниевую область. Об этом же, вероятно, говорит появление кутногорита. Широкая распространенность глобулярных форм новообразованных минералов, а также фитоморфоз заполнения и замещения позволяет предпо-

лагать растительную и бактериальную природу заправок и условий их дальнейшего роста. Совместная кристаллизация пирита и гипса на отдельных участках говорит о равновесии окислительно-восстановительных условий, контролируемых, вероятно, деятельностью микроорганизмов.

Таким образом, в Пермском Прикамье выявлены биоминеральные экосистемы, базирующиеся на жизнедеятельности хемотрофных бактерий в усло-

виях существенно отличающихся от глубоководных. Они контролируются зонами разгрузки холодных сульфатно-кальциевых вод. Изотопия новообразованных карбонатных отложений кардинально отличается от широко известных травертинов, формирующихся на испарительном барьере [4], отражая участие в минералообразовании и растений. Масштабы образования травертиноидов нового генетического (биохимического) типа грандиозны и, вероятно, являются одним из наиболее значительных геологических процессов протекающих в континентальных условиях. На минеральной воде и сероводородной грязи этих проявлений в Пермском крае функционируют два курорта, а известковые образования в советские годы активно использовались для известкования почв и в качестве комплексного удобрения.

Литература

1. Кокаровцев В. К. Ресурсы и геология голоценовых агрокарбонатов Пермского Предуралья. Екатеринбург: Уралгеология, 1992. 216 с.
2. Лобье Л. Оазисы на дне океана. Л.: Гидрометеоздат, 1990. 156 с.
3. Макензи Ф. Т., Бишофф У. Д., Бишоп Ф. К. и др. Низкотемпературный магнезиальный кальцит (распространение, растворимость и поведение твердых растворов). В кн. Карбонаты: Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. С. 128—184.
4. Силаев В. И., Хазов А. Ф. Изотопное диспропорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно-экзогенной перегруппировки вещества земной коры. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.
5. Фейцгер Ян. Элементы-примеси и изотопы в осадочных карбонатах. В кн. Карбонаты: Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. С. 329—370.

СООТНОШЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ ЧЕЛОВЕКА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗРАСТА

С. Н. Шатохина¹, С. Н. Разумова², В. В. Шабалин³, Г. Н. Нечелюстов⁴, Н. И. Чистякова⁴

¹ МОНИКИ, Москва,

² РНИИ геронтологии, Москва,

³ Институт уха, горла, носа и речи Росздрава, Санкт-Петербург,

⁴ ВИМС, Москва, Россия

Методом клиновидной дегидратации [1] исследована ротовая жидкость (РЖ) 158 пациентов со здоровым пародонтом или с санированной полостью рта: в возрасте 14—15 лет — 52 человека, в среднем возрасте — 55, старше 60 лет — 51. В фациях (сухие пленки, образующиеся в результате дегидратации капель РЖ) всех пациентов наблюдали четкое системное структурное строение с разделением на две зоны: краевой аморфной и центральной кристаллической. Были установлены три типа фаций РЖ, которые отличались между собой по соотношению размеров площадей, занимаемых кристаллами солей и аморфными структурами. Первый тип фаций РЖ имел наибольшую площадь, занятую кристаллами солей на 70—75 % (рис. 1, а), второй тип ха-

рактеризовался площадью, занятой кристаллами солей на 30—35 % (рис. 1, б), третий тип — площадью, занятой кристаллами солей на 8—10 % (рис. 1, в).

В группе подростков со здоровым пародонтом распределение типов фаций было следующим: I тип встречался в 36 %, II тип — в 32 %, III тип — в 32 % случаев. У лиц среднего возраста: I тип встречался в 43 %, II тип — в 27 %, а III тип — в 30 % случаев. Такое распределение типов фаций РЖ у подростков и пациентов средней возрастной группы свидетельствует о значительных колебаниях органической и минеральной составляющей в жидкости полости рта. У пациентов старшей возрастной группы типы фаций РЖ распределялись следующим образом: I тип — в



Рис. 1. Типы фаций ротовой жидкости пациентов со здоровым пародонтом: а — I тип, б — II тип, в — III тип. Ув. 12

86 %, II тип — в 12 %, III тип — в 2 % случаев. Полученные данные позволили выявить следующие закономерности: с увеличением возраста достоверно ($P < 0,05$) увеличивается частота I типа фаций РЖ, что указывает на возрастное уменьшение органических продуктов в РЖ. Данный факт объясняется снижением секреторной активности слюнных желез, атрофией эпителия слизистой полости рта у пожилого человека, а также наличием в ротовой полости мостовидных конструкций и съемных протезов (частичная или полная адентия), что снижает возможность размножения микроорганизмов.

В 15 фациях РЖ (по 5 в каждой возрастной группе) с помощью рентгеноспектрального микроанализа изучено распределение в краевой аморфной и центральной кристаллической зонах следующих химических элементов — Na, Mg, Si, P, S, Cl, K и Ca.

На рис. 2 представлен образец измерения спектров химических элементов в участках зональных структур фаций РЖ, в которых производилось определение содержания химических элементов.

В таблице представлены усредненные результаты распределения химических элементов в краевой и центральной зонах фаций РЖ в каждой возрастной группе.

Из данных, приведенных в таблице видно, что в РЖ содержание кальция достоверно повышается по мере увеличения возраста. Данный факт мы объясняем возрастным прогрессирующим нарастанием явлений остеопороза. В то же время необходимо отметить, что кальций преимущественно концентрируется в краевой зоне фации РЖ и возрастные отличия его содержания в этой зоне наиболее отчетливые (рис. 3).

Таким образом, системная организация РЖ у пациентов различных возрастных групп со здоровым (санированным) пародонтом представлена тремя типами фаций, различающихся по соотношению минерального и органического компонентов. Установлено, что с увеличением возраста отмечается сдвиг в сторону преобладания типов фаций РЖ с наименьшей долей органической субстанции. При этом содержание кальция в ротовой жидкости, связанного с органичес-

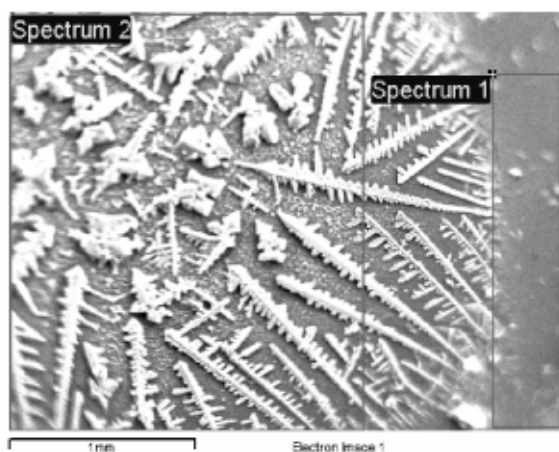


Рис. 2. Фрагмент фации ротовой жидкости. Линиями выделены спектры измеряемых площадей: спектр 1 — в краевой аморфной зоне, спектр 2 — в центральной кристаллической. Изображение во вторичных электронах

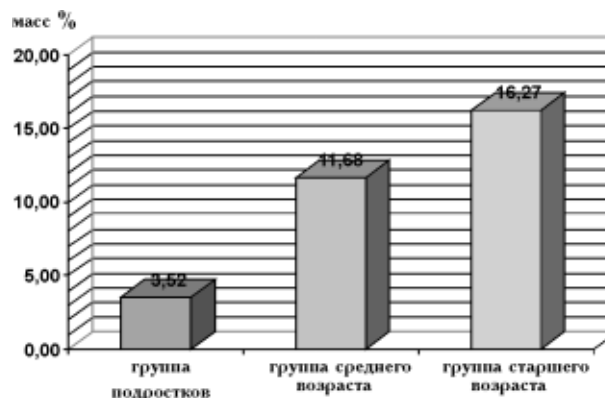


Рис. 3. Содержание кальция в краевой (белковой) зоне фаций ротовой жидкости у пациентов различных возрастных групп

кой субстанцией, у лиц старшей возрастной группы выше по сравнению с пациентами подросткового возраста в 4,6 раза, а среднего возраста — в 1,3 раза. Данный факт объясняется тем, что по мере прогрессирования возраста в тканях организма человека повышается активность катаболических процессов [2]. Это приводит к увеличению содержания в ротовой жидко-

Распределение химических элементов в краевой и центральной зонах фаций ротовой жидкости у пациентов различного возраста

Зона	Содержание химических элементов (масс%)*								
	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca	Всего
Подростки									
краевая	5.83	0.00	0.00	18.68	2.35	21.88	48.45	3.52	100.0
центр.	4.89	0.00	0.45	8.81	1.72	31.60	51.62	0.90	100.0
Средняя возрастная группа									
краевая	3.49	2.13	3.21	18.24	3.26	26.59	31.40	11.68	100.0
центр.	4.56	0.36	0.88	11.60	1.66	34.15	45.95	1.09	100.0
Старшая возрастная группа									
краевая	7.49	0.00	0.00	21.62	8.60	19.07	26.95	16.27	100.0
центр.	11.14	0.00	0.00	11.10	2.96	35.46	37.65	1.69	100.0

сти продуктов деградации, которые активно связываются солями кальция. Данное явление мы трактуем как частное проявление общебиологического защитно-приспособительного процесса биоминерализации, обеспечивающего нейтрализацию токсического действия органического детрита.

Литература

1. Шабалин В. Н., Шатохина С. Н. Морфология биологических жидкостей человека. М.: Хризостом, 2001, 303 с.
2. Руководство по геронтологии и гериатрии, (под редакцией Ярыгина В. Н., Мелентьева А. С.), ГЭОТАР-Медиа, 2005. Т. II. 785 с.

ПРОБЛЕМА БИОГЕННОГО КАРБОНАТНАКОПЛЕНИЯ (ОПЫТ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА)

А. Н. Балуховский

Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва, Россия

На основе ранее составленной карты палеоклиматической зональности в 2006 г. были подготовлены к измерениям площадей и объёмов титон-волжских отложений карты континентов в масштабе 1:25 000 000 на равновеликой основе для континентального блока в целом. В результате измерений площадей и объёмов отложений с использованием количественного метода А. Б. Ронина впервые получены данные о распространённости — площади и объёмы пород биогенных карбонатных формаций, накопившихся в титон-волжский век на континентальном блоке. На первом этапе работа по численным измерениям распространённости титон-волжских литологических формаций и карбонатных в том числе проведена без экстраполяции имеющихся ограниченных данных на общую площадь титон-волжских океанов, кора которых почти полностью субдуцирована и была возможно несколько меньше по площади, чем в современную эпоху. По средней плотности (2.21 г/см^3 — порланд) титон-волжских карбонатов [2, 8] и по их общему объёму, определённому по методу А. Б. Ронина [1, 5—7] представилась возможность приближенно определить скорость их накопления на континентальном блоке и их массу для сравнения с темпом накопления карбонатов в плейстоцене отдельно для раннего плейстоцена (или эоплейстоцена — Q_1 , геохронологический интервал 1.9—0.74 млн лет) и позднего плейстоцена (или неоплейстоцена — геохронологический интервал 0.74—0.01 млн лет). По последним радиометрическим исследованиям титон-волжский век охватывает геохронологический интервал от 150.8 до 145.5 млн лет [9], что составляет 6.5 млн лет. Длительность поздней юры (в стратиграфическом объёме келловей-титон) в статье по литологическим формациям континентов и океанов по радиометрическим данным была принята равной 21 млн лет. Общая суммарная площадь всех типов отложений, накопившихся в пределах 6-ти континентов в титон-волге, определена нами в 81.6 млн км^2 , суммарный объём карбонатов карбонатных формаций — в 11.6 млн км^3 .

При общем объёме позднеюрских (келловей—титон) карбонатов континентального блока в 40.28 млн км^3 средняя скорость их накопления в течение 21 млн лет оказалась равной $1.92 \text{ млн км}^3/\text{млн лет}$. При суммарном объёме титон-волжских карбонатов определённом нами в 11.6 млн км^3 средняя скорость их накопления определена в $1.78 \text{ млн км}^3/\text{млн лет}$. Длительность раннего плейстоцена — 1.16 млн лет. Общий объём карбонатных осадков раннего плейстоцена континентального блока после измерений оказался равным 0.513 млн км^3 и соответственно скорость определена в $0.44 \text{ млн км}^3/\text{млн лет}$. Таким образом, средняя скорость накопления карбонатных отложений раннего плейстоцена ниже скорости накопления карбонатных осадков в титон-волге на континентальном блоке почти в 4 раза. Приблизённо массу карбонатов титон-волжского века, принимая за среднюю плотность известняков порланда равную 2.21 г/см^3 , оценена в $3.08 \times 10^{21} \text{ г}$ на континентальном блоке. Раннеплейстоценовые карбонаты на континентальном блоке развиты в озерных бассейнах в том числе и во внутренних морях, в частности, Каспийском, но площади их распространения крайне невелики и нами не учитывались при расчёте общей массы карбонатов [8]. На окраинах континентов в тропическо-субтропических областях широко распространены рифовые известняки и продукты их размыва — относительно глубоководные известняки и мергели. Общая площадь их распространения определена в $9 \text{ млн } 19 \text{ тыс. км}^2$, объём этих отложений 202.58 тыс. км^3 . Масса их при принятой средней плотности 1.8 г/см^3 равна $0.36 \times 10^{21} \text{ г}$. Общая площадь развития 1) фораминиферовых илов, 2) нанопланктонных илов и 3) нанофораминиферовых илов определена в $12 \text{ млн } 320 \text{ тыс. км}^2$, их объём — 310.29 тыс. км^3 . При принятой средней плотности 1.4 г/см^3 общая масса их составляет $0.43 \times 10^{21} \text{ г}$ [10—13].

Геодинамически титон-волжский век характеризуется контрастностью тектонических движений, с одной стороны, — интенсивных в орогенах Палео-

пацифики, на окраинах и в центральных зонах океана Тетис, представленных многочисленными блоками (или террейнами) будущего Альпийско-Гималайского подвижного пояса. Мелководные карбонатные платформы сопрягались с глубоководными прогибами, в которых отлагались маломощные глубоководные кремнистые глины и радиоляриты океанического типа, накапливавшиеся ниже уровня карбонатной компенсации и, с другой стороны, — пассивными, с тенденцией к общему погружению древними и молодыми платформами (Евразия, Северная Америка) и континентальными кратонными блоками (Африка, Южная Америка, Австралия, Антарктида) с обширными плоскими низменными и холмистыми равнинами. В глобальном масштабе в северном полушарии реконструированная северная граница пояса накопления карбонатных титон-волжских отложений (известняков, доломитов и мергелей) трассируется в Евразии приблизительно по 50-й широте, но в Северной Америке направлена по диагонали с востока на запад от 50-й до 30-й широты на тихоокеанском побережье. В южном полушарии на Южно-Американском блоке граница распространения карбонатов фиксируется к югу от бассейна Неукен на широте 46°. На Африканском континенте южная граница отложения карбонатов шельфа и склона (оолитовые и глинистые известняки и мергели) установлена на юго-западе о. Мадагаскар на 26° южной широты. Поскольку Мадагаскарский микроконтинент согласно палинспастическим построениям располагался в титон-волжском веке севернее современного его положения и южная граница карбонатов может быть проведена по 14-му градусу ю.ш. На площади Антарктическо-Австралийского (включая Новую Зеландию и Новую Каледонию) континентального блока мелководные известняки, оолитовые и песчаные известняки известны на северо-западе Новой Гвинеи. На западной окраине Австралии известны доломиты аридной зоны. Наиболее вероятно, что граница распространения карбонатов в Австралийском континентальном блоке почти совпала с современным положением экватора.

Особо следует подчеркнуть мощный эксплозивный вулканизм и магматизм в титон-волжском веке, проявившиеся от Чукотки до Катазиатской части Евразии в сегментированном окраинном орогенном поясе и базальтовый подводный — в Сихотэ — Алинско-Ниппонском сегменте окраинного типа. Общая площадь развития всех типов вулканитов титон-волги на континентальном блоке определена в 10 млн 52 тыс. км², их общий объём равен 1 млн 557 тыс. км³. Ниже приведены численные данные для наземных вулканитов титон-волги: из них базальты развиты на площади 574 тыс. км², их объём равен 74.15 тыс. км³; андезиты распространены на площади 1 млн 982 тыс. км², их объём равен 325 тыс. км³; площадь развития риолитов равна 2 млн 458 тыс. км², их объём — 573.6 тыс. км³. Площадь субаэральных туфов в основной массе риолит-дацитовых определена в 2 млн. 620 тыс. км², объём — в 71.6 тыс. км³.

Для раннего плейстоцена (четвертичный период) общая площадь наземных вулканитов (с небольшим участием подводных) установлена в 2 млн 152 тыс. км², общий объём — в 138 тыс. км³. Базальты распространены на площади 1 млн 492 тыс. км², объём их определён в 85.5 тыс. км³; андезиты развиты на площади 865.9 тыс. км², их объём равен 43.6 тыс. км³; риолиты развиты на площади 660.3 тыс. км², их объём определен в 23.3 тыс. км³. Объёмная скорость накопления вулканитов в пределах континентального блока в титон-волге определена в 0.24 км³/год, в раннем плейстоцене — 0.12 км³/год.

Общая суммарная площадь накопленных в пределах континентального блока (6-ти материков) всех типов отложений в титон-волге на континентальном блоке определена в 81.6 млн км², суммарный объём отложений титон-волжского яруса определён в 11.6 млн км³. В общий суммарный объём карбонатов включен объём отложений собственно карбонатные формации (100 % карбонатов) карбонатно-обломочные (известняково-глинистые, мергельные и другие толщи с участием обломочных, вулканогенных и эвапоритовых отложений), для которых участие карбонатных пород в разрезах принято за 50 % общего объёма отложений. Площадь распространения карбонатов: мелководных часто рифовых, образующих как береговые и атоловидные, так и протяжённые барьерные рифы, биогермы и биостромы на юге Европы от Юрских гор до Эльбурса и массива Лут на востоке Ирана, и карбонатные платформы, разделённые глубоководными бассейнами, как некомпенсированными, так и заполнившимися карбонатным флишем в центральной зоне Средиземноморского пояса палеоокеана Тетис [1, 3], оказалась равной 20.59 млн км² (25.2.9 % от общей площади накопления), объём составил 1.31 млн км³ (11.3 % от общего объёма), площадь распространения карбонатно-обломочных составила 3.89 млн км² (4.7 % от общей площади накопления) и объём — 171 тыс. км³ (1.5 % от общего объёма), битуминозные глины развиты на площади 6.17 млн. км² (7.6 % от общей площади накопления), их объём равен 75 тыс. км³ (0.6 % от общего объёма накопившихся осадков); глинистые формации развиты на площади 28.11 млн км² (34.5 % от общей площади зон накопления), объём равен 2.1 млн км³ и составляют 18.1 % от общего объёма титон-волжских отложений континентального блока.

Полученные данные свидетельствуют о резком снижении интенсивности карбонатонакопления на континентальном блоке (и океаническом так же) в плейстоцене по сравнению с титон-волжским веком поздней юры.

Предварительные количественные данные указывают на ещё большее общее снижение скорости карбонатонакопления в позднем плейстоцене, как в окраинных, так и во внутренних бассейнах и океанах, чем в раннем плейстоцене из-за резкого сокращения темпа химического выветривания, вызванного глобальным похолоданием климата с развитием обширных покровных и горных оледенений и преоблада-

нием физического выветривания на большей части площади суши континентального блока, выраженное в крайне низком содержании карбоната кальция в плейстоценовых глинах глубоководных впадин океанов от Атлантического до Северного Ледовитого [4].

Работа поддержана РФФИ: проекты № 02-05-65013, № 05-05-64781.

Литература

1. Атлас литолого-палеогеографических карт континентов и океанов. Отв. редакторы: В. Л. Барсуков, Н. П. Лавров. Авторы: А. Б. Ронов, В. Е. Хаин, А. Н. Балуховский. Л.: Лен. карт. фабрика ВСЕГЕИ. 1989. 79 л.
2. Берч Фр., Шерер Дж., Спейсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. М.: Изд. ин. лит. 1949. 303 с.
3. Климат в эпохи крупных биосферных перестроек. Ред. М. А. Семихатов, Н. М. Чумаков. М.: Наука, 2004. (Тр. ГИН РАН; Вып. 550). 299 с.
4. Романкевич Е., Ветров А. А. Цикл углерода в арктических морях России. М.: Наука, 2001. 302 с.
5. Ронов А. Б., Хаин В. Е., Балуховский А. Н., Сеславинский К. Б. Изменение распространённости, объёмов и скоростей накопления осадочных и вулканогенных отложений в фанерозое (в пределах современных материков). Известия АН СССР, серия геол., 1976. № 12. С. 5—12.
6. Ронов А. Б., Хаин В. Е., Балуховский А. Н. Позднемезозойские и кайнозойские литологические формации континентов и океанов (поздняя юра) // Советская геология, 1983. № 6. С. 32—46.
7. Ронов А. Б., Хаин В. Е., Балуховский А. Н. Глобальный количественный баланс седиментации на континентах и в океанах за последние 150 миллионов лет // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1986. № 1. С. 3—11.
8. Грамберг И. С., Исаев Е. Н., Левин Л. Э. и др. Геология и минералогия позднеюрско-четвертичного осадочного чехла в океанах и на континентах // М.: ВНИИЗарубежгеология, 1993. 681 с.
9. Gradstein F. M., Ogg J. G., Smith A. G. et al. A new Geologic Time Scale, with special reference to Precambrian and Neogene // Episodes, 2004. V. 27. No. 2. P. 83—100.
10. Bassinot F., Baltzer A. et al. Werama Cruise MD 122/ Images VII on board RV "Marion Duffensne". Inst.Polar.Fran., Pluosane. 2002. 453 p.
11. Li Long & Bebout G. E. Carbon and nitrogen geochemistry of sediments in the Central American convergent margin: Insights regarding subduction input fluxes, diagenesis, and paleoproductivity // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. B11202. P. 1—17.
12. Eros J. M., Jonhson M. E., Backus D. H. Rocky shores and development of the Pliocene- Pleistocene Arroyo Blanco Basin on Isla Carmen in the Gulf of California, Mexico // Can. J. Earth Sci., 2006. V. 43. P. 1149—1164.
13. Ichikura M., Ujiie H. Lithology and Planctonic Foraminifera of the Sea of Japan Piston Cores // Bull. Natn. Sci. Mus., 1976. Ser. C (Geol.). 2 (40). P. 151—178.

КОРАЛЛОВИДНОЕ ЗОЛОТО ИЗ РОССЫПИ ИЧЕТЬЮ НА СРЕДНЕМ ТИМАНЕ

Б. А. Мальков¹, В. Н. Филиппов², И. В. Швецова²

¹Коми государственный педагогический институт,

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Литоральная среднедевонская россыпь Ичетью на Среднем Тимане образована продуктами дезинтеграции разнообразных коренных золотоносных и редкометалльных пород кристаллического фундамента Тимана. На поверхности отдельных золотин и в золоте, находящемся внутри обломков жильного кварца, под электронным микроскопом наблюдаются "узорчатые" участки с коралловидной ячеисто-дырчатой структурой, напоминающей колонии трубчатых кораллов. Такую структуру поверхности кристаллов золота мы обнаруживаем на стенках небольших (6—10 мкм) каверн внутри окатанных обломков жильного кварца (рис. 1). Ячейки (дырки) на поверхности золота располагаются хаотично или параллельными рядами. Они имеют угловато-овальную форму и диаметр от 0.2 до 0.5 мкм. Их разделяют "золотые" перегородки толщиной от 0.1 до 0.2 мкм. В кварцевых песчинках под электронным

микроскопом видны включения золота, циркона, ксенотима, гётита, ильменита, мусковита. В кристаллах золота заметна коралловидная ячеистая структура (рис. 2). Полые трубчатые ячейки располагаются параллельно на равных расстояниях друг от друга. Их диаметр от 0.5 до 1 мкм и длина до 4 мкм. Минимальная толщина перегородок между соседними ячейками 0.14 мкм.

Аналогичные сотовидные, ячеистые, дырчатые, коралловидные и петельчатые структуры самородного золота встречаются в молодых и древних россыпях [1, 5]. Подобному золоту нередко приписывается биогенное происхождение, связанное с деятельностью бактерий и нитчатых организмов [1, 3, 8]. Почти аналогичные ячеисто-дырчатые и трубчато-волокнистые структуры золота наблюдаются в архейско-протерозойских золотоносных "рифтах" Витватерсранда [3, 8]. В

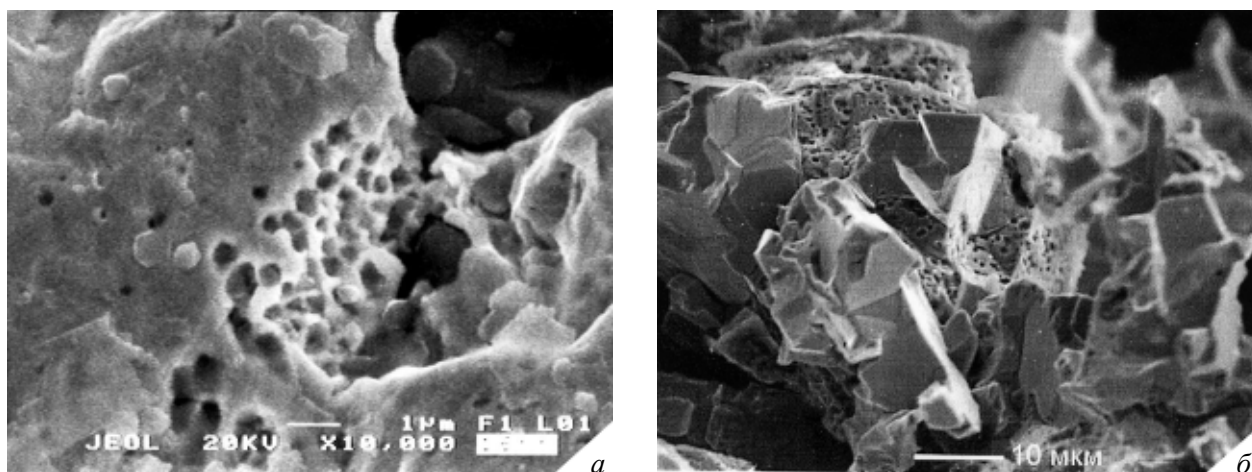


Рис. 1. Кораллоподобная (ячеисто-дырчатая) структура кристалла золота: а — внутри каверны в обломке золотоносного жильного кварца из россыпи Ичетью, Ср. Тиман; б — на гранях октаэдра гидротермального золота из месторождения Чудное, Приполярный Урал [9]

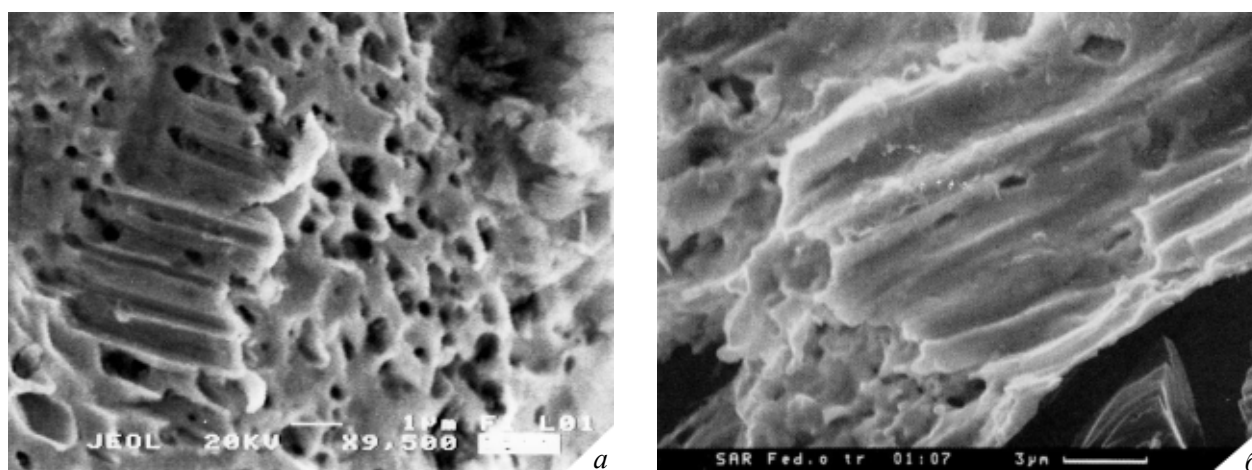


Рис. 2. а — ячеистая кораллоподобная (в продольном сечении) структура кристалла золота внутри кварцевой песчинки из россыпи Ичетью, Ср. Тиман; б — структура параллельного срастания золотых трубчатых кристаллов-вискеро́в внутри углеродистого прослоя из месторождения Витватерсранд, ЮАР [8]

россыпи Ичетью ячеисто-полигональные и ячеисто-трубчатые структуры золота имеют эндогенную, природу. Они обусловлены особенностями роста его кристаллов в гидротермальных растворах и симметрией кристаллической решётки золота в секторах роста граней октаэдра. В коренных месторождениях золота изредка отмечаются его пластинчатые кристаллы сетчатого рисунка. Понятно, что подобную геометрически строгую ячеисто-дырчатую структуру золота в эндогенных гидротермальных месторождениях трудно без натяжек связывать с деятельностью каких-то организмов. “Кораллоподобное” высокопробное золото описано в Au-Pd гидротермальном месторождении на Приполярном Урале [9]. Такую же волокнистую структуру обнаруживают оболочки некоторых разновидностей алмазов. Во всех отмеченных случаях волокнистость — это следствие радиального столбчатого роста кристаллов в специфических условиях кристаллизации.

Под электронным микроскопом кораллоподобные ячеисто-дырчатые структуры кристаллов золота видны в разных сечениях (рис. 1, 2). Поперечник полых полигональных или цилиндрических ячеек обычно

0,2—1 мкм. Видимая их длина в продольных сечениях до 4 мкм. Ячеисто-дырчатая структура золота, находящегося в пустотах и кавернах жильного кварца, прямое свидетельство заключительной стадии нормального гидротермального роста кристаллов золота. Близкие морфологические аналоги нашего золота имеются в углеродистых слойках из “рифов” Витватерсранда, где преобладают его нитевидные волокнисто-трубчатые кристаллы — вискеро́в [8]. Углеродистые (до 30—40 % $C_{орг.}$) столбчатые (волокнистые) слойки и прожилки пород, толщиной 3—6 см, обогащены золотом и ураном и залегают внутри или у подошвы металлоносных конгломератов. Содержания нитевидного золота в них феноменальные (до 30 кг/т). Для нитечатого золота в углеродистых слойках иногда предполагается репликационное образование путём частичного или полного замещения бактериальных волокон в гипотетических матах архейских лагун [8]. При таком механизме образование монокристалльных (!) трубчатых золотых нитей невозможно. Эпигенетический способ образования нитевидного трубчатого золота в углеродистых “слойках” более вероятен и обусловлен геохимическими (барьерными) функциями и структур-

ными особенностями (волокистостью, проницаемостью) углеродистого вещества, залегающего всегда в виде тонкого слоя-прожилка внутри или у подошвы золотоносных конгломератов. Нитевидное золото в углеродистых слюйках образовалось позже кластогенного из углеводородных флюидов, переносивших его в виде металлоорганических соединений. В углеродистых слюйках золоту сопутствуют ванадилпорфирины [8] и уран-органические соединения [2], а также продукты их вероятного распада: настуран, браннерит, коффинит, самородный ванадий. Самородное золото — тоже весьма вероятный продукт распада таких же золотоорганических комплексов. Углеродистые слюйки (“тухолиты”) обнаруживают черты, роднящие их с антраксолитами (“шунгитами”), предельной формой изменения твёрдых битумов [7]. Для тех и других при разной степени их карбонизации характерно присутствие металлоорганических соединений ванадия, никеля и урана. Для некоторых разновидностей антраксолитов характерна волокистостно-глобулярная структура как у “тухолитов” [7]. Близкими морфологическими аналогами коралловидных и трубчато-волокистых форм золота могут служить вискеры серебра [6]. Как видим, коралловидная и волокистая форма кристаллов целого ряда минералов связана с особыми физико-химическими условиями их роста в природных системах. Вискеры растут в направлениях предпочтительного притока ионов золота или серебра из питающих растворов. В случае тонких углеродистых прослоев или послойных прожилков в “рифках” Витватерсранда золотые нити, их рыхлые пучки и плотные спле-

тения ориентированы нормально к их контактам и параллельно углеродистым волокнам в слюйках и прожилках тухолитов.

Литература

1. Амосов Р. А., Васин С. Л. Золотые микрофоссилии // Руды и металлы, 1993. № 3. С. 101—107.
2. Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1983. 648 с.
3. Куимова Н. Г. Аккумуляция и кристаллизация золота микроорганизмами, выделенными из рудных и россыпных месторождений. В.: Дальнаука, 2004. 134 с.
4. Мальков Б. А. Рудный потенциал крупных и гигантских астроблем // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всерос. совещания. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2006. С. 25—26.
5. Силаев В. И., Хазов А. Ф., Чайковский И. И. и др. “Живая” золотоносная россыпь на реке Б. Шалдинке // Вестник Ин-та геологии КНЦ УрО РАН. 2005, № 9. С. 4—9.
6. Сокерин М. Ю., Ракин В. И. Исследование строения волокистого самородного серебра методом кислотного травления // Вестник Ин-та геологии КНЦ УрО РАН, 2003. № 3. С. 6—8.
7. Филиппов М. М., Черевко Н. К., Голубев Е. А. Высшие антраксолиты // Зап. РМО, 2006. № 6. С. 59—66.
8. Школьник Э. Л., Жегалло Е. А. и др. Углеродистые породы и золото в них бассейна Витватерсранд — исследование с помощью электронного микроскопа. М.: Эслан, 2005. 120 с.
9. Шумилов И. Х., Остащенко Б. А. Минерало-технологические особенности Au-Pd-TR оруденения на Приполярном Урале. Сыктывкар: Геопринт, 2000. 100 с.

МИНЕРАЛОГИЯ И ХИМИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ ЗАКАВКАЗСКОЙ СМОЛОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

М. А. Богдасаров^{1,2}

¹Брестский государственный университет, Брест,

²Институт геохимии и геофизики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

До настоящего времени известно всего несколько работ, посвященных смолам исследуемого региона [1—5]. В Закавказье к наиболее древним относятся смолы юрского возраста, известные в Грузии. По данным О. Чичуа, на которые ссылаются В. В. Жерихин и К. Ю. Еськов [6], фрагменты среднеюрских янтареподобных ископаемых смол размером до нескольких сантиметров иногда отмечаются в породах угольного бассейна Ткварчели. Самое известное проявление верхнемеловых янтареподобных ископаемых смол в Закавказье — Ани (Нагорно-Карабахская республика) впервые детально описано Ю. К. Горецким [2] под названием Верхний Агджакенд, изучалось также В. А. Осколковым [3], Г. К. Эфендиевым [5] и О. Б. Алиевым [7], который и опро-

верг существовавшее долгое время заблуждение об аптальбском возрасте вмещающих отложений. Смолы здесь приурочены к нижнесеноманским лагунно-дельтовым отложениям представленным песчаниками и глинистыми песками с линзами угля и большим количеством обугленного растительного материала. Другое проявление верхнемеловых смол, где они встречаются в коньякских песчано-глинистых отложениях — Айтаг (Нагорно-Карабахская республика), изучалось Г. К. Эфендиевым [5] под названием Лачин и С. С. Савкевичем [8] под названием Горчу. И, наконец, известно еще одно смолосодержащее проявление верхнемелового (коньякского) возраста — Коти (Шаваршаван) на севере Армении. Данное проявление исследовалось Г. В. Богачевым [1] и О. Б.

Алиевым [7] под названием Котикенд. Все перечисленные выше находки янтареподобных образований приурочены к Закавказской смолоносной провинции, в пределах которой М. А. Богдасаровым [9, 10] выделена Куро-Аракская субпровинция.

Среди изученных разновидностей смол по *морфологическим особенностям* преобладают куски неправильной формы размером от 1–2 до 10–15 см, редко более. Однако достаточно часто встречаются и измельченные обломки размером в 1–5 мм. Масса наиболее крупных желваков может превышать 1000 г, но встречаются такие образования крайне редко, большая часть образцов имеет массу от первых десятков до первых сотен грамм.

Оптические свойства. По цвету и прозрачности можно выделить следующие разновидности — янтарно-красную прозрачную, янтарно-желтые прозрачную и непрозрачную, оранжево-желтую прозрачную, светло-желтую непрозрачную, белую (восковидную) непрозрачную, темно-бурую и черную непрозрачные. По цвету различают также ряд промежуточных разновидностей. Блеск смолистый, реже стеклянный. Люминесценция в большинстве случаев отсутствует. Смолы оптически изотропны. Прозрачные разновидности имеют средний показатель преломления 1,525. У непрозрачных разновидностей он колеблется в пределах 1,535—1,545.

Внутреннее строение большинства зерен характеризуется плотной, массивной текстурой, иногда встречаются образцы, сохранившие натечно-скорлуповатую форму выделений, иногда характеризующуюся радиальной лучистостью. По данным рентгеноструктурного анализа ископаемые смолы, как этого и следовало ожидать, рентгеноаморфны, однако в отдельных случаях на рентгенограммах наблюдается размытый пик в области 19,5—20,5° с межплоскостным расстоянием $d = 3,90 \text{ \AA}$.

Изучение *механических свойств* ископаемых смол Закавказья позволяет отметить следующие характерные особенности. Излом большинства зерен неровный, раковистый. Микротвердость ископаемых смол колеблется в пределах 28,0—34,0 кг/мм. Серьезных различий по твердости у неизмененных разновидностей не наблюдается. Определенные отличия в сторону уменьшения значений отмечаются лишь у сильно окисленных образцов. По показателям хрупкости ископаемые смолы различаются куда более значительно. У некоторых темноокрашенных разновидностей смол проявления Айтга число хрупкости достигает значений 220—270 г, и таким образом сопоставимо со значениями характерными для так называемых вязких смол. У смол проявлений Ани, Коти и светлоокрашенных разновидностей смол проявления Айтга этот показатель существенно ниже и не превышает значений 60—140 г.

Как это довольно часто бывает в работах начала и середины прошлого века, определенные затруднения в интерпретации вызывают приводимые Г. К. Эфендиевым [5] данные по *элементному химическому составу* ископаемых смол Закавказья. Согласно выполненным им исследованиям содержание основных компонентов — углерода, водорода и кислорода для смол проявления Ани составляет соответственно 76.24, 10.31 и 13.45 %, а для смол Айтгагского проявления — 66.61, 10.56 и 22.83 %.

Интересно также полное отсутствие данных о наличии в образцах серы, довольно часто отмечаемой в ископаемых смолах. Комплекс проведенных физических и химических исследований ископаемых смол Закавказья показывает, что эти природные образования характеризуются очень широкими вариациями состава и свойств. Нередко закавказские смолы существенно отличаются по плотности, микротвердости, разнообразию морфологии и текстур не только от смол других регионов, но и друг от друга. Даже средние значения содержания элементов в ископаемых смолах некоторых проявлений не вписываются в пределы колебаний содержаний углерода, водорода и кислорода, характерных для большинства ископаемых смол Северной Евразии.

Предварительные результаты наших исследований показывают преобладание хрупких разновидностей смол, относящихся к группе ретинитов, но делать какие-либо выводы относительно природы этой разновидности смол было бы все же преждевременно. Отметим только, что различия в текстуре, структуре, молекулярном строении и некоторых физических свойствах между названными разновидностями зависят от различной интенсивности проявления таких агентов катагенеза как температура и давление, что обусловлено, в свою очередь, различиями в геологических условиях областей захоронения этих ископаемых смол. Определенное влияние на смолы оказывают также факторы гипергенеза. Исследования в этом направлении должны быть продолжены.

Литература

1. Богачев Г. В. Месторождение копала в Иджевакском районе Армении // Минеральное сырье, 1937. Т. 12. № 7-8. С. 72—79.
2. Горецкий Ю. К. Месторождение копала в окрестностях деревни Верхний Агджакенд Шаумяновского района АзССР // Минеральное сырье, 1937. Т. 12. № 7-8. С. 69—72.
3. Осколков В. А. Копалы и их применение // Разведка недр, 1938. № 8. С. 6—13.
4. Гроссгейм В. А. О находке копалита в северном Азербайджане // Природа, 1939. № 5. С. 34—36.
5. Эфендиев Г. К. Копал // Геология Азербайджана (нерудные полезные ископаемые). Баку: АН АзССР, 1957. С. 132—146.
6. Zherikhin, V. V. Mesozoic and Lower Tertiary resins in former USSR // Estudios del Museo de ciencias naturales de Alava, 1999. Vol. 14. Numero especial 2. P. 119—131.
7. Алиев О. Б. Янтареносные отложения верхнего мела Азербайджана (Малый Кавказ) // Мат. науч. конф., посвященной 40-летию Института геологии АН АзССР. Баку, 1982. С. 88—90.
8. Савкевич С. С. Новое в минералогическом изучении янтаря и некоторых других ископаемых смол // Самоцветы: Мат. XI съезда ММА, Новосибирск. Л.: Наука, 1980. С. 17—28.
9. Богдасаров М. А. Ископаемые смолы в мезозойских отложениях Северной Евразии // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта, 2006. № 3 (27). С. 91—99.
10. Богдасаров М. А. Ископаемые смолы в кайнозойских отложениях Северной Евразии // Літасфера, 2006. № 2 (25). С. 87—92.

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ
БИОЭКОЛОГИИ,
МЕДИЦИНСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ**

ЗЕЛЕННЫЕ САМОЦВЕТЫ В КУЛЬТУРЕ И МЕДИЦИНЕ ВОСТОКА

И. С. Астахова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

В наше время у людей возрастает интерес к естественным методам оздоровления — ароматерапия, цветолечение, употребление и применение природных препаратов. Особое место в ряду нетрадиционного лечения занимает возрожденная минералотерапия. Древние греки говорили: “Ищи здоровье в траве, слове, камне”. В то, что некоторые камни, особенно драгоценные, обладают целительными свойствами, верили представители многих культур в течение тысячелетий [5].

В восточной культуре зеленый цвет символизирует бессмертие, саму природу, умиротворенность, поэтому не случайно, что самыми излюбленными камнями, как в культуре, так и в медицине Востока являются нефрит и жадеит.

В древности считали, что нефрит обладает многими лечебными свойствами: приносит успокоение, излечивает почечные болезни. Название камня происходит от греческого нефрос — почка. Внешний облик выделения нефрита напоминает по форме почку. Удивительные свойства нефрита — его крепость, вязкость, стойкость к истиранию и воздействию кислот с давних времен привлекали к нему внимание человека.

Археологическими изысканиями обнаружены предметы из нефрита, относящиеся к неолиту. Из нефрита изготавливали различные орудия труда и оружие, амулеты, приписывая камню силу, которая защитит владельца от потусторонних сил, обеспечивает долголетие и семейное благополучие [3].

Особенно большой популярностью пользовался нефрит в Древнем Китае, где он ценился настолько высоко, что из него делали бляшки, имевшие хождение наравне с монетами, нефритовые грузики были эталоном для взвешивания золота, а послам в качестве верительных грамот вручали пластинки из нефрита. Во всем мире известны знаменитые китайские резные изделия: вазы, чаши, шкатулки, фигурки животных, пагоды и другие ювелирные изделия.

Наравне с нефритом в Древнем Китае высоко ценился и жадеит. “Зеленый жад” широко использовался для изготовления атрибутов культа — священных статуэток и других ритуальных предметов, так как его считали камнем, сохраняющим усопших от злого духа. Из жадеита изготавливали знаки отличия и различные символы государственной власти, поэтому самоцвет высокого качества называется “империал”. В китайских рукописях жадеит упоминается как символ пяти главных добродетелей: милосердия, скромности, отваги, справедливости и мудрости.

Для профилактики многих болезней в восточной медицине на протяжении многих тысячелетий используется стоунтерапия — лечение с помощью минералов и горных пород. Производится массаж с использованием различных камней, основной эффект которого построен на чередование горячего и холодного.

Данный способ провоцируют повышение или снижение уровня кровотока, усиливают обмен веществ, регулируют работу нервной системы. В древней восточной медицине известно много методов массажа камнями. В Китае использование горячих камней для расслабления уставших мышц уходит корнями во времена царствования династии Чанг (2000—1500 лет до нашей эры). Из трудов тибетских монахов, которые датируются более 6 тыс. лет назад, стал известен метод воздействия нагретых жадеитовых пластинок на биоактивные зоны. Горячие камни средней величины клали вдоль позвоночника, на стопы и ладони. Пока большие камни согревали тело, массажист проводил релаксирующий массаж камнями меньшего размера. Заканчивался массаж чашкой зеленого чая [5].

Японские монахи использовали гладкие зеленые камни для поддержания тепла, прикладывая их к животу после еды. Согласно традиции, они не едят много за один раз, поэтому клали два или три теплых камня в пояс, который повязывали вокруг талии, и за счет этого дольше испытывали чувство насыщения.

С древних времен для саун и бань использовался жадеит. Только люди с высоким положением в обществе и хорошим достатком могли позволить выкладывать целую сауну полудрагоценным камнем, также из него делали лежанки, столы и стулья. Жадеит имеет очень высокий коэффициент прочности от 6,5 до 7, поэтому наиболее долговечен для использования в печи, он служит в два—три раза дольше, чем другие камни. Давая максимальную тепловую отдачу, он способствует проявлению лечебных свойств камня. Жадеит обладает ярко выраженными антисептическими свойствами. Например, в аквариуме, дно которого выложено этим камнем, вода не цветет. Все выше перечисленные свойства самоцвета позволяет ему быть и в настоящее время самым популярным камнем [1].

Антисептические свойства зеленых камней использовались и ацтеками. При раскопках древних поселений, вблизи Мехико, была обнаружена масса изделий из нефрита. Двенадцать веков назад ацтеки не только делали удивительные вещи из нефрита, но и пломбировали и ремонтировали им зубы [2].

В лечебной практике древней медицины драгоценные камни применялись в приготовлении эликсиров и лекарств, которые принимали вовнутрь. Среди них известны лекарства, сделанные из пепла и порошков драгоценных камней. В Китае из жадеита изготавливался напиток, названный “божественным ликером из жада”. Чтобы его приготовить, брались равные части жадеита, риса и росы и кипятились в медном горшке. Полученный ликер тщательно отфильтровывался. Эта микстура предназначалась для укрепления мышц, придания им гибкости, укрепления костей, успокоения мыслей, очищения крови. Тот, кто брал этот напиток в

дальнюю дорогу, меньше страдал от жары или холода, а также от голода и жажды [2].

Широко используются зеленые камни в цветотерапии. В лечебном плане зеленый цвет нормализует деятельность сердечно-сосудистой системы, снимает сильное сердцебиение, лечит аритмию, стабилизирует артериальное давление и функции нервной системы. Очень эффективно действие зеленого цвета при головных болях, утомлении глаз, нарушении зрения. В восточной медицине для комплексного лечения близорукости использовался среднего размера кабашон из зеленого нефрита, достаточно выпуклый. На нем сосредоточивали внимание, отключившись от посторонних мыслей, и взирали на него в течение 20 минут ежедневно, что помогало улучшить и нормализовать зрение [3].

Использование китайцами нефритов так разнообразно и восхищение их свойствами так велико, что они наделяют нефриты еще и музыкальностью. Из набора продолговатых пластинок из этого камня одинаковой длины и ширины извлекают гармоничный перезвон

при постукивании по ним. Это использование нефрита в качестве музыкального инструмента уходит корнями в глубокое прошлое Китая. Говорят, что Конфуций был очень обеспокоен бесплодностью своих попыток изменить мораль современников и утешение он находил в игре на “музыкальном камне”.

Литература

1. Аеров Г. Д., Свириденко А. Ф., Коваленко И. В. Жадеит. М.: Недра, 1992. 144 с.
2. Астахова И. С. Жадеит в культуре народов и конъюнктура рынка (на примере экспозиции геологического музея им. А. А. Чернова) // Археоминералогия и ранняя история минералогии: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 67—69.
3. Буканов В. В. Цветные камни. Геммологический словарь. СПб. 2001. 208 с.
4. Дронова Н. Д. Ювелирные изделия. М.: Издательский дом “Ювелир”, 1996. 352 с.
5. Саакян Ж. М. Роман с камнем // Клиника “Медицина”. М.: ООО “Ингрит”, 2004. № 7. С. 6.

БИОМИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ КАЗАХСТАНА: ТИПЫ, СВОЙСТВА, РЕСУРСЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ, ВЕТЕРИНАРИИ, ЮВЕЛИРНОМ ДЕЛЕ И СТРОЙИНДУСТРИИ

О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев

Казахский национальный технический университет, Алматы, Республика Казахстан

К биоминеральным образованиям нами относятся: мумие, янтарь, гагат, каменное масло, жемчуг, кораллы, каустобиолиты, ихтиоловое масло, шунгиты и другие образования, ранее отнесенные к органоминеральным, каждое из которых представляет собой самостоятельную рудную формацию [1]. На чрезвычайную важность всестороннего изучения этих образований с генетической и экономической точек зрения постоянно указывает Н. П. Юшкин [2, 3], выделивший данное направление в качестве самостоятельного раздела минералогии, назвав его *витаминологией*.

Наибольший фармацевтический интерес среди них представляет *мумие* — биологически активный продукт — целебный бальзам древности. В его состав входят около 100 веществ, в том числе минералы и химические элементы.

Народы Центральной Азии, в частности узбеки, термин *мумие* употребляли с древних времен, причем нередко к нему прибавляли слово “асиль”, что означает “наилучший”. Словосочетание мумие-асиль стало сейчас наиболее употребительным понятием для лечебных препаратов, получивших различное название в странах, потребляющих данное сырье [4]. Народы, населявшие территорию Казахстана, также употребляли мумие с древних времён [5, 6]. В настоящее время

в Казахстане выявлены 10 месторождений и более 37 перспективных проявлений мумие: в Заилийском Алатау, Джунгарии, Рудном и Горном Алтае, в горах Улытау, на Кокчетавской глыбе и др.

Мумие — природная смесь органического и неорганического хорошо растворимого в воде вещества. В результате минералого-фармацевтических и клинических исследований в настоящее время установлена возможность использования мумие при лечении следующих заболеваний: язвенная болезнь желудка, желудочно-кишечного тракта, органов пищеварения (гастриты, колиты); болезнь почек (каменная, пиелонефрит), цистит, энурез; болезнь печени (Боткина, цирроз), холецистит; болезни нервной системы, головные боли, бессонница, импотенция, бесплодие, гипо- и аспермия; болезнь сердца, диабет; астма, ангина, катар, аллергические заболевания, туберкулез; переломы, гнойные раны, трофические язвы; радикулит, плекситы, остеохондроз, невриты; гнойный отит, понижение слуха; геморрой; женские заболевания (эрозия, воспаления); тромбофлебит, заболевания крови, понижение гемоглобина; пародонтоз; ожоги; экземы; профилактика и лечение лучевой болезни [6]. Лекарственные препараты мумие обычно готовятся в виде чистого экстракта различных навесок, упакованных в полиэтиленовые пакетики, ко-

торые выпускаются специализированными фирмами СНГ, в том числе. Казахстана [1, 4].

Вопрос о происхождении мумие до сих пор остается дискуссионным. Авиценна отнес мумие к продуктам нефтяного происхождения. Другие же относят мумие к продуктам либо растительного, либо минерального происхождения [4, 6]. По нашему мнению, мумие, как и другие биоорганические соединения, является продуктом, образующимся за счет биогеохимического взаимодействия лекарственных растений, минералов и горных пород, обогащенных лечебными компонентами и микроэлементами в местах их сонахождения. Эти взаимодействия заключаются в разложении минералов и горных пород при воздействии на них химически активных корневых выделений растений и смешивании освобожденных при этом наиболее активных химических элементов с биологически активными соединениями корневых систем растений с образованием биоминеральных соединений — биолитов. Одной из форм таких соединений, вероятно, является мумие, другой формой — каменное или горное масло [4]. Неоспоримым доказательством такого механизма образования мумие и аналогичных ему биоминеральных соединений является весьма близкое сходство их вещественного состава с таковым вмещающих их пород и произрастающих над ними растений.

Каменное масло является, по-видимому, одной из разновидностей мумие. Его находят также в скальных обнажениях горных пород, чаще глинистых сланцах, в виде белых и грязно-белых налетов и корочек толщиной 0,5—1 см. Часто встречается в Забайкалье, Рудном Алтае и других регионах Восточной Сибири, а также Полярного Урала и Казахстана представляет собой смесь неорганических (иллиты, квасцы калиевые и алюминиевые, сульфаты железа, галотрихит, трубок и мундштуков, как средство против укуса змей.

Жемчуг — представляет собой биоминеральное вещество, состоящее в основном из арагонита и образующееся в мантийной полости морских и пресноводных моллюсков. Входит в состав лекарственных препаратов, предназначенных для лечения невралгии.

Кораллы — известковые скелеты морских животных. В настоящее время установлено, что кораллы являются источником простогландинов — гормонов, способствующих сокращению гладкой мускулатуры пищеварительных и дыхательных систем, кровеносных сосудов, исключают образование тромбов, активизируют деятельность центральной нервной системы. По сообщениям СМИ в настоящее время из кораллов изготавливают лекарственное средство *адзета*, предназначенное для лечения СПИДа.

В Казахстане имеются многочисленные крупные залежи ископаемых коралловых известняков, запасы которых практически неисчерпаемы.

Гагат — плотная и вязкая разновидность бурых углей чёрного цвета со смолянистым блеском, с которыми он встречается в тесной ассоциации, образуя тонкие пласты, по своему внешнему облику (текстуре) напоминающие стволы хвойных деревьев семейства

араукариевых [6]. В преобладающем количестве в нём присутствуют (%): углерод — 75,2, кислород — 12,5, водород — 7,0, сера — 4,6, азот — 0,7. Спектральным анализом устанавливается наличие кремния, алюминия, калия, кальция, железа и меди. Присутствие этих элементов, вероятно, в известной мере обуславливает их лечебные свойства.

Янтарь — высокомолекулярное соединение, состоящее из углерода (79 %), водорода (10,5 %) и кислорода (10,5 %). Использование янтаря также имеет многовековую историю. В древности янтарь считался панацеей от многих болезней. В состав янтаря входят более 24 химических элементов, большинство которых обладают физиологической активностью (Y, V, Mn, Cu, Ti, Zr, Al, Si, Mg, Ca, Fe, Nb, P, Pb, Zn, Cr, Ba, Co, Na, Sr, Sn, Mo, Yb). Янтарь использовали для лечения не только людей, но и животных. В частности, его наряду с порошком использовали в качестве средства для окулирования конюшен, где содержались больные лошади. В настоящее время установлено, что опыт лечения янтарём имеет научную основу, так как наличие в нём янтарной кислоты и возможность получения из него путём перегонки так называемого “янтарного масла”, являющихся универсальным биостимулятором [6] и сильнодействующим компонентом при получении высокоэффективных мазей для различных растираний ставят янтарь в ряды жизненно важных медицинских средств. В последние годы установлено, что янтарь тормозит рост раковых опухолей [6]. Он даёт высокий эффект при мастопатии, кистах, миомах и бесплодии, оказывая тормозящее действие на патологическое клеточное деление, благодаря чему раковые клетки постепенно отмирают и рассасываются. Перспективные проявления янтаря выявлены в Северном Приаралье: Кумсуат, Олжабай, Шубакты и др. [6], а также в Центральном и Восточном Казахстане, сырьё которых обладает значительными геммологическими и фармацевтическими свойствами.

Уголь является одним из главных источников для получения органических фармацевтических препаратов. Главным продуктом, получаемым при переработке каменного угля является *каменноугольная смола*, которая служит исходным сырьём для синтеза разнообразных лекарственных средств, в частности, лекарственные препараты: “корвален”, таблетки угля активированного “КМ”. *Нефть и нефтепродукты* используются для получения вазелина, жидкого парафина, твердого парафина, бензина, нафталина, озокерита и других веществ. *Ихтиол* — аммониевая соль сульфокислот сланцевого масла получают из продуктов сухой перегонки битуминозных сланцев — *ихтиолового масла*. Анестезирующее средство, применяется также при заболеваниях кожи, роже, ожогах, слизистых оболочек.

Шунгиты — уникальные по составу и структуре природные образования. Области применения шунгитовых материалов чрезвычайно широки и требуют постоянного изучения. В настоящее время ВИМСом, НПК “Карбон-шунгит”, Ги Карельского научного центра РАН, ЛенНИИ ГИПРОХИМ, УкрНИИ, СПЕЦ-

СТАЛЬ, МИС, ТОО “Шунгит”, “Теммаекоминал” в Казахстане и др. разработано множество комплексных, безотходных технологии, позволяющих использовать шунгиты в производстве фосфора, кремнийсодержащих сплавов (ферросилиция, силикомарганца), био- и экозащитных композиционных материалов, для получения специальных резин, пластмасс, противогарных красок, строительных материалов для очистки нефте-содержащих стоков, шунгитовых наполнителей в качестве заменителя кокса и кварцита, в производстве медицинских препаратов, кормовых добавок, парфюмерных и косметических препаратов и т. д. Шунгит обладает мощнейшим оздоровительным влиянием на организм человека.

Совсем недавно **шунгиты** были обнаружены во многих районах **Казахстана** — в Мугоджарах, Улытау, Каратау, Западном Прибалхашье, Западной Калбе, Джунгарском Алатау, Кокшетауском районе, где образуют ряд крупных месторождений (15) и перспективных проявлений [1, 6]. Детально изученная нами шунгитоносная Текели — Коксуская черносланцевая зона располагается в Алматинской области, в пределах Джунгарского Алатау, охватывая площадь восточнее и южнее полиметаллического месторождения Текели. Простирается в субширотном направлении, падение крутое, протяженность от рудника Текели до границы с КНР составляет 120 км при ширине от 3 — 5 до 10—15 км. Шунгитосодержащие толщи свит отличаются высокой углеродистостью, фосфатностью, накоплением значительных концентраций (ср. содержание) платины — 1 г/т, ванадия — 0,5 %, германия — 0,8 %, европия — 0,6 %, скандия — 0,5 %, цезия — 0,1 %, церия — 0,6 %. Это позволяет нам рассматривать их как комплексное платино-редкометалльно-шунгитовое сырье. Суммарные прогнозные ресурсы (кат. P₁) шунгита в Текели-Коксуской зоне до глубины оценки 300 м составляют порядка 6000 тыс. тонн [1, 6].

Огромный практический интерес представляют лечебные свойства Текели-Коксуского шунгита, особенно, в ярко выраженной его способности к обеззараживанию воды и ее активизации. Установлено, что эти шунгиты обладают мощнейшим оздоровительным влиянием на организм человека. Их применяют при лечении следующих болезней: болезни костно-мышечной системы (артриты и полиартриты нетуберкулезного происхождения, остеомиелит гематогенный); болезни органов пищеварения (хронический гастрит с секреторной недостаточностью, хронический холецистит, дискинезии желчных путей); болезни периферических нервов (радикулиты, радикулоневриты, полирадикулиты, люмбагия, люмбоишалгия, ишиас, плекситы, полиневриты лицевого, тройничного нервов, неврофибромиозит вне формы обострения); болезни мочеполовой системы (хронические пиелонефриты); болезни уха, горла, носа (хронические фарингиты, тонзиллиты, ларингиты, риниты, синуситы, отиты, отосклерозы, невриты слухового нерва); болезни органов дыхания нетуберкулезного характера (хронические бронхиты, хронические пневмонии, бронхиальная астма; болезни крови (железодефицитная ане-

мия); болезни системы кровообращения (ревматический эндокардит); болезни почек. Метастабильное состояние структуры шунгита предопределяет его высокую химическую активность и реакционную способность, вследствие чего шунгитовый углерод способен к присоединению с атомами других элементов и минеральных веществ. Такая особенность структуры шунгита позволяет прогнозировать получение на его основе совмещенных литофитопрепаратов специального (противоопухолевого, противотуберкулезного, противоэпилептического) назначения, синтез которых может быть регламентирован составом добавляемых к шунгитам природных лечебных минералов, содержащих физиологически активные компоненты, оказывающие целенаправленное воздействие на организм больного, усиливая целебные и биозащитные качества исходной матрицы, т.е. шунгитов. Шунгиты служат также мощной биологической защитой от вредного воздействия компьютера, телевизора, факса, рентгеновских лучей, негативного влияния биополей, аномальных и гепатогенных зон, радиоактивного излучения. Эффективность Коксуских шунгитов обуславливается присутствием в их составе значительного количества фуллеренов [1, 6] и ювелирных, декоративно-облицовочных лидитов

Наличие в Казахстане многочисленных бассейнов месторождений и проявлений ископаемых бурых углей (более 400) [1, 6] указывает на возможность обнаружения на территории республики месторождений и проявлений гагата как лечебного, так и ювелирного. Проявления гагата в частности зафиксированы в Майкубенском и Ойкарагайском бурогольном бассейнах. Что касается лекарственных средств из нефти, то производство их может быть налажено при действующих нефтеперерабатывающих заводах страны. Запасы сырья измеряются миллиардами тонн [1].

Литература

1. Бейсеев А. О. Рудные формации природных лечебных минералов, их свойства, ресурсы в Казахстане и перспективы использования для производства лекарственных средств и изделий медицинского назначения. Автореферат кандидатской диссертации. Алматы: КазНТУ. 2004. 32 с.
2. Юшкин Н. П. Биоминеральные взаимодействия. М.: “Наука”, 2002. 60 с.
3. Юшкин Н. П. Структура и проблемы биоминералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 20 с.
4. Бейсеев О. Б., Бейсеев А. О. Мумие как продукт биогеохимического взаимодействия лечебных минералов и лекарственных в местах их сонахождения // Труды VIII Международной конференции “Новые идеи в науках о Земле”. М.: РГГУ, 2007.
5. Бейсеев А. О. К истории использования природных минералов для лечебных целей и развития медицинской минералогии // Вестник КазНТУ. Алматы: Изд-во “Айкос”, Вып. 1-2. 1999. С. 132—140.
6. Бейсеев А. О. Лечебные свойства биоминеральных образований, их ресурсы в Казахстане и перспективы использования в качестве лекарственных средств // Вестник КазНТУ. № 1-2. Алматы: ИИА “Айкос”, 1999. С. 83—89.

ЦЕОЛИТЫ КАЗАХСТАНА, ИХ СВОЙСТВА, РЕСУРСЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ, ВЕТЕРИНАРНЫХ, БИО- И ЭКОЗАЩИТНЫХ, АГРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ И В СТРОЙИНДУСТРИИ

О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев, Г. С. Шакирова

Казахский национальный технический университет, Алматы, Республика Казахстан

Цеолиты, как известно, образуются в результате разнообразных эндогенных и экзогенных процессов, и встречаются в ассоциации почти со всеми типами осадочных, вулканогенно-осадочных, вулканогенных и интрузивных пород. Генетически выделяют цеолиты кор выветривания, диагенетические, метаморфические, гидротермальные и постмагматические. Почти все известные в настоящее время промышленные концентрации природных цеолитов являются диагенетическими или низкотемпературными гидротермально-метасоматическими. Еще до открытия крупных месторождений этих минералов в ряде стран, включая бывшую СССР и США, были построены предприятия по выращиванию синтетических цеолитов. Группа природных цеолитов объединяет около 40 минералов, которые представляют собой в основном, силикаты Na и Ca. В группе их синтетических аналогов более 100 разновидностей [1, 2].

К промышленно-ценным относятся **клиноптилолит, морденит, эрионит, шабазит, гейландит**. Эти цеолиты обладают хорошо выраженными адсорбционными, каталитическими, ионообменными, молекулярно-ситовыми свойствами. Для цеолитов весьма характерна способность быстро терять воду и вновь поглощать ее, без нарушения кристаллической решетки, т. е. к регенерации. Вместо воды обезвоженный цеолит может поглощать аммиак, ртуть, сероводород, различные масляные, токсичные, ядовитые и другие вещества. Кроме того, важной особенностью цеолитов является возможность целенаправленного изменения их свойств путем обработки растворами кислот, щелочей и солей [3—7].

Благодаря наличию таких уникальных свойств, цеолиты находят применение во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства. Цеолиты, главным образом, используются при очистке газов на металлургических и химических предприятиях от вредных примесей, которые при этом переходят в категорию попутно извлекаемых полезных ископаемых. Также их используют для обезвоживания различных газообразных соединений и при очистке сточных вод. В медицине в качестве: фильтров ядовитых веществ, очистки и смягчения питьевых вод, для изготовления дезодорантов, моющих и косметических средств, при внутреннем употреблении оказывают существенное влияние на минеральный обмен и метаболизм, выводят адсорбированные газы, подавляют развитие гриппа и т. д.

Для профилактики и лечения желудочно-кишечного тракта российской фармацевтической фирмой

“АРКО” на основе природных цеолитов разработан комбинированный литофитопрепарат “**Литовит**” как биологически активная пищевая добавка (БАД), в состав которого входят различные пищевые компоненты. В настоящее время налажен выпуск следующих видов фармпродукции типа “Литовит”: 1) “Литовит” — природный цеолит + отруби ржаные и пшеничные, 2) “Литовит-К” — цеолиты + ламинария сахаристая, 3) “Литовит-О” — цеолиты + отруби ржаные и овсяные, 4) “Литовит-У” — цеолиты + морена красильная, 5) “Литовит-М” — природные цеолиты, 6) “Литовит-Б” — природные цеолиты + кровохлебка лекарственная + отруби ржаные и пшеничные, 7) “Литовит-Ч” — цеолиты с чагой.

“Литовит” дает следующие положительные клинические эффекты: повышение стрессоустойчивости, выведение из организма тяжелых металлов и токсинов, нормализация липидного, белкового и углеводного обменных процессов, оптимизация функции эндокринной системы, улучшение функции печени, антиишемический и антисклеротический эффекты, выраженное радиозащитное свойство, улучшение репродуктивной функции, нормализация моторной функции желудка [3].

“Мегамин” — высокоэффективный антиоксидант нового поколения. Изготовлен из природного минерала клиноптилолита вулканогенно-осадочного происхождения, с применением уникальной технологии обработки сырья методом трибомеханической активации. Мегамин имеет значительно более высокий потенциал, чем традиционные антиоксиданты — витамины С и Е (эффективней в 200! раз). Входящие в состав “Мегамина” минеральные вещества улучшают состав крови, повышают физическую выносливость и способствуют быстрому восстановлению организма [1—3].

Рекомендуется в качестве вспомогательного средства для профилактики и реабилитации больных сахарным диабетом, заболеваниями соединительной ткани, мочеполовой, сердечно-сосудистой и нервной систем, заболеваниями печени, позвоночника, суставов, кожи и др.

Как дополнение к основной терапии значительно улучшает состояние онкологических больных, в т. ч. после лучевой и химиотерапии, смягчая побочные эффекты (тошнота, рвота, потеря аппетита, облысение и пр.).

Каталитические свойства цеолитов используют при синтезе различных веществ (крекинг нефти и др.), а также для выделения этилена и пропилена из газов коксования, для повышения октанового числа бензи-

на. Волокнистый томсонит способен абсорбировать этиловый и изопропиловый спирт. Дегидратированные цеолиты способны абсорбировать вместо воды другие вещества: аммоний, спирт, NO_2 , H_2S и т. д. С помощью цеолитов можно извлекать металлы из подземных и рудничных вод. Способность цеолитов к сорбции газов используется для создания глубокого вакуума. Катионообменные свойства цеолитов позволяют применять их в качестве пермутитов для смягчения воды. С помощью цеолитов отделяют воздушный азот от кислорода, повышают массовую долю кислорода в воздухе, осветляют соки, вина, минеральные масла, пищевые жиры [5, 6].

Большое значение имеют цеолиты для сельского хозяйства: они применяются как подкормка, которая заметно повышает продуктивность и снижает заболеваемость скота и птицы, а также в качестве дезодорантов (поглотители газов с неприятным запахом) в животноводстве и рыбоводстве. Примесь цеолитов препятствует слеживаемости минеральных удобрений и предохраняет их от интенсивного выноса дождевыми и тальными водами. Цеолиты улучшают свойства почвы, способствуя сохранению в ней влаги.

Минеральная добавка Майнского месторождения Ульяновской области (Россия) — майнит — содержит 18—25 % цеолита (клиноптилолита), 37—41 — глинистых минералов монтмориллонитовой группы, 12—25 — опалкристоболита, 16—20 — кальцита.

Кормовая форма майнита представляет собой порошкообразную массу серо-белого цвета без запаха, нерастворимую в воде.

Как и во всех видах цеолитов, в майните много минеральных веществ: оксидов кремния, железа, алюминия, марганца, кальция, магния, натрия, калия, фосфора, титана и др. В отличие от других цеолитов, в майните больше кальция, никеля, ванадия, марганца, бора, хрома и значительно меньше токсичных элементов — ртути, свинца, мышьяка, стронция, циркония [8].

Цеолиты применяют и как наполнитель бумаги, в качестве гидравлических добавок в производстве порландцемента, для нейтрализации кислых почв, в качестве упаковочного материала и наполнителя резины и пластмасс и в ряде других областей, причем области их использования постоянно расширяются [5, 6].

Месторождения цеолитов группируются в 6 типов: 1) в вулканических осадках в “закрытых” соляно-озерных системах; 2) в отложениях “открытых” пресноводно-озерных систем и системах подземных вод; 3) в морских отложениях; 4) в отложениях гидротермальных зон и зон действия горячих источников; 5) в породах, подвергшихся действию низких ступеней метаморфизма погружения; 6) в отложениях без прямых следов вулканического источника. Промышленные месторождения относятся к первому типу, состоящему из монтмориллонитовых слоев с эрионитом и шабазитом, и второму и третьему типам, представляющим мощные толщи с морденитом и клиноптилолитом [6, 7].

В промышленности используют цеолитовые руды, в которых содержание цеолитов не ниже 30 %. Кроме

цеолитов в них обычно содержатся монтмориллонит, обломки кварца, полевых шпатов, иногда кальцит, чешуйки биотита и обломки неизменного вулканического стекла и эффузивных пород.

Месторождения цеолитов выявлены в 40 странах мира, наиболее крупные в США и Японии, а также в Исландии, Испании, Италии, Венгрии и др. В странах СНГ известно и разведано свыше 50-ти месторождений цеолитов с разведанными запасами около 500 млн т. Рыночная стоимость цеолитовых руд колеблется от 50 до 100 долларов США за тонну и выше [6, 7].

В Казахстане также имеется ряд месторождений и проявлений цеолитов. В Гвардейском районе Алматинской области разведано и готовится к эксплуатации Чанканайское месторождение, приуроченное к туфогенной толще пермского возраста.

На разведанном участке запасы категории $\text{B}+\text{C}_1$ составляют 7 млн т.

В этом же районе месторождение Алтын-Эмель с запасами категории C_2 около 10 млн т, содержание цеолитов колеблется от 30 до 95 %.

На границе с Китаем известно месторождение Кольжат. В южной части Восточно-Казахстанской области разведано Тайжузгенское месторождение, запасы его по категории $\text{A}+\text{B}+\text{C}_1$ — 12,9 млн т, но содержание низкое — от 20 до 40 % и неблагоприятное географо-экономическое расположение.

Общие запасы цеолитов более 20 млн тонн [6, 7].

Применение цеолита в качестве фильтрующего материала дало положительные результаты при очистке воды в г. Ленинске (Кызылординская область). Цеолит полностью очистил воду от фторидов, железа, нефтепродуктов, аммиака, нитритов. До минимума сокращал наличие сульфатов, хлоридов, алюминия [6].

В Казахстане широко представлены отрасли — потенциальные потребители цеолитовой продукции: медицина, ветеринария, животноводство, коммунальное хозяйство, химическая, горно-металлургическая, цементная и другие промышленные отрасли, поэтому освоение и опытная эксплуатация Чанканайского месторождения создаст реальные возможности применения цеолитовой продукции.

Литература

1. Бейсеев А. О. Рудные формации природных лечебных минералов, их свойства, ресурсы в Казахстане и перспективы использования для производства лекарственных средств и изделий медицинского назначения. Автореферат кандидатской диссертации. Алматы: КазНТУ, 2004. 32 с.
2. Бейсеев О. Б., Бейсеев А. О. Лечебные минералы класса силикатов, их свойства, ресурсы в Казахстане и перспективы использования для производства лекарственных средств и изделий медицинского назначения // Вестник КазНТУ, № 5. Алматы, 2001. С. 90—99.
3. Бейсеев А. О. Рудные формации природных лечебных минералов Казахстана и перспективы использования их для медицинских целей // Вестник КазНТУ, № 3. Алматы, 2003. С. 18—29.
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.

5. Кудряшова В. И. О путях использования цеолитов // Новые виды неметаллических полезных ископаемых. М.: Наука, 1975. С. 103—109 [РЖГео, 1975, 9И32].

6. Ужкенов Б. С. и др. Свойства, потребление и производство основных видов минерального сырья. Кокшетау: Информ.-аналит. центр геологии, экологии и природных ресурсов РК, 2003. 214 с.

7. Кулинич В. В., Сагунов В. Г., Ужкенов Б. С. и др. Справочник-монография “Месторождения горнорудного сырья Казахстана”. Т. I. Алматы: Информ.-аналит. центр геологии, экологии и природных ресурсов РК, 2000. 372 с.

8. Майорова О., Романова Т. Ульяновский майнит для молодняка свиней // Животноводство России, 2004. № 1. С. 35—36.

ИССЛЕДОВАНИЯ БИМИНЕРАЛОВ, ЛОКАЛИЗОВАННЫХ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА, В СВЯЗИ С РЕШЕНИЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И МЕДИЦИНСКИХ ПРОБЛЕМ

А. Б. Брик¹, В. В. Радчук², А. П. Клименко³, А. М. Калиниченко¹, Н. Н. Багмут¹

¹Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАНУ,

²Институт телекоммуникаций и глобального информационного пространства НАНУ,

³Киевский национальный университет технологий и дизайна, Киев, Украина

Известно, что в организме человека обнаружено более ста биоминералов разного типа [1]. Биоминералы могут быть локализованы как в высоко минерализованных, так и в слабо минерализованных биологических тканях, в том числе в тканях мозга. Наиболее распространенным биоминералом, локализованным в высоко минерализованных тканях (эмаль зубов, кости), является биоапатит. В тканях мозга удается зафиксировать разного типа оксиды и гидроксиды железа [2]. Биоминералы, локализованные в организме человека, можно разделить на физиологические (нормальные) и патологические. Характерной чертой физиологических биоминералов является то, что они представлены наноразмерными неорганическими частицами, погруженными в органическую матрицу, которая управляет их свойствами. Патологические биоминералы формируются тогда, когда органическая матрица по каким-либо причинам теряет возможность контролировать рост и растворение минеральных частиц.

Изучение структуры и свойств биоминералов, локализованных в организме человека, является важным для решения широкого круга экологических и медицинских проблем. Наши исследования биоминералов связаны с решением следующих задач: (1) ретроспективная дозиметрия человека; (2) создание синтетических аналогов костной ткани, которые используются в ортопедии и травматологии; (3) изучение механизмов деминерализации костей в условиях невесомости; (4) выяснение роли магнитоупорядоченных частиц в функционировании мозга и создание синтетических аналогов этих биомагнетиков.

Нами проведены исследования свойств эмали зубов и костей, а также синтетических аналогов костной ткани, которые используются в качестве имплантатов для лечения заболеваний костей. Кроме того, нами исследованы свойства магнитоупорядоченных включений, локализованных в тканях мозга. Исследования выполнены с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), протонного магнитного ре-

зонанса, двойного электронно-ядерного резонанса и рентгеноструктурного анализа.

В эмали зубов и в костях изучены свойства парамагнитных центров, которые используются для реконструкции дозовых нагрузок человека с помощью ЭПР [3]. Показано, что радиационно-стимулированные сигналы ЭПР, используемые для реконструкции доз, обусловлены несколькими группами CO_2 радикалов, которые имеют разные свойства. При этом установлено, что хаотически ориентированные CO_2 радикалы обладают меньшей температурной стабильностью, по сравнению с CO_2 радикалами, которые имеют фиксированную ориентацию. Радикалы CO_2 которые локализованы в водно-органических прослойках эмали, наиболее сильно подвержены влиянию процессов метаболизма. Перечисленные факторы существенно влияют на достоверность результатов ретроспективной ЭПР дозиметрии. Для повышения достоверности результатов ретроспективной ЭПР дозиметрии реконструкция доз должна производиться с помощью ориентированных CO_2 радикалов. Для определения вклада в сигнал ЭПР ориентированных CO_2 радикалов можно воспользоваться эффектами анизотропии и разной температурной стабильностью хаотических и ориентированных радикалов.

Изучены процессы ассимиляции минеральной материи имплантатов (изготовленных на основе синтетического гидроксиапатита) костную ткань экспериментальных животных [2]. Имплантаты извлекались из костей животных через разные интервалы времени после операции, а затем проводились исследования изменений в материале имплантата, которые произошли в них за время пребывания в живой костной ткани. Показано, что информация о процессах ассимиляции имплантатов костную ткань может быть получена с помощью нативных радикалов R_n , локализованных в органической матрице, а также радикалов CO_2^- , локализованных на поверхности частиц гидроксиапатита. Проанализированы возможности изучения процессов

ассимиляции имплантатов костной тканью с помощью специальных парамагнитных маркеров, которые могут быть введены в структуру гидроксилатапатита в позиции кальция или фосфора. Полученные результаты могут быть использованы для контроля и оптимизации технологий синтеза имплантатов.

Нами проведены исследования изменений, которые происходят в органической матрице костной ткани и в нанокристаллах гидроксилатапатита под влиянием невесомости [4]. При этом исследованы бедренные кости крыс, которые были подвержены имитации условий невесомости. Установлено, что при имитации условий невесомости наиболее быстро резорбируют те нанокристаллы, которые имеют хаотическую ориентацию в пространстве. Это ведет к увеличению степени текстурования костной ткани, что может быть определено с помощью анизотропии сигналов ЭПР. Показано, что в условиях невесомости сила связи нанокристаллов гидроксилатапатита с органической матрицей уменьшается, что ведет к снижению механических характеристик костей. На основании полученной информации, нами разработаны физические модели деминерализации костей в условиях невесомости. Полученные результаты позволяют изучать эффективность действия различных медицинских препаратов и других контрмер, направленных на торможение процессов деминерализации костей в условиях невесомости.

В тканях мозга, а также в других биологических тканях, которые содержат нейроны, удается зафиксировать сигналы ферримагнитного резонанса, обусловленные магнитоупорядоченными частицами (гидрооксиды и оксиды железа) [2]. Резонансные сигналы в тканях мозга разделены на две группы. Сделаны выводы, что сигналы первой группы (“узкие” сигналы) обусловлены физиологическими (нормальными) магнитоупорядоченными включениями, а сигналы второй группы (“широкие” сигналы), наоборот, связаны с патологическими включениями. Предполагается, что фи-

зиологические магнитоупорядоченные частицы играют важную роль в функционировании мозга, а патологические магнитоупорядоченные частицы могут быть причиной заболеваний этой биологической ткани. Физиологические магнитоупорядоченные частицы, локализованные в тканях мозга, демонстрируют наличие уникальных динамических эффектов. Эти эффекты проявляются в появлении когерентных параболических зон на контуре резонансных линий, если мощность микроволнового поля превышает критические значения, а также в том, что рассматриваемые магнитоупорядоченные частицы оказываются способными не только поглощать, но и генерировать электромагнитные волны трехсантиметрового диапазона. Представляет интерес создание синтетических аналогов биомагнетиков с целью конструирования технических устройств, которые использовали бы в своей работе принципы функционирования мозга. Для контроля свойств синтетических аналогов биомагнетиков могут быть использованы указанные аномальные динамические эффекты.

Работа выполнена при частичной поддержке Министрства образования и науки Украины.

Литература

1. *Korrago A. A.* Введение в биоминералогию. СПб.: Недра, 1992. 280 с.
2. *Shpak A. P., Brik A. B., Karbovskiy V. L.* Properties of Nanoscale Particles on the Base of Metals Localized In Biological Tissues // Успехи физики металлов, 2003. Т. 4, № 4. С. 303—336.
3. *Радчук В. В., Брик А. Б.* Свойства нативных и радиационно-стимулированных радикалов в эмали зубов // Минералогический журнал, 2006. Т. 28. № 4. С. 21—31.
4. *Brik A. B., Oganov V. S., Rozenfeld L. G.* Bone demineralization at level of free radicals and nanoscale subsystems // Journal of Gravitational Physiology, 2004. V. 11, No 2. P. 155—156.

О ПРИРОДЕ ЛЕЧЕБНЫХ СВОЙСТВ ГОЛУБЫХ ГЛИН

Л. Г. Гилянская, Т. Н. Григорьева, Л. И. Разворотнева, Л. Б. Трофимова
Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

Медицинская минералогия как самостоятельный раздел, в котором рассматриваются вопросы фундаментальной проблемы “Минералы и здоровье человека”, занимает устойчивую позицию в структуре современной минералогии. Изучение природы лечебных свойств минералов весьма актуально для грамотного, научно обоснованного применения их в медицине. Наиболее широко для лечебных целей в медицинской практике применяются природные глины, однако природа этих свойств, и особенно отличий в воздействии ее разновидностей до сих пор не установлена.

При всей распространенности применения глины для лечебных целей точных научных знаний о природе этих свойств нет. В нашей стране, судя по публикациям, люди используют для лечения красные, зеленые, бурые, белые и голубые глины, как правило, встречающиеся в местах их проживания. Из приводимых данных причина различий в окраске глин не ясна. Особенно часто идет речь об использовании голубой глины, об ее исцеляющих свойствах и способах лечения. На курортах Алтая, в Тульской области и в других местах есть Голубые озера, названные так из-за цвета их берегов, сложенных голубой глиной.

Для природных глин разного генезиса (осадочных, переотложенных), различной окраски (голубой, белой, красной, бурой) нами было выполнено детальное исследование их физико-химических и структурных особенностей, которые определяют их свойства, в том числе, как мы полагаем, и лечебные; использованы методы анализа: рентгенофазовый, химический, термический, спектральный. Изучены спектры ИК и ЭПР, а также сорбционные свойства исследуемых глин, определено содержание урана и тория во всех образцах.

Анализ **фазового состава** показал, что природные образцы представляют полиминеральную смесь глинистых (каолинит, смектит) и неглинистых (кварц, слюда, полевошпат, пирит и др. от 30 до 70 %) минералов. Практически всегда две основные фазы присутствуют вместе с преимуществом одной и следами другой. В образцах глин осадочного генезиса (голубых) количество основной минеральной, глинистой компоненты (каолинита) регистрируется в пределах 30—60 %, а в образцах переотложенных глин достигает 95—98 %. **Химический состав** изученных глин по соотношению основных компонентов SiO_2 и Al_2O_3 , присутствию обменных катионов Ca, Mg, Fe, K соответствуют принадлежности минералов к каолиниту или смектиту. Обратило на себя внимание, что баланс основных элементов (Al, Si) в образцах голубых глин отличается от общепринятых в минералогии: в них значительно больше кремния, а алюминия меньше; существенно больше в них и примесь калия. **Спектральный анализ** исследуемых образцов глин обнаружил в них большое количество микропримесей (>20-

ти), биологическая роль которых в живом организме, как известно, весьма существенна. Анализ полученных данных показал, только для трех элементов — микропримесей: бора, ванадия и хрома прослеживаются некоторые закономерности их проявления. Количество бора и ванадия в осадочных (голубых) глинах в 10—15 раз выше, чем в других разновидностях (белых, красных), и также в переотложенных (бурых), а хром в последних вообще отсутствует. **Методом ЭПР** определена форма вхождения некоторых микропримесей (Mn^{2+} , Fe^{3+} , V^{4+}), а также структура парамагнитных центров (ПЦ), которые имеют радиационную природу. Концентрация ПЦ соответствует **содержанию ионов-актиноидов** (U, Th) в образцах. Присутствие примеси ванадия в форме V^{4+} коррелирует с голубой окраской глин, а ее интенсивность с количеством каолиновой фазы в образцах.

Сорбционные свойства изучаемых глин были целенаправленно рассмотрены на примере следующих элементов: Co, Ni, Sr, Cs, Ca, Mg, среди которых жизненно важные для нормального функционирования живых организмов (Ca, Mg) и элементы (остальные), которые могут накапливаться в живых организмах в случае обитания в экологически неблагоприятной среде и приносить им вред, в силу чего возникает необходимость выведения их из организма, возможно с помощью глины. В результате установлена, во-первых, большая сорбционная емкость смектитов чем каолинитов, а во-вторых, переотложенных глин по сравнению с осадочными. По данным ЭПР в переотложенных образцах были отмечены очень интенсивные спектры ПЦ (O^-), которые, по-видимому существенно влияют на сорбцию.

Изучение физико-химических особенностей природных глин показало, что они являются источником макро- и микроэлементов, в число которых входят большинство эссенциальных элементов, присутствие которых, надо полагать, определяет возможность использования их для лечебных целей. Голубые глины выделяются присутствием в них ванадия, бора и хрома, содержание которых на порядок выше, чем в других образцах; окраска их обусловлена ионами V^{4+} в форме ванадила VO^{2+} .

Учение о биологической роли микроэлементов (МЭ) в организме животных и человека связано в нашей стране с именем В. И. Вернадского, который пророчески предсказал большое будущее этой области знания и заложил основы ее развития. Мировая литература о МЭ по существу необозрима, а в последние годы увеличивается лавинообразно. Медицинские аспекты учения о МЭ еще недостаточно разработаны. Ученые-медики пришли к выводу, что “**МЭ — это не случайные инградиенты тканей и жидкостей живых организмов, а компоненты закономерного суще-**

ствующей очень древней и сложной физиологической системы, участвующей в регулировании жизненных функций организмов на всех стадиях развития” [1]. МЭ — группа химических элементов, которые содержатся в организме человека и животных в очень малых количествах: 10^{-3} — 10^{-12} %. Из 92 элементов, встречающихся в природе, в организме человека обнаружено 81. При этом 15 из них признаны жизненно необходимыми (эссенциальными): железо, йод, медь, цинк, кобальт, хром, молибден, никель, ванадий, селен, марганец, мышьяк, фтор, кремний, литий. Избыток, дефицит или дисбаланс МЭ в организме человека и животных вызывают заболевания, синдромы и патологические состояния (микроэлементозы). Исследования медиков показали, что в крови пациентов с самыми распространенными в настоящее время заболеваниями (цирроз печени, язвенная болезнь, атеросклеротический кардиосклероз, холецистит и др.) регистрируется существенный дисбаланс МЭ [2]. Макро- и микроэлементами представлены минеральные вещества и в растениях. Вместе с физиологически активными соединениями они составляют основу целебных свойств лекарственных растений, достаточно хорошо изученных к настоящему времени.

“Лечебный фактор” природных глин, по-видимому, также, определяется составом макро- и микроэлементов, присутствующих в ней. Прежде всего, глина является источником **кремния**, который необходим, в первую очередь, для формирования хряща, кости и соединительной ткани; это важный биоэлемент высокоорганизованной жизни. Физиологическая роль характеристична для голубых разновидностей глин микро-

элементов ванадия, бора и хрома в организме пока окончательно не установлена. Показано, что ванадий играет активную роль в окислительно-восстановительных процессах, хром — металл с переменной валентностью, особенно активен в комплексообразовании, необходим для нормальной жизнедеятельности. Бор регулирует активность паратгормона [1], хорошо известны антисептические свойства бора, вернее, его соединений. А в исследованных нами голубых глинах его в 10—15 раз больше, чем в остальных разновидностях.

Обратило на себя внимание, что в публикациях по изучению микроэлементов подчеркивается необходимость их **комплексного воздействия** на организм. Именно такие сочетания мы наблюдаем в голубых глинах. Таким образом, голубые глины обладают рядом преимуществ как по составу, количеству и форме вхождения микроэлементов, необходимых для нормального функционирования живого организма, так и по их сочетанию. Сорбционная емкость голубых глин ниже, чем у смектитов, однако, используется она для лечения активнее других разновидностей. Это позволяет предположить, что главная роль в особенностях ее лечебных свойств определяется макро- и микроэлементами, а отличительная — ванадием, хромом, бором.

Литература

1. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека (этиология, классификация, органопатология). М.: Медицина, 1991. 496 с.
2. Ноздрюхина Л. Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука, 1977. 182 с.

ПАТОГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

Л. Г. Гилинская¹, Н. А. Рудина²

¹Институт геологии и минералогии СО РАН,

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

Проблема патогенного минералообразования в живых организмах является сложной, не решенной окончательно до настоящего времени. Мочевые, почечные, слюнные камни, отложения на стенках сосудов, мозговой песок не обойдены вниманием исследователей, однако в большинстве случаев не установлена их природа, нет представления о механизмах образования. Особенно сложна эта проблема для сердечно-сосудистой системы в силу реальной угрозы не только здоровью, но и жизни человека. Изучение реальных минеральных образований на клапанах сердца человека (кардиолитах) представляет интерес и имеет большое значение, т. к. рассматриваемая система достаточно сложна по составу, является многопараметрической и поэтому плохо поддается моделированию. Воспроизвести точно биологический процесс в живом организме при синтезе *in vitro* (*de novo*) пока

проблематично, и удаются лишь некоторые приближения к нему. Основной фактор, который опускается при синтезе — игнорирование роли белка, являющегося центральным, эффекторным компонентом процессов в живом организме.

Выяснение природы патогенных образований в живом организме, кроме научного интереса, имеет огромное значение для практической сердечно-сосудистой хирургии. Так, замена кальцифицированных клапанов сердца имплантатами не решает кардинально проблему, не избавляет людей от недуга, а лишь продлевает жизнь, но, к сожалению, на небольшой срок (~5 лет с полиуретановыми искусственными имплантатами и ~10—15 лет с биопротезами — свинными клапанами). Оказалось, что имплантаты также подвержены кальцификации, чему способствуют условия существования человеческого организма (рН 7,5 и

$T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$), которые с кристаллохимических позиций являются оптимальными для осаждения апатита, а также его поверхностные особенности, его “способность” расти даже на полимерах. Поэтому выяснение природы и механизма образования кальцификатов в живом организме в каждом конкретном случае крайне важно для определения способов лечения или устранения тяжелых недугов.

В предлагаемой работе приведены результаты исследования патогенных минеральных образований на сердечных клапанах человека — кардиолитах.

Кардиолиты были изъятые в процессе операций у пяти пациентов разного пола и возраста из различных районов Сибири по поводу приобретенного аортального порока сердца, осложненного кальцинозом аортальных створок IV степени. Они имели различный внешний вид: от небольшой компактной массы (~1 г) до достаточно крупного (~4 г) образования, рыхлого, разветвленного (коралловидного), состоящего из агрегатов разной плотности, возрастающей от наружной части кардиолита к внутренней (центральной). Внешняя поверхность кардиолитов покрыта органической пленкой разной толщины, гладкой или разорванной (лепестковой). Под тонкой пленкой отчетливо просматривались глобулярные образования разного размера — от 0,5 до 2 мм. Органическая пленка видна и на изломе кардиолита. Наблюдалась структура типа сэндвича: между слоями органической пленки расположены минеральные образования в форме глобулей.

Изучение химического и фазового состава кардиолитов показало, что они являются органо-минеральными агрегатами (ОМА) с соотношением компонентов 25:75 (%). Минеральная компонента ОМА представлена нестехиометрическим карбонатсодержащим ОН-апатитом с изменяющимся атомным соотношением Са/Р. ОМА представляют сложные образования, взаимодействующие с организмом, “растущие” из аморфной фазы и усложняющие свою структуру и размеры (массу) со временем, т.е. процесс имеет динамический характер.

Для исследования структуры — внешней (морфология) и внутренней (структурная единица) выбирались фрагменты из разных зон кардиолитов — центральной и краевой; анализировались образцы малых (2×2×2 мм) и больших (10×4×2 мм) размеров на растровых электронных микроскопах BS-350, (TESLA), 100-У (Сумы) и JSM-35 и просвечивающем микроскопе ПЭМ JEM-2010 (Япония) высокого разрешения (разрешающая способность 0,14 нм, ускоряющее напряжение 200 кВ). Всего получено и проанализировано более 90 микрофотографий пяти кардиолитов, из анализа которых сделан вывод о природе кардиолитов.

Анализ микрофотографий кардиолитов позволил выделить следующие характерные черты.

1. Минеральная компонента представлена не единственным неорганическим образованием, а колониями из мелких частиц. Колонии имеют разную площадь и структуру, различную степень “созревания”, о чем свидетельствуют размеры частиц в них, расположенные хаотично среди органической компоненты.

2. Каждая колония сформирована мельчайшими, размером 0,05—0,5 мкм, шарообразными частицами — глобулями, что отчетливо видно на всех снимках. Глобулями сложены агрегаты разной формы: шары, гроздеобразные друзы, подобные цветам различного строения: каждый “лепесток” состоит из мельчайших глобулей. Размеры глобулей внутри каждой колонии близки, но различны в разных колониях. Эти агрегаты представляют минерализованные колонии бактерий. Наблюдаемая калиброванность глобулей в колониях, по-видимому, является свидетельством спонтанной минерализации бактерий. Отчетливо видно, что в минерализованных колониях сохраняется форма бактерий.

3. Выделяются сами бактерии, в частности, кокковидной формы, и бактериальные нити, которые их связывают. В центре одного снимка видны бактерии среди бактериальных нитей, а рядом (на этом же снимке) уже минерализованная группа бактерий, сложенная шарообразными агрегатами, покрытыми глобулями.

Бактериальные нити, связывающие бактерии, так называемый, гликокаликс, представляют собой экзополисахариды, выполняющие роль скрепляющего, цементирующего материала, поддерживающего структуру микроколоний [1]. Гликокаликс регистрируется практически на всех изученных снимках кардиолитов.

4. Среди глобулей присутствуют отверстия и полости. Размер отверстий в колониях разных форм различается значительно; минимальный наблюдаемый размер составляет ~0,04 мкм. В одной, отдельно взятой колонии они имеют разный диаметр: от 0,2 до 1,5 мкм. В некоторых случаях форма отверстия — правильный круг, в других — слегка искаженный. Вокруг полостей располагаются глобули. Одни полости внутри полые, в других просматривается гликокаликс, а некоторые заполнены глобулями. С увеличением количества глобулей внутри полости диаметр отверстия уменьшается, и форма его может отклониться от правильной формы круга. Полости с отверстиями (пустотки) представляют места нахождения бактерий, которые они покидают после образования минерализованного чехла.

Специфика минерализации кардиолитов заключается в том, что раствором, в котором происходит процесс осаждения, является кровь. Она является питательной средой для бактерий и источником элементов, необходимых для образования апатита, в том числе основных — Р, Са; при этом постоянно идет приток нового (свежего) раствора (крови) к клапану. Несмотря на то, что Са и Р находятся в крови в основном в связанной форме, можно допустить, что бактерии расщепляют сложные Р- и Са-содержащие компоненты, что подтверждено экспериментами по органическому синтезу апатита в условиях *in vitro* [2]. Бактерии, закрепленные на клапане (коллагене), благодаря своей способности аккумулировать кальций и фосфор локально создают аномальную для организма концентрацию элементов, необходимую для минерализации апатита.

Замечено, что в одном образце кардиолита могут одновременно присутствовать бактерии разных типов; их минерализованные формы и размеры различны.

Анализ внутренней структуры методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показал присутствие в кардиолитах нескольких фаз: аморфной (фон), кристаллической (кристаллики) и сферических частиц аморфного кальциевого фосфата.

Удлиненные кристаллики расположены неупорядоченно, имеют разные размеры (Е): длиной от 800 до 5450, в поперечнике 200–1600 и 500–1200 и 50–150 для образцов, различающихся величиной атомного отношения Ca/P=1.87 и 1.92 соответственно. В первом образце содержание кристаллической фазы значительно выше, кристаллики более крупные по сравнению со вторым, в котором аморфная фаза превалирует.

При больших увеличениях (от $\times 1400000$ до $\times 2500000$) в образцах регистрируются кристаллографические плоскости с различными величинами d . Особенно отчетливо и наиболее часто проявляется плоскость (100) с $d = 0.82$ нм. На общих снимках и на их фрагментах наблюдается разное заполнение кардиолитов кристаллической фазой. В первом из них преобладает кристаллическая компонента, во втором — аморфная. Хорошо видно начало процесса зарождения апатита: на аморфном фоне регистрируются отдельные островки (“мазки”) структуры апатита, плоскости с $d = 0.34$ нм (002), беспорядочно расположенные, а при увеличении $\times 2500000$ проявились ступени роста плоскости (100) с $d = 0.82$ нм.

Соответствуют полученным снимкам и картины микродифракции — отчетливая для первого и размытая для второго, в котором количество аморфной составляющей значительно выше. Результаты расчета картин микродифракции привели к результатам, согласно которым изученные кардиолиты являются хлорсодержащими карбонатгидроксилатапатами.

Полученным данным о бактериальной природе патогенных образований на сердечных клапанах человека соответствует клиническая картина у пациентов, прооперированных по поводу минерализации клапана, — у всех кальциноз развивался на фоне перенесенного в прошлом и пролеченного инфекционного эндокардита, который представляет собой определенную форму сепсиса. Воспаление чаще всего локализуется в клапанах сердца, реже — в париетальном эндокарде. Возбудителем эндокардита являются стрептококки, энтерококки, стафилококки и другие микроорганизмы [3]. Бактериальные тела взаимодействуют с рецепторами эндотелиальных клеток, которые выстилают все внутреннее пространство сердечно-сосудистой системы, вызывая инфекционный процесс. Отмеченная корреляция позволяет предположить, что в результате лечения инфекционного эндокардита бактерии не были уничтожены окончательно, а были “заморожены” до определенного времени, чтобы затем начать еще более разрушительную “работу” по минерализации клапанов.

Моделирование процесса минерализации бактерий в лабораторных условиях показало, что можно выделить следующие основные этапы: 1) накопление бактериями фосфора в виде волутиновых гранул из специально подобранного (по концентрации) питательного раствора; 2) появление на их поверхности слизистого чехла (как защита от избыточного фосфора, непрерывно поступающего из раствора); 3) образование на его поверхности отдельных глобул, бляшек, и в итоге — сплошного минерализованного чехла, который покрывает бактерии снаружи, но не проникает внутрь; 4) после образования минеральных чехлов бактерии покидают их и закрепляются на новом месте или погибают, оставляя полость, которая затем минерализуется и изнутри. Скорость процесса фосфатизации, например, цианобактерий составляла считанные часы [4].

О спонтанности процесса свидетельствуют минерализованные колонии бактерий в кардиолитах, фосфатные **глобулы** в которых калиброваны, имеют **наноразмеры** (< 1 мкм), что является наиболее яркой, по сравнению с другими вышеотмеченными, **морфологической особенностью** этих образований. Калиброванность этих мельчайших частиц особенно хорошо видна на бактериях, форма которых отличается от кокковидной; они еще не затронуты процессами преобразования. Однако неразрывная связь с организмом и участие этих органо-минеральных агрегатов в процессах метаболизма в живом организме вплоть до операции, приводит их к постепенному “созреванию” — глобулы в колониях становятся крупнее, калиброванность отсутствует, размер отверстий искажается.

Полученные в настоящей работе результаты исследования патогенных биоапатов (кардиолитов) свидетельствуют о бактериальном механизме их образования. Бактерии разного вида, закрепленные на сердечном клапане (коллагене), находятся в мощном потоке крови (растворе), который непрерывно обновляется и пополняет ресурс элементов, необходимых для процесса осаждения минерала. Образование осадочных пород в организме человека, как и в природе, по видимому, идет по одинаковой схеме: осаждение аморфного кальциевого фосфата, аморфной и затем кристаллической фазы апатита.

Литература

1. Занин Ю. Н., Горленко В. М., Миртов Ю. В. и др. Бактериоморфные образования в желваковых и зернистых фосфоритах // Геология и геофизика, 1987. Т. 28. № 2. С. 43—49.
2. Lucas J., Privat L. The synthesis of apatite by bacterial activity: Mechanism // Sci. Geol. Mem., 1985. V. 77. P. 83—92.
3. Серов В. В., Буткевич О. М., Чумаков А. М. и др. Клинико-морфологический анализ септического (инфекционного) эндокардита // Архив патологии, 1982. Т. 44. № 3. С. 27—33.
4. Герасименко Л. М., Гончарова И. В., Жегалло Е. А. и др. Процесс минерализации (фосфатизации) нитчатых цианобактерий // Литология и полез. ископаемые, 1996. № 2. С. 208—214.

ОСОБЕННОСТИ ПАТОГЕННОГО КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

О. А. Голованова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Одним из актуальных направлений современных исследований в области биоминералогии является изучение минералов, образование которых связано с жизнедеятельностью организмов. При этом в процессе генезиса биоминерала агрегат непосредственно включается в биологический цикл или является его продуктом. Организм человека представляет собой сложно организованную систему органических и неорганических веществ, находящихся в определенном балансе. Однако под действием некоторых факторов равновесие может нарушиться. Одним из последствий этого нарушения может стать патогенное биоминералообразование в тканях и органах человека. В последнее время, в связи с ростом числа заболеваний и ухудшения экологической обстановки в мире, что является одним из важнейших факторов приводящих к возникновению патогенных биоминеральных образований, интерес к исследованиям этих объектов возрастает. В этих целях нами проводится работа по изучению состава, морфологии и структурных особенностей мочевых камней. Комплекс исследования включает в себя кристалломорфологические, кристалло-оптические, электронно-микроскопические, рентгено-структурные, химические и другие методы изучения.

Цель работы является проведение фундаментальных исследований по изучению патогенных минералов образующихся в организме человека, для оценки процессов, приводящих к их возникновению и в поиске возможности регулирования условий среды минералообразования. Среди патогенных органоминеральных агрегатов в организме человека наиболее часто встречаются почечные или мочевые камни (уролиты) – камни, сформировавшиеся в почках, мочеточнике и в мочевом пузыре.

1. Разработана термодинамическая модель, позволяющая с высокой степенью точности оценивать физико-химические параметры образования малорастворимых соединений входящих в состав патогенных биоагрегатов.

2. В рамках построенной модели наиболее термодинамически вероятно образование из растворов соответствующем мочи здорового взрослого среднестатистического человека, следующих фаз: $C_5H_4N_4O_3$ (pH = 4,5—5,5), $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (pH = 4,5—6,4), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (pH = 6,4—8,0), $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (pH = 6,0—7,5), $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (pH = 7,5—8,0).

3. Образование малорастворимых соединений основных микроэлементов мочи: Fe, Al, Zn, Sr, Ti, Cu с анионами исследуемого раствора термодинамически невозможно.

4. При проведении серии модельных экспериментов *in vitro* из прототипа биологической жидкости при температуре 37 °С и при pH = 6,45±0,05 были получены аналоги следующих фосфатных минералов почечных кам-

ней: брусита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, струвита $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, гидроксилapatита $Ca_5(PO_4)_3OH$ и витлокита $Ca_3(PO_4)_2$, а также рентгеноаморфный фосфат кальция. Гидратированные формы оксалата кальция (аналоги минералов увеллита $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и уэдделлита $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$) в полученных осадках отсутствовали.

5. Сравнение полученных в результате эксперимента данных с минеральным составом почечных камней в организме человека показало, что неравновесные процессы играют решающую роль при образовании кристаллических фаз почечных камней. При этом гидроксилapatит является наиболее термодинамически стабильной фазой этих агрегатов, что подтверждает его особую роль при их образовании.

6. Выявлено избирательное влияние неорганических (фосфат-, оксалат-, карбонат-анионы и катионы магния) и органических (аминокислоты) компонентов физиологического раствора на образование основных фаз уролитов.

7. Проведено математическое моделирование нуклеации малорастворимых соединений. Для описания процесса нуклеации оксалатов и фосфатов почечных камней была предложена математическая модель, основанная на изменении функции ϕ распределения кристаллов по размеру L во времени t , которое описывается уравнением Фоккера—Планка

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \frac{\partial(\phi G)}{\partial L} + \frac{\partial}{\partial L} \left(p \frac{\partial(\phi G)}{\partial L} \right).$$

Использование этой модели позволило воспроизвести работу почки (опорожнение и наполнение). Было установлено, что увеличение среднего размера кристалла пропорционально квадратному корню от числа итераций. Сравнение расчетных параметров кристаллизации фосфатов и оксалатов кальция (распределение образующихся кристаллов по размерам и во времени), с экспериментальными данными показало, что разработанная модель достаточно адекватно описывает процесс нуклеации малорастворимых соединений.

8. По экспериментальным данным обнаружено, что пересыщенные растворы оксалата кальция с концентрациями ионов близким к физиологическим растворам могут сохранять стабильность, не образуя осадка оксалата кальция в течение длительного промежутка времени. Аминокислоты оказывает ингибирующее действие на процесс роста кристаллов оксалата кальция. Установлено, что кинетические характеристики процесса кристаллизации оксалата кальция зависят как от природы, так и от концентрации аминокислот. Установлено, что ионы магния при концентрации соответствующей физиологическому раствору (моча) также оказывают ингибирующий эффект на кристаллизацию оксалата кальция. Получено, что присутствие в растворе кристаллов гидроксилapatита катализирует процесс кристаллизации оксалата кальция.

9. На основе усовершенствованной методики синтеза нестехиометрических гидроксилapatитов при физиологических значениях pH и температуры растворов были получены твердые фазы с атомным соотношением Ca/P в диапазоне от $1,58 \pm 0,01$ до $1,67 \pm 0,01$. По данным рентгенофазового анализа было установлено, что полученные образцы представляют собой гидроксилapatит. Изучение электрокинетических свойств зольей синтезированных гидроксилapatитов различного стехиометрического состава показало, что заряд и значение ξ -потенциала частиц гидроксилapatита зависит от атомного соотношения Ca/P. Выявлено, что характер взаимодействия аминокислот (глицина, лизина, глутаминовой и аспарагиновой кислоты) с нестехиометрическим и стехиометрическим гидроксилapatитом различен. При изучении влияния испытуемых аминокислот на процесс кристаллизации гидроксилapatита из водных растворов при физиологических значениях pH и температуры установлено, что в присутствии аминокислот ($C = 0,004$ моль/л), происходит ингибирование процесса роста и агрегации кристаллов гидроксилapatита, которое уменьшается с увеличением ионной силы раствора. Специфичность действия каждой аминокислоты на процесс кристаллизации гидроксилapatита связана с особенностями их состава и строения.

Показано, что в водном растворе исследуемые аминокислоты присутствуют, в основном, в виде заряженных частиц ($^+NH_3CH_2COO^-$, $^-OOCCH(NH_3)^+CH_2COO^-$, $^-OOCCH(NH_3)^+ + H_3N(CH_2)_4CH(^+NH_3)COO^-$, $(CH_2)_2COO^-$ и т. д.), способных сорбироваться как на положительных, так и на отрицательных областях поверхности кристаллов. Кроме того, дополнительная стабилизация образующихся поверхностных соединений может быть обусловлена способностью аминокислот образовывать полидентатные хелатные комплексы с ионами кальция. Если принять во внимание данные о нахождении аминокислот в водных растворах в виде цвиттер-ионов, а также ионную природу солей кальция, то наиболее вероятным представляется электростатическое взаимодействие аминокислот с поверхностью синтезируемых кристаллов. Увеличение концентрации аминокислоты в растворе приводит к блокировке большего количества активных центров, способствующих дальнейшему замедлению роста кристалла. Из всех изученных аминокислот наибольшим влиянием на рост кристаллов обладает глутаминовая аминокислота.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-05-65165).

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ВАНГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ИНГАЛЯЦИОННОМ ПУТИ ВВЕДЕНИЯ

К. С. Голохваст, С. С. Целуйко, М. А. Штарберг, С. Ю. Борисов, А. А. Сергеевич
Амурская государственная медицинская академия, Благовещенск, Россия

Было исследовано влияние цеолитов Вангинского месторождения на некоторые показатели компонентов антиоксидантной системы (АОС) и продукты перекисного окисления липидов (ПОЛ) в крови и ткани легких животных в норме и при экспериментальном воздействии холода. Обнаружено повышение уровня продуктов ПОЛ и снижение уровня компонентов АОС при охлаждении; показано, что введении цеолитов охлажденным животным нормализовало указанные параметры. Обсуждается возможный антиоксидантный эффект цеолитов Вангинского месторождения.

Природные цеолиты — минералы, относящиеся к группе каркасных алюмосиликатов, — в последние десятилетия находят все большее применение в медицинской практике благодаря широкому спектру фармакологического воздействия и, в частности, их антиоксидантной активности (Тарнуев и др., 2000). Цель настоящей работы заключается в оценке влияния природных цеолитов Вангинского месторождения Амурской области, относящихся по своей химической структуре к группе клиноптилолитов, на биохимические показатели крови и ткани легких крыс при ингаляционном пути введения в норме и в условиях длительно-го охлаждения.

Материалы и методы

Исследования проводились на белых беспородных крысах. Для экспериментальной активации ПОЛ животные охлаждались при температуре $-15^\circ C$ в течение

15 суток по 3 часа в день. Часть животных до охлаждения подвергалась ингаляциям цеолитов в попытке компенсировать повреждающее действие холода. Животные были разделены на 4 группы по 20 особей: “Контроль” — интактные животные; “Холод” — охлаждаемые животные; “Цеолит” — животные, которым ингаляционно вводились цеолиты; “Цеолит+холод” — охлаждаемые животные, которым ингаляционно вводились цеолиты. После экспериментального воздействия из гомогената легких и плазмы крови экстрагировали липиды по методу Блайя-Дайера для определения продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) (гидроперекиси, малоновый диальдегид (МДА) и диеновые конъюгаты (ДК)). В плазме крови и ткани легких определяли компоненты антиоксидантной системы (АОС) (церулоплазмин и витамин E).

Биохимические показатели ПОЛ и компонентов АОС в ткани легких во всех экспериментальных группах

Показатель/ группа	Церулоплаз-мин (мг/100г)	Диеновые конъюгаты (нмоль/г)	МДА (нмоль/г)	Гидроперекиси (нмоль/г)	Витамин Е (мкг/г)
1. Контроль	39,02±2,54	221,76±14,86	8,84±1,22	90,58±4,4	205,44±7,38
2. Холод	28,36±3,07 ($p_{1,2}<0,05$)	294,12±21,67 ($p_{1,2}<0,05$)	12,71±1,00 ($p_{1,2}<0,05$)	124,36±9,78 ($p_{1,2}<0,02$)	177,31±7,01 ($p_{1,2}<0,05$)
3. Цеолит	35,66±2,41 ($p_{1,3}>0,1$)	235,52±9,9 ($p_{1,3}>0,1$)	8,88±0,98 ($p_{1,3}>0,1$)	89,44±4,8 ($p_{1,3}>0,1$)	190,14±5,52 ($p_{1,3}>0,1$)
4. Цеолит + холод	34,78±1,14 ($p_{1,4}>0,1$ $p_{2,4}<0,1$)	247,28±10,81 ($p_{1,4}>0,1$ $p_{2,4}<0,1$)	9,56±0,81 ($p_{1,4}>0,1$ $p_{2,4}<0,05$)	116,65±11,78 ($p_{1,4}<0,05$ $p_{2,4}>0,1$)	197,86±4,78 ($p_{1,4}>0,1$ $p_{2,4}<0,05$)

Результаты и обсуждение

Как следует из таблицы, в группе “Холод”, по сравнению с группой “Контроль” в ткани легких было выявлено повышение содержания диеновых конъюгатов, повышение содержания МДА, увеличение содержания гидроперекисей, снижение концентрации церулоплазмина и витамина Е. Это говорит о функциональном снижении активности антиоксидантной системы [1, 5]. При сравнении групп “Цеолит” и “Контроль” наблюдается снижение количества диеновых конъюгатов, снижение количества МДА, увеличение количества витамина Е (таблица), что может свидетельствовать об антиоксидантном действии цеолитов Вангинского месторождения. В группе “Цеолит+холод” отмечается снижение уровня всех показателей АОС и увеличение ПОЛ по сравнению с группой “Контроль” и увеличение показателей АОС и снижению продуктов ПОЛ по сравнению с группой “Холод” (таблица). Динамика показателей АОС и ПОЛ в крови в целом коррелирует с динамикой, описанной для ткани легких.

Результаты свидетельствуют о компенсирующем антиоксидантном действии цеолитов Вангинского месторождения при действии на организм животных холода. Предположительно их можно рассматривать как оксидоредуктивные препараты прямого действия, так как клиноптилолит воздействует непосредственно на клеточную мембрану как поверхностно-активный донор электронов, и превосходит витамины С и Е по оксидоредуктивному эффекту примерно в 200 раз [4]. Кроме того, антиокси-

дантная активность цеолитов может обусловлена избирательным выделением и поглощением ряда катионов, которые играют важную роль в антиоксидантной системе (Cu^{2+} , Fe^{3+} , и др.), а также в участии в катализе ряда важных ферментов, таких как каталаза, супероксиддисумутазы (СОД) и др. [2, 3, 6].

Литература

1. *Владимиров В. А.* Перекисное окисление липидов в биологических мембранах / В.А. Владимиров, А.И. Арчаков // М.: Наука, 1972. 320 с.
2. *Тарнуев Ю. А.* Биоэлектрическая активность органов животных при лекарственном воздействии / Ю. А. Тарнуев, И. О. Убашев, К. С. Лоншакова, Ч. Б. Кушеев. Улан-Удэ: Изд-во БГСХА, 2000. 259 с.
3. *Убашев И. О.* Природные лекарственные средства при повреждениях органов и тканей / И. О. Убашев. Улан-Удэ, 1998. 224 с.
4. *Momcilovic B.* Megamin, faith, hope and placebos — a critical review // *Arh. Hig., Rada. Toksikol.*, 1999. Mar., 50(1). P. 67—78.
5. *Sciuto A. M., Cascio M. B., Moran T. S., Forster J. S.* The fate of antioxidant enzymes in bronchoalveolar lavage fluid over 7 days in mice with acute lung injury // *J. Inhalation Toxicology*, 2003. Vol. 15. № 7. P. 675—685.
6. *Sverko V., Sobocanec S., Balog T. et al.* Natural micronized and clinoptilolite mixed with extract *Urtica dioica* L. as possible antioxidant // *Food Technol. Biotechnol.*, 2004. Vol. 42. P. 189—192.

ИММУНОМОДУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ВАНГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ ПРИ ИНГАЛЯЦИОННОМ ПУТИ ВВЕДЕНИЯ

К. С. Голохваст, М. А. Штарберг, С. С. Целуйко, С. Ю. Борисов, А. А. Сергеевич
Амурская государственная медицинская академия, Благовещенск, Россия

Методом морфометрии изучали влияние цеолитов Вангинского месторождения на состояние клеточных популяций макрофагов и лимфоцитов и функциональную активность клеток в норме и при экспериментальном воздействии холода. Обнаружено снижение доли жизнеспособных клеток, увеличение абсолютного числа клеток, увеличение доли лимфоцитов, снижение функциональной активности макрофагов. Показано, что введении цеолитов охлажденным животным приводило к нормализации указанных параметров. Обсуждается возможный иммуномодулирующий эффект цеолитов Вангинского месторождения.

Природные цеолиты — минералы, относящиеся к группе каркасных алюмосиликатов, — в последние десятилетия находят все большее применение в медицинской практике, что объясняется широким спектром фармакологического воздействия и, в первую очередь, их высокой ионообменной и адсорбционной способностью (Брек, 1976). Благодаря этим свойствам цеолиты оказывают выраженное антиоксидантное и гепатопротекторное действие, участвуют в нормализации обмена, стимулируют регенераторные процессы в организме, а также имеют иммуномодулирующий эффект, в частности, стимулируя клеточный иммунный ответ [3, 6, 9—11]. Однако практически все научные работы, посвященные воздействию цеолитов на организм человека или животного, касаются их перорального введения. С учетом высокой биологической активности и возможности расширения применения в современной медицине, представляет несомненный интерес и воздействие этого минерала на дыхательную систему. Цель настоящей работы заключается в оценке влияния природных цеолитов Вангинского месторождения Амурской области на состояние клеточных популяций и морфологические показатели клеток бронхоальвеолярного лаважа (БАЛ) крыс при ингаляционном пути введения в условиях длительного охлаждения.

Материалы и методы

Исследования проводились на белых беспородных крысах. В опыт было взято 80 белых крыс. Для оценки иммуномодулирующего эффекта цеолитов Вангинского месторождения мы исследовали наиболее массово представленные клетки — макрофаги и лимфоциты бронхоальвеолярного лаважа. Для экспериментального подавления иммунной системы дыхательных путей животные охлаждались в климатической камере “ILKA” (Feutron, ГДР) при температуре -15°C . Охлаждение проводилось в течение 15 суток по 3 часа в день. Часть животных до охлаждения подвергалась ингаляциям цеолитов в попытке компенсировать повреждающее действие холода. В соответствии с этим, все животные были разделены на 4 группы по 20 особей: “Контроль” — интактные животные; “Холод” — охлаждаемые животные; “Цеолит” — животные, кото-

рым ингаляционно вводились цеолиты; “Цеолит+холод” — охлаждаемые животные, которым ингаляционно вводились цеолиты. После экспериментальных воздействий проводился бронхоальвеолярный смыв и изготовление мазков. На препаратах идентифицировали клетки и в каждой группе производили подсчет относительного и абсолютного содержания всех жизнеспособных клеток, относительного числа макрофагов и лимфоцитов, а также морфометрическую оценку ряда клеточных параметров. Измерено по 50 макрофагов и 50 лимфоцитов из каждой группы. Статистическая обработка результатов заключалась в получении средних значений и доверительных интервалов к ним при уровне значимости $p = 0,05$.

Результаты и обсуждение

Морфометрические исследования клеток разных экспериментальных групп животных показали следующую картину. Количество жизнеспособных клеток в группе “Контроль” составило 88,2 % от общего количества клеток. При воздействии холода наблюдалось снижение количества жизнеспособных клеток до 61 % (рис. 1), что объясняется повреждающим действием холода, неоднократно описанным в литературе [4, 5]. При этом абсолютное число клеток в одном мл возрастало с $1,5 \times 10^5$ в группе “Контроль” до $5,8 \times 10^5$ в группе “Холод” (рис. 2). Подобное увеличение абсолютного числа клеток в легких происходит в результате холодовой пролиферации и отме-

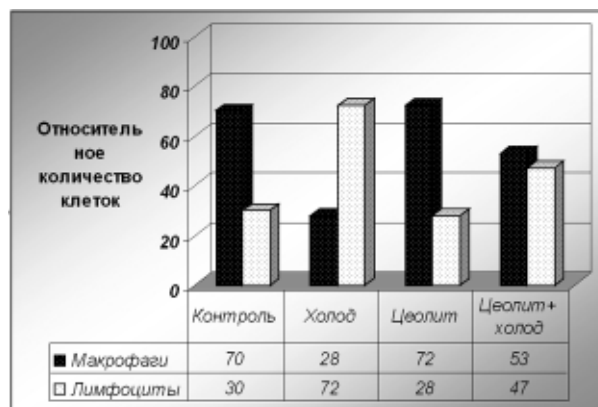


Рис. 1. Относительное содержание жизнеспособных и нежизнеспособных клеток в разных группах животных

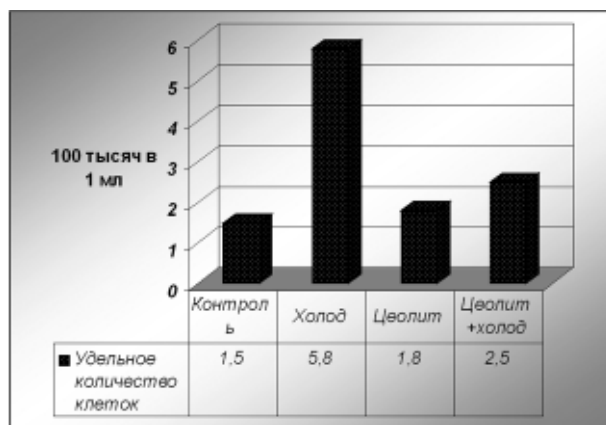


Рис. 2. Абсолютное содержание жизнеспособных клеток в разных группах животных

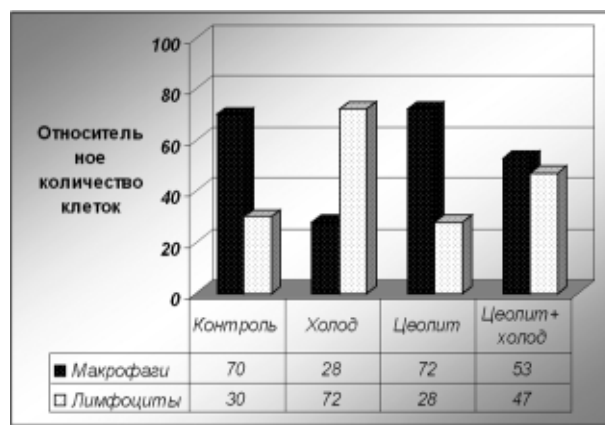


Рис. 3. Относительное содержание макрофагов и лимфоцитов в разных группах животных

Морфологические параметры макрофагов в разных группах

Параметры/ группы	Контроль	Холод	Цеолит	Цеолит + холод
Округлость клетки	1.62±0.14	1.82±0.13	2.01±0.18	1.75±0.16
Округлость ядра	1.21±0.11	1.12±0.09	1.23±0.12	1.14±0.13
Длина клетки	8.14±0.52	7.01±0.49	9.14±0.52	7.55±0.46
Длина ядра	5.12±0.38	4.22±0.41	6.39±0.54	4.65±0.39

чалось другими авторами [5, 7]. Ингаляторное введение цеолитов животным не оказало статистически значимого влияния на жизнеспособность клеток и на их число (рис. 1, 2), хотя при воздействии холода добавление в ингаляционную среду цеолита носит явный защитный характер, — относительное число клеток в группе “Цеолит+холод” составило 77 % (рис. 1), а абсолютное — $1,8 \times 10^5$ (рис. 2). Таким образом, общее число клеток по сравнению с группой “Холод” снизилось в 2,3 раза, но все равно оказалось значительно выше, чем у контрольных животных. Это может свидетельствовать о наличии у цеолита компенсаторного эффекта при холодовом воздействии.

Нормальное соотношение макрофагов и лимфоцитов в группе “Контроль” составляет 70 и 30 % соответственно. Под действием холода доля макрофагов падает до 28 %, а относительное содержание лимфоцитов возрастает до 72 % (рис. 3). Такая инверсия может объясняться тем, что кроме классических защитных функций, макрофаги также выделяют факторы, ингибирующие функцию Т-лимфоцитов [1]. Ранее было показано, что инвертирование количества макрофагов и лимфоцитов можно объяснить возрастанием пула лимфоцитов, а не гибелью макрофагов [5, 7]; соответственно, ингибирующая функция макрофагов падает за счет снижения их синтетической активности. Об этом свидетельствуют результаты морфометрии некоторых клеточных параметров, приведенные в таблице. Так, у макрофагов из группы “Холод” можно отметить статистически достоверное уменьшение таких морфометрических показателей как округлость ядра, длина клетки, длина ядра, площадь клетки, площадь ядра, а также ядерно-цитоплазматического соотношения в 5 раз в сторону цитоплазмы по сравне-

нию с контролем (см. таблицу).

При воздействии цеолитов на интактных животных картина популяционного соотношения статистически не отличалась от распределения в контрольной группе. При ингаляторном введении цеолитов охлаждаемым животным количество макрофагов и лимфоцитов стремилось к нормальным значениям: 53 и 47 % соответственно, тем самым частично нивелируя повреждающее действие холода (рис. 3). В то же время у макрофагов животных из группы “Цеолит”, отмечалось увеличение округлости клетки, длины клетки, длины ядра и уменьшение площади клетки, площади ядра и ядерно-цитоплазматического соотношения, по сравнению с контрольной группой. Это может свидетельствовать о частичном восстановлении синтетической функции макрофагов и эффективности процессов ингибирования пролиферации лимфоцитов.

Таким образом, цеолиты Вангинского месторождения оказывают иммуномодулирующее и криопротекторное действие на систему местного иммунитета нижних дыхательных путей. Понимание конкретных механизмов этих процессов требует дальнейшего изучения.

Литература

1. Бойчук Н. В. Гистология (введение в патологию) / Н. В. Бойчук, Р. Р. Исламов, Э. Г. Улумбеков, Ю. А. Челышев. М.: ГЭОТАР, 1997. 960 с.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
3. Гамидов М. Г. Эффективность использования цеолитов Приамурья при желудочно-кишечных болезнях животных и птицы: Автореф. дисс. ... д-ра ветер. наук. Улан-Удэ, 2004. 43 с.

4. Герасин В. А. Субсегментарный бронхоальвеолярный лаваж / В. А. Герасин, Г. Ф. Паламарчук, Т. В. Ивчик // Состояние бронхов при хроническом бронхите. Л., ВНИИ пульмонологии МЗ СССР, 1981. С. 96—99.

5. Прокопенко А. В. Системный анализ структурных проявлений компенсаторно-приспособительных реакций нижних дыхательных путей: Дисс. ... канд. мед. наук. Благовещенск, 2000. 238 с.

6. Убашев И. О. Природные лекарственные средства при повреждении органов и тканей. Улан-Удэ, 1998. 224 с.

7. Целуйко С. С. Системный анализ компенсаторно-приспособительных реакций в легких / С. С. Целуйко, А. В. Прокопенко. Благовещенск, 2001. 124 с.

8. Ivkovic S. Clinoptilolite: effects on immune system / S. Ivkovic, U. Deutsch, A. Silberbach et al. // J. Adv. Ther., 2004. № 21(2). P. 135—147.

9. Katic M. Clinoptilolite — effects on cell culture in vitro / M. Katic, B. Bosnjak et al. // Frontiers in Biosciences, 2006. Vol. 11. P. 1722—1732.

10. Pavelic K. Immunostimulatory effect of natural clinoptilolite as a possible mechanism of its antimetastatic ability / Pavelic K., Katic M. et al. // J. Cancer Res. Clin. Oncol., 2002. Jan. 128(1). P. 37—44.

11. Pavelic K. New method detection HNE-gistidines conjugates in inflammation cells of the rats // Croatica Chemica Acta, 2005. Vol. 78 (1). P. 91—98.

СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ КУЛИКОВСКОГО И ВАНГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИ ИНГАЛЯЦИОННОМ ПУТИ ВВЕДЕНИЯ В СОЧЕТАНИИ С НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

К. С. Голохваст, М. А. Штарберг, С. С. Целуйко, С. Ю. Борисов, А. А. Сергеевич
Амурская государственная медицинская академия, Благовещенск, Россия

Было исследовано влияние цеолитов Куликовского и Вангинского месторождения на некоторые показатели компонентов антиоксидантной системы и продукты перекисного окисления липидов в крови и ткани легких животных в норме в сочетании с лазерным излучением. Обсуждается возможный антиоксидантный эффект цеолитов Куликовского и Вангинского месторождения в сочетании с низкоэнергетическим лазерным излучением.

Цеолиты — водные алюмосиликаты щелочей и щелочных земель, обладающие способностью к обмену ионами и абсорбции молекул, в последние десятилетия находят все большее применение в медицинской практике благодаря широкому спектру фармакологического воздействия и, в частности, их антиоксидантной активности [11]. Низкоэнергетическое лазерное излучение, как известно, характеризуется целым рядом биологических эффектов и было выбрано в качестве фактора, способного запускать компенсаторный каскад антиокислительных процессов [10]. Цель настоящей работы заключается в оценке влияния природных цеолитов Куликовского и Вангинского месторождения Амурской области в сочетании с низкоэнергетическим лазерным излучением на биохимические показатели крови и ткани легких крыс при ингаляционном пути введения в норме.

Материалы и методы

Исследования проводились на белых беспородных крысах. Для экспериментальной активации ПОЛ животные охлаждались при температуре $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 суток по 3 часа в день. Часть животных до охлаждения подвергалась ингаляциям цеолитов в попытке компенсировать повреждающее действие холода. Животные были разделены на 3 группы по 20 особей: Контроль — интактные животные; Куликовское+ла-

зер — животные, которым ингаляционно вводились цеолиты Куликовского месторождения при облучении низкоэнергетическим лазером; Вангинское+лазер — животные, которым ингаляционно вводились цеолиты Вангинского месторождения при облучении низкоэнергетическим лазером. После экспериментального воздействия из гомогената легких и плазмы крови экстрагировали липиды по методу Блайя-Дайера для определения продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) (гидроперекиси [7], малоновый диальдегид (МДА [1]) и диеновые конъюгаты (ДК) [8]. В плазме крови и ткани легких определяли компоненты антиоксидантной системы (АОС) (церулоплазмин [5] и витамин Е [4]). Для облучения применялся импульсный инфракрасный лазер “Agnis-L01” с длиной волны 850 нм, энергией импульса $3,7 \cdot 10^{-7}$ Дж, частотой повторения импульса 240—1400 Гц и модуляции 8—69 Гц [9]. Облучалась грудная клетка в 6 зонах (субкапиллярной, скапулярной и субскапулярной, справа и слева) по 10 сек. 1 раз в день на протяжении 15 дней [6].

Результаты и обсуждение

Были получены следующие данные. В группе Куликовское+лазер, по сравнению с группой Контроль было выявлено достоверное повышение содержания диеновых конъюгатов на 17% в гомогенате легких, достоверное увеличение содержания гидроперекисей (35%) в

плазме крови, снижение концентрации витамина Е на 19%. Это говорит о функциональном снижении активности антиоксидантной системы при ингаляции цеолитов Куликовского месторождения в сочетании с низкоэнергетическим лазерным излучением. Это может быть обусловлено повреждением легочной ткани цеолитом Куликовского месторождения, который является морденитом по структуре, и стимуляцией воспаления лазерным излучением. Тогда как данные по цеолитам Вангинского месторождения в сочетании с низкоэнергетическим лазерным излучением статистически не отличаются от контрольных, а в плазме крови уровень ди-

новых конъюгат даже достоверно падает в 1,5 раза по сравнению с контрольной группой. Хотя в плазме крови группы Вангинское+лазер церулоплазмин падает почти в 2 раза по сравнению с Контролем.

Очевидно, что необходимо более детальное изучение данного вопроса, но уже сейчас можно сказать, что в сочетании с низкоэнергетическим излучением цеолиты Вангинского и Куликовского месторождений не проявляют выраженных антиоксидантных свойств. Скорее всего, это обусловлено прооксидантным действием лазерного излучения в данной дозировке, а в случае цеолитов Куликовского месторождения — повреждение ткани легких.

Таблица 1

Биохимические показатели ПОЛ и компонентов АОС в ткани легких во всех экспериментальных группах

Группы	Церулоплазмин, мг/100 г	Диеновые конъюгаты, нмоль/г	МДА, нмоль/г	Гидроперекиси, нмоль/г	Витамин Е, мкг/г
Куликовское + лазер	38,98±2,56 p<0,001	259,58±15,25 p<0,001	11,32±1,35 p<0,002	92,14±5,93 p<0,001	197,5±8,6 p<0,001
Вангинское + лазер	38,3±1,94 p<0,001	237,24±12,29 p<0,001	12,44±1,38 p<0,001	92,0±3,96 p<0,001	198,26±9,83 p<0,001
Контроль	39,02±2,54 p<0,001	221,76±14,86 p<0,001	8,84±1,22 p<0,002	90,58±4,4 p<0,001	205,44±7,38 p<0,01

Таблица 2

Биохимические показатели ПОЛ и компонентов АОС в плазме крови во всех экспериментальных группах

Группы	Церулоплазмин, мг/100 г	Диеновые конъюгаты, нмоль/г	МДА, нмоль/г	Гидроперекиси, нмоль/г	Витамин Е, мкг/г
Куликовское + лазер	21,18±0,55 p<0,1	52,72±6,1 p<0,01	4,44±0,54 p<0,002	27,24±2,28 p<0,001	21,94±1,28 p<0,001
Вангинское + лазер	11,58±4,82 p<0,1	35,0±7,35 p<0,001	4,96±0,8 p<0,005	24,88±0,87 p<0,001	29,08±2,16 p<0,001
Контроль	21,44±1,27 p<0,001	51,82±5,15 p<0,001	4,92±1,15 p<0,02	20,18±1,21 p<0,001	27,16±1,69 p<0,001

Литература

1. Бородин Е. А. Стабилизация и реактивация цитохрома Р-450 фосфатидилхолином при перекисном окислении липидов / Е. А. Бородин, А. И. Арчаков // Биологические мембраны. 1987. № 7. С. 719—728.
2. Владимиров Ю. А. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука, 1972. 320 с.
3. Голохваст К. С., Целуйко С. С., Штарберг М. А. Антиоксидантные свойства цеолитов Вангинского месторождения при ингаляторном введении в условиях общего охлаждения // Мат-лы регион. науч. конф. “Диагностика, прогнозирование течения и лечение кардио-респираторных нарушений в пульмонологии”. Бюл. физиол. и патол. дыхания, 2006. № 22 (Приложение). С. 86.
4. Кисилевич Р. Ж., Скварко С. И. Определение витамина Е в сыворотке крови // Лаб. дело. 1972. № 8. С. 473—475.
5. Колб В. Г., Камышников В. С. Клиническая биохимия. Минск, 1976. 312 с.
6. Прокопенко А. В. Системный анализ структурных проявлений компенсаторно-приспособительных реакций

- нижних дыхательных путей: Дисс. ... канд. мед. наук. Благовещенск, 2000. 238 с.
7. Романова Л. А., Стальная И. Д. Метод определения гидроперекисей липидов с помощью тиоционата аммония // Современные методы в биохимии. М.: Медицина, 1977. С. 64—66.
8. Стальная Е. А. Метод определения диеновой конъюгации ненасыщенных высших жирных кислот // Современные методы в биохимии. М.: Медицина, 1977. С. 63—64.
9. Шабалин В. Н., Иваненко Т. В., Скокова Т. В. и др. Иммунологические и физико-химические эффекты действия лазера на биологические объекты // Иммунология, 1990. Т. 6. С. 30—32.
10. Штарберг М. А. Антиокислительные свойства комбинированных препаратов фосфолипидов с производными малоновой и тиобарбитуровой кислот: Дисс. ... канд. мед. наук. Благовещенск, 1996. 178 с.
11. Sverko V., Sobocanec S., Balog T. et al. Natural micronized and clinoptilolite mixed with extract *Urtica dioica* L. as possible antioxidant // Food Technol. Biotechnol., 2004. Vol. 42. P. 189—192.

О ЦЕЛЕБНЫХ СВОЙСТВАХ ЯНТАРЯ

Л. Р. Жданова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

У янтаря множество синонимов: сукцинит, румынит, бирмит, семитит, сахалинит, электрон, алатырь и т. д. Если сюда прибавить множество иноязычных терминов, обозначающих янтарь, то по количеству имен он займет первое место среди самоцветов. Названия синонимов янтаря вытекают из его свойств. Наэлектризованный янтарь притягивает солому, поэтому персы этот камень называют — кахраба. “Ках” — солома, “руба” — похититель. Германские племена видимо не знали о способностях янтаря притягивать солому. Зато знали, что янтарь горит, отсюда его немецкое название — *bernstein* (горючий камень). Поляки и украинцы переделали это слово в “бурштын”.

Самая распространенная разновидность янтаря — сукцинит. *Pinus succinifera* — так называется сосна, произрастающая на земле в эоцене. Любопытно отметить, что татарское словосочетание “Яна тора” означает — горит. Отсюда можно предположить, что янтарь это слегка искаженный “Яна тора”.

Янтарь использовался людьми уже в глубокой древности. Причины притягательности этого материала понятны. Благодаря яркой расцветке, легкости, теплоте на ощупь и свойству притягивать другие предметы, если его потереть, куски янтаря высоко ценились. Его использовали в качестве амулетов, обладающих магическими свойствами.

Начиная с XVI века в литературе встречаются упоминания о целебных свойствах этого камня. Недаром политовски янтарь — “гинтарис” (защита от болезней).

О целебных свойствах янтаря писал Ибн Сина в энциклопедии средневекового Востока. Ибн Сина (Авиценна) считал янтарь лекарством от многих болезней: нарушения сердечного ритма, кровохаркания, болей в животе, обморочных состояний и лихорадки. По его мнению, янтарь останавливает любое кровотечение, прекращает рвоту, способствует устранению трещин на ногах. Даже протестантский проповедник XV в. Мартин Лютер носил в кармане кусок янтаря, чтобы предотвратить образование камней в почках.

В целительную силу янтаря свято верили и славянские народы. В богатых домах на шею кормилицам надевали янтарное ожерелье, чтобы оно приносило ребенку здоровье и защищало от “дурного глаза”. Янтарь добавлялся в состав благовоний и курений, которым тоже приписывали лечебные свойства. При горении янтарь источает приятный дым фимиам, вдыхание которого избавляет от кашля. Янтарь применялся при заболевании горла и отравлениях, дымом его отгоняли ядовитых насекомых и мух.

В старинных книгах можно найти более полусотни рецептов лекарств, приготовленных из янтаря. Многие века этот камень в силу своих чудесных качеств ценился выше золота и занимал первое место среди всех самоцветов.

Иногда эти медицинские изыскания были прямым следствием экономических проблем. Так, в XVI веке представители Тевтонского ордена, желавшие получить от торговли янтарем максимальный доход, поставили перед придворными медиками задачу: дать научное обоснование применению янтаря как универсального средства от всех болезней. А последние рады стараться. Их рекомендации, по применению янтаря, особенно белого, завоевали большую популярность.

Янтарь широко применялся для лечения, как людей, так и животных. Вместе с порошком его использовали для окуривания конюшен, где содержались больные лошади. С помощью янтарной бусины удаляли соринки из глаз людей и животных.

В Китае в качестве успокаивающего средства часто применяли бальзам, изготовленный из янтарной кислоты и опиума. Масло янтаря с нашатырным спиртом широко применялось при обмороках.

В конце XIX века янтарь использовали для изготовления курительных принадлежностей как материал, обладающий бактерицидными свойствами.

В Германии при переливаниях крови использовались сосуды из прессованного янтаря, так как он лучше сохраняет температуру крови, чем стекло и керамика. [1]

Сейчас установлено, что народный опыт лечебных свойств янтаря имеет под собой научную основу. Дело в том, что в составе этого самоцвета уже выявлено более 40 соединений. Сегодня из него получают один из витаминов — D₃ — янтарную кислоту (неспецифический биостимулятор), антисептическое средство иодоль, выделяют вещество, которое добавляют в зубную пасту и мазь от ревматизма и т. п. Янтарная кислота — продукт, полученный в результате переработки натурального янтаря. Это абсолютно безвредное вещество, обладающее особыми полезными свойствами, оно представляет собой белый, кристаллообразный порошок, по вкусу очень напоминающий лимонную кислоту. [2]

Диапазон медицинского действия янтарной кислоты очень широк: она стимулирует нервную систему, улучшает деятельность почек и кишечника, применяется как противострессовое, противовоспалительное и антиоксидантное средство. Ее препараты способствуют нормализации кислотно-щелочного равновесия крови и восстановлению сил даже у лиц преклонного возраста. Хорошо зарекомендовала себя в случае патологии сердечной мышцы, при лечении артритов, анемий, как физиологический стимулятор дыхания (особенно после наркоза) и т. д. Благоприятное влияние оказывает на людей, страдающих воспалением щитовидной железы. Наиболее эффективным считается метод втирания в область щитовидной железы янтарного масла (также продукт переработки янтаря). Янтарная кислота об-

ладает еще одним превосходным свойством: она нейтрализует алкоголь в крови. Если Вы встали утром с “похмелья”, с большой головой и неприятными ощущениями в желудке, достаточно развести 0,5 чайной ложки янтарной кислоты в стакане воды и выпить. Облегчение наступит незамедлительно. Людей, регулярно употребляющих янтарную кислоту, не покидает чувство бодрости, свежести, повышенной активности, у них всегда хорошее самочувствие.

В растениях янтарная кислота содержится в значительном количестве в винограде, крыжовнике, ревете. [2]

Литература

1. Лебедев В. Янтарь России. Изо-Центр Калининград, 2000. С. 37—41.
2. Николаев С. М. Камни и легенды. 3-е изд., перераб. и доп. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2005. С. 167—168.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ЖЕЛЧНЫХ КАМНЯХ

Ф. В. Зузук

Волынский государственный университет, Луцк, Украина

В желчных камнях часто встречаются медь, свинец, цинк.

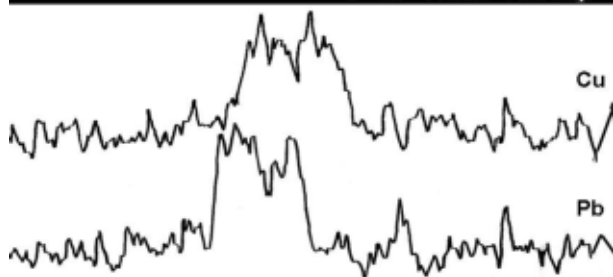
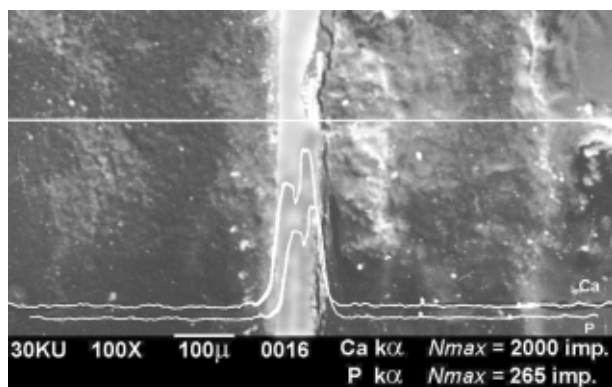
Медь. Согласно [12], ее содержание в камнях равно 0,015 %, а в золе 0,3653 %. Медь чаще всего встречается в 64,0 % камней на уровне 0,001—0,01 %, а менее всего в 12,0 % конкрементов при содержании 0,1—1,0 %. Общая встречаемость составляет — 94,7 % [5]. По данным [11] элемент определен в 80,43 % камней, в 50,0 % случаев он фиксируется на уровне 0,0001 %. Согласно [3], ее уровень достигает $0,1288 \pm 0,009$ %. Содержание меди отдельно в камнях пузыря и холедоха равно соответственно 0,0278 и 0,0331 % [2]. На примере камней больных Японии [14] сделали попытку увязать содержание меди с их веществным составом. Авторы разделили камни на три группы: чисто пигментные, билирубинатные и холестериновые. Медь в чисто пигментных камнях чаще всего встречается на уровне высоких и средних содержаний, присутствуя практически во всех 39 случаях. В билирубинатных конкрементах медь в 91,7 % фиксируется на среднем уровне, тогда как в холестериновых она определяется как следы (56,3 %), либо вовсе отсутствует (43,7 %).

В исследуемых нами камнях рентген-спектральным методом медь определена в 3 случаях, в частности, в белом микрослое (обр. 95), белых крупных зернах (обр. 74) и участках серого цвета (обр. 96), ее содержание составляет соответственно 0,3; 0,1—0,2 и 0,1 %. В разных зернах одного и того же камня ее содержание отличается между собой. Это подтверждается [9]. В первых двух случаях рефлексы Са и Си совпадают (см. рисунок), что свидетельствует об изоморфном вхождении меди в структуру карбонатов. Этот вывод подтверждается [4, 6]. В образце 96, в котором Са не встречен, возможны образования очень мелких зерен фосфата меди типа либетенита, содержащегося в микроучастках серого цвета. Это подтверждается также данными [13]. Согласно [13] содержание Са уменьшается от пигментных к холестериновым камням, что типично и для меди. Утверждается, что теоретически содержание меди в карбона-

тах желчных камней составляет 0,13 % [9]. Вероятно содержание иона CO_3^{2-} в желчи и ее pH играют ведущую роль в связывании меди в карбонатное соединение.

Свинец. По данным [12] содержание Pb в камнях составляет 0,0058 %, а в золе — 0,1421 %. По данным [5] свинец в 75 камнях выявлен в 22,6 % случаев. В 21,3 % камней компонент определен на уровне 0,001—0,01 %. Согласно [11], уровень содержания 0,0001 является наиболее часто встречаемым, составляя 36,96 % случаев, при общей повторяемости 39,13 %. Согласно [3] усредненное значение содержания свинца в золе желчных камней равно $0,01 \pm 0,0013$. По данным [14] свинец чаще всего встречается в пигментных камнях, в частности в 84,5 % случаев, при среднем содержании он выявлен в 53,8 % от общего количества камней. В билирубинатных он обнаружен в 16,6 %, а в холестериновых не зафиксирован. В исследуемых нами камнях свинец обнаружен в 7 образцах из одиннадцати при содержании в белых зернах и микрослое от 0,1 до 0,5 % (обр. 94, 69, 71, 95) либо определяется в пределах 0,1 % (обр. 110, 74, 6). Можно предположить, что в обр. 94, 95, 71 и 6, где рефлексы Са и Pb фиксируются для тех же зерен и микрослоев, свинец формирует, вероятно, самостоятельные карбонатные микрочастицы (см. рисунок). Сведения о содержании свинца в кальците известно только для скарных образований месторождений Карамазар (Средняя Азия), где количество последнего достигает 0,27 % PbO [6]. Согласно [7], предполагается его изоморфное вхождение в структуру арагонита. Не исключено, что в первом случае PbCO_3 содержится в кальцитовой матрице вростков (включений), что вытекает из теоретических предпосылок [1, 8, 10], согласно которым изоморфное замещение кальция свинцом невозможно в связи с большой разницей их ионных радиусов, особенно если учитывать энергетический потенциал кристаллизации в условиях живого организма.

Цинк. Этот металл составляет в желчных камнях 0,00006 %, а в их золе 0,0014 % [13]. Согласно [5],



Рефлексы Ca, P, Cu, Pb в белом микрослое (обр. 95)

его встречаемость в конкрементах очень низкая — 1,3 %, при содержании 0,01—0,1 %. Другие авторы [11] указывают, что Zn определен в 28,26 %, исследуемых камней. В 26,09 % случаев встречены конкременты содержащие цинк на уровне 0,0001 %, который ниже, чем по данным [5]. Согласно [14], имеет место высокая (64,1 %) повторяемость среднего содержания Zn в пигментных камнях, тогда как общая встречаемость составляет 79,5 %. В билирубинатных образованиях встречаемость среднего содержания составляет 33,3 %, а высокого и низкого соответственно по 16,7 %. Таким образом, Zn определен в 66,7 % камней. В холестериновых камнях среднее содержание компонента определено в 31,3 % случаев. В исследуемых нами камнях Zn не обнаружен. Сравнивая содержания Zn и Ca в камнях либо их озоленных остатках можно предположить, что он входит в состав карбоната кальция, как изоморфная примесь [6].

Литература

1. Балабаева С., Матковский О. И. Про деякі аспекти конституції і систематики карбонатів доломітового типу // Мінерал. журн., 1997. Т. 19, № 3. С. 31—39.
2. Беловолов А. В. Микроэлементы (медь, марганец, железо, кремний) и процессы камнеобразования в желчных путях человека: Автореф... канд. мед. наук. Донецк, 1981. 21 с.
3. Галеев М. А. К вопросу этиологии, патогенеза и хирургического лечения желчнокаменной болезни: Автореф... д-ра мед. наук. М., 1967. 46 с.
4. Зарицкий П. В. О природе голубой окраски арагонита из месторождения Аксур (Киргизская ССР) // Минерал. журн., 1987. Т. 9, № 1. С. 91—94.
5. Кобринский Х. С. Материалы к патогенезу мочекаменной болезни: Автореф. дис... канд. мед. наук. Хабаровск, 1973. 23 с.
6. Лазаренко С. К., Винар О. М. Мінералогічний словник: Укр.-рос.-англ. К.: Наук. думка, 1975. 774 с.
7. Макаров Е. С. Изморфизм атомов в кристаллах. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
8. Павлюшин В. И., Сливко М. М. Некоторые вопросы конституции тригональных карбонатов // Минерал. сб., 1967. № 21. Вып. 3. С. 258—262.
9. Павловский М. П., Василечко Л. О., Ганіткевич Я. В., Кузьмик А. Г. Рентгенографічні дослідження жовчних конкрементів // Доп. АН України. Сер. Математика, природознавство, техн. науки, 1994. № 9. С. 154—158.
10. Сливко М. М. О сущности понятия “изоморфизм” и изоморфных замещений химических элементов // Минерал. сб., 1965. № 19. Вып. 4. С. 555—560.
11. Ananthkrishnan N., Balakrishna Rao B. N., Kapur B. M. L. Studies on gall-stone composition. Part I—Analysis of biliary calculi by emission spectroscopy // Indian Med. J. Res., 1975. Vol. 63, № 1. P. 36—40.
12. Myller E. Der Metallgehalt der Gallensteine und der Galle // Biochem. J., 1936. Bd 286. S. 182—185.
13. Ostrow J. D. The etiology of pigment gallstones // J. Hepatology. 1984. Vol. 4, № 5. P. 215—222.
14. Suzuki N., Nakamura Y., Kobayashi N., Sato T. On metal elements in pure pigment gallstones // Tohoku J. Exp. Med., 1975. Vol. 116. P. 233—240.

ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОКСАЛАТНЫХ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ

А. Р. Изатулина¹, О. А. Голованова², Ю. О. Пунин¹, А. Г. Штукенберг¹
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Омский государственный университет, Омск, Россия

Онтогении уролитов посвящены многие работы. В целом, литературные данные показывают, что к настоящему времени не существует экспериментально обоснованной теории, объясняющей образование почечных камней. Анализ параметров мочи человека свидетельствует о том, что зарождение и рост почечных камней определяется рН среды, концентрацией и соотношением камнеобразующих компонентов, а также наличием органического вещества белковой природы. Эти факторы являются основными причинами камнеобразования.

Среди минеральных фаз, слагающих почечные камни человека, наиболее распространены оксалаты кальция. Оксалатные мономинеральные камни обычно образуют сферолиты увеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, либо дендритовидные сферолиты уедделлита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Почечные камни такого строения образуются путем прямой кристаллизации вещества камнеобразующей среды, процесс роста осуществляется пульсационно, что способствует формированию многоуровневой макро- и микрозональности камней. При изменении концентрации раствора приостанавливается рост камня и идет его обволакивание органическим веществом, благодаря чему зоны разделены слоями органического вещества разной толщины. В многоядерных сферолитах наблюдается корреляция в расстояниях слоев органического вещества от центров сферолитовых субиндивидов. Ядра значительной части сферолитов сложены аморфным апатитом в комплексе с органическим веществом. Часто наблюдается неоднократное зарождение новых сферолитов на поверхности растущего камня, что свидетельствует о резком возрастании пересыщения по оксалату кальция.

Таким образом, значительную часть камня занимает органическое вещество белковой природы. Это предполагает существенную роль белков и входящих в их состав аминокислот в образовании почечных камней. Механизм воздействия органических веществ на кристаллизацию одноводного оксалата кальция остается невыясненным до сих пор. Влияние аминокислот на кристаллизацию и фазовый состав оксалатов кальция изучалось многими исследователями, однако имеющиеся в литературе данные противоречивы. Для выяснения этого вопроса проведено изучение кристаллизации одноводного оксалата кальция в условиях, приближенных к реальным, с добавками аминокислот. В экспериментах по моделированию процесса кристаллизации оксалата кальция пересыщение создавали за счёт химической реакции $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ путем одновременного сливания равных объемов исходных растворов хорошо растворимых солей — хло-

рида кальция и оксалата аммония — в стеклянном кристаллизаторе. При этом концентрация ионов кальция и оксалата превышала в конечном разбавлении концентрацию насыщенного раствора в 7 раз. Согласно литературным данным для мочи здорового взрослого среднестатистического человека характерно 7-кратное превышение концентрации ионов кальция и оксалатионов по сравнению с концентрацией насыщенного раствора.

В модельные растворы вводили добавки различных аминокислот в концентрациях 10^{-5} — 10^{-2} М. Ряд использовавшихся аминокислот был выбран исходя из полученных ранее данных об аминокислотном составе мочевых камней.

С помощью кондуктометрического метода установлено, что добавление аминокислот ведет к снижению константы скорости и порядка реакции осаждения одноводного оксалата кальция уже при концентрации добавки 10^{-5} М. Эффект резко возрастает при увеличении концентрации аминокислоты до значения 10^{-2} М (именно в такой концентрации в среднем аминокислоты находятся в моче). Таким образом, имеет место ингибирующее действие аминокислот на процесс роста кристаллов одноводного оксалата кальция.

Для более детального изучения этого явления методом дисперсионного анализа были получены кривые распределения кристаллов оксалата кальция по размерам и значения среднего размера кристаллов, при использовании в качестве добавок разных аминокислот. Выявлено, что влияние аминокислот на процесс кристаллизации увеллита проявляется в сильном сжатии кривых распределения и уменьшении среднего размера кристаллов (см. таблицу). Отсюда следует, что степень ингибирования возрастает с увеличением концентрации аминокислоты и зависит от строения кислоты. При увеличении пересыщения отравление роста ослабляется, что показано на примере глутаминовой кислоты.

Средние размеры кристаллов одноводного оксалата кальция с добавками аминокислот (пересыщение $g = 7$)

Аминокислота (моль/л)	10^{-5}	10^{-2}
Глутаминовая	$3,88 \pm 0,09$ мкм	менее 0,03 мкм
Аспарагиновая	$5,08 \pm 0,06$ мкм	менее 0,03 мкм
Глицин	$6,11 \pm 0,07$ мкм	$3,95 \pm 0,05$ мкм
Аланин	$5,52 \pm 0,04$ мкм	$4,32 \pm 0,06$ мкм
Пролин	$5,30 \pm 0,07$ мкм	$4,73 \pm 0,04$ мкм
Оксалат кальция без добавок	$10,31 \pm 0,07$ мкм	

Ингибирующее действие используемых аминокислот можно объяснить адсорбцией их ионов на активных точках роста кристаллов одноводного оксалата кальция. По возрастанию ингибирующего эффекта на кристаллизацию одноводного оксалата кальция аминокислоты можно расположить в следующий ряд:

Глицин < аланин < пролин < аспарагиновая кислота < глутаминовая кислота

Отсюда видно, что отравление роста кристаллов уевеллита аминокислотами усиливается с увеличением числа карбоксильных групп в аминокислоте и увеличением длины углеводородного радикала.

Сильное сродство ди- карбоксигрупп к оксалату кальция указывает, что белки, богатые этими аминокислотами, будут играть функциональную роль в патогенном образовании почечных камней, причем роль эта двояка. С одной стороны, отравляя рост кристаллов одноводного оксалата кальция вследствие адсорбции на их поверхности, белки должны подавлять литогенез. С другой стороны, адсорбируя ионы кальция из раствора, белки могут служить центрами нуклеа-

ции одноводного оксалата кальция и, таким образом, стимулировать камнеобразование.

Полученные результаты объясняют высокие пересыщения по оксалату кальция в моче здорового человека, поскольку концентрации аминокислот в физиологическом растворе достаточны для торможения зарождения и роста кристаллов уевеллита. Становится понятным также зональное строение оксалатных уролитов. В процессе роста камня концентрация камнеобразующих компонентов и pH физиологического раствора меняются. Временное снижение пересыщения мочи по оксалату кальция до уровня $\gamma = 7$ приводит при обычном аминокислотном составе мочи к ингибированию роста камня адсорбирующейся примесью и осаждению органики на поверхности камня. Повышение пересыщения (по полученным данным до $\gamma \geq 10$) вызывает возобновление роста с захватом зоны органического вещества. Таким образом, зональность оксалатных уролитов отражает динамику изменения состава мочи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-05-65165 и № 05-05-64289).

МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ ТАДЖИКИСТАНА И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

А. Р. Кариев, А. Р. Файзиев

Институт геологии АН РТ, Душанбе, Таджикистан

Известно, что монтмориллонит, благодаря своей кристаллической решетке, обладает целым рядом характерных свойств, позволяющих использовать их в технологии промышленного и сельскохозяйственного производства. Монтмориллонит, как один из распространенных минералов осадочных пород является основным породообразующим компонентом глин. Глинистые породы преимущественно монтмориллонитового состава в геологической аббревиатуре получили название бентониты или бентонитовые глины.

Своеобразие структуры кристаллической решетки, благодаря которой монтмориллонит характеризуется высокой способностью к обменной реакции и набуханию, придает глинистым породам целый ряд свойств (адсорбционность, ионообменную емкость, геле- и суспензияобразуемость, дисперсность, связуемость, каталитическую активность и др.), делают их универсальными для применения. Это особенно заметно на примере применения монтмориллонитовых (бентонитовых) глин в медицине. В этой связи важно подчеркнуть, что медицинский аспект практического применения этих глин имеет древнюю историю. Ее корни уходят вглубь эпохи средневековья и связана она с именем выдающегося таджикского ученого-энциклопедиста Авиценны, получившего мировую известность капитальным трудом “Канон врачебной науки” [1]. В пяти томах этого бесценного сочине-

ния, по свидетельству одного из знатоков научного наследия ученого [2], приведены описания 815 наименований лекарственных средств растительного, животного и минерального происхождения. Из этого числа 78 наименований лекарств имеют минеральное происхождение, из которых 38 относятся к различным по степени полезности глинам и глинистым образованиям. В этом энциклопедическом труде имеется перечень девяти разных по названию и свойствам глин, рекомендуемых Авиценной в лечении различных заболеваний путем приготовления на их основе лекарственных средств в смеси с другими веществами как органического, так и минерального происхождения. Из числа упомянутых им глинистых веществ лечебного назначения следует обратить внимание на “Тин-маъкул” (“Глина съедобная”) и “Тин ал-магра” (“Красная охра”). Последняя описана Авиценной в одном из его медицинских трактатов “Ал-адвийа ал-калбийа” (“О сердечных лекарствах”), где имеется указание на закрепляющее свойство и рекомендация о применении при расстройствах желудка [2, 3]. “Глина съедобная” видимо имеет предназначение для применения вовнутрь с профилактической целью, так как ученый лечебное свойство этой глины видит в регулировании нарушений в желудочно-кишечном тракте. Слово “маъкул” имеет арабское происхождение и означает “подходящий”. Очевидно, в самом слове

заложено предназначение глины, в том смысле, что она является самым “подходящим” средством в лечении желудочно-кишечных заболеваний. О том, что в названиях исследованных Авиценной глин содержится местонахождение, свойство, а также лечебное и другое их предназначение, имеются веские и обоснованные аргументы [3]. Имеются также подтверждающие сведения об эффекте использования монтмориллонитовых (бентонитовых) глин в лечении других заболеваний, в частности, сахарного диабета [4]. По их свидетельству, в “Каноне врачебной науки” изложены антидиабетические рецепты, включающие, кроме всего прочего, минералотерапию. Минералотерапия в лечении диабета, как отмечают исследователи [4], предусматривает “...изменение натуры из “желчного” (кислого) состояния в “умеренное”, т.е. нейтральное или слабощелочное состояние”. Для достижения этой цели Авиценна тоже применял отдельные виды глин. Отсюда следует, что применение некоторых глин имело антидиабетический эффект в том, что они в организме человека преобразовывали кислую среду в нейтральную и (или) щелочную.

В трактате “Джавдия” (“Добрые советы”) ученый указывает о лечении зубной боли железистой глиной, где для профилактики и лечения зубодесневой полости рта Авиценна рекомендует использовать густые мази и липкие лепешечки, приготовленные из глины и накладываемые на зубы или челюсть, а также натирания их. Обращает на себя внимание то, что во всех своих рекомендациях по применению глин в лечении того или иного заболевания ученый оперирует такими их свойствами как водопоглощаемость, набухаемость, липкость, пластичность, связующая способность и др., т. е. такими качествами, которые характерны для монтмориллонитовых (бентонитовых) глин. Практика применения монтмориллонитовых (бентонитовых) глин в различных сферах медицины показывает на биологическую безвредность и эффективную лечебную способность [5—9], что позволяет успешно использовать не только в качестве вспомогательного вещества для профилактики и лечения многих заболеваний, но и в фармации как важный и необходимый ингредиент лекарственных препаратов. По имеющимся сведениям, приготовленные на основе монтмориллонитовых (бентонитовых) глин мази и пастообразные смеси высокоэффективны в лечении ожоговых и гнойных ран, а также различных форм дерматита. При этом установлено, что они обладают бактерицидными свойствами и резко сокращают сроки лечения. Имеется опыт использования смеси бентонитовой глины с грамицидином для защиты кожи от лучевых поражений. Доказана также возможность использования монтмориллонитовых глин для очистки воды от радиоактивных загрязнений, в частности, для удаления из нее изотопного цезия и стронция. Бентонитовые суспензии медицинского назначения показали эффективное терапевтическое действие при профилактике и лечении масляных фолликулитов [7]. А гель бентонитовой глины применим в качестве стабилизатора твердых нерастворимых

лекарственных веществ, применяющихся в медицинской практике [9].

В последние годы получены новые данные по применению монтмориллонитовых глин и в других сферах медицины. В частности, установлена возможность применения этих глин в качестве лечебного и профилактического средства в лечении зубодесневой системы и слизистой оболочки полости рта и сложных форм парадонтологических заболеваний в стоматологии [10—13]. Разработан и внедрен в практику новый эффективный способ лечения абсцедированных форм заболеваний пародонта с использованием оптимальной по составу модификации монтмориллонитовой глины.

Клинические испытания предложенного метода лечения показали, что у больных с легкой степенью тяжести заболевания пародонта гноевыделение прекратилось на 4 день посещения, явление гиперемии и отечности в десне были устранены на 7 день, а восстановление и эпителизация десневых карманов на 12 день. У больных с диагнозом хронический парадонт абсцедированной формы средней тяжести в стадии обострения на 3 день лечения прекращались выделения гноя. Явления гиперемии и отечности в десне были устранены на 8 день, а восстановление и эпителизация десневых карманов наступила на 12 день. Лечение больных III степени тяжести в стадии обострения проходило следующим образом: гноеотечение и воспалительные явления в парадонте были устранены на 5 день, а гиперемия и отечность в десне были излечены на 8 день посещения, восстановление и эпителизация десневых карманов — на 12 день.

Анализ полученных результатов лечения заболеваний пародонта свидетельствует о широких возможностях применения монтмориллонитовых (бентонитовых) глин и во многих других отраслях медицинской практики.

Литература

1. *Абу Али ибн Сино (Авиценна)* Канон врачебной науки. Кн. 1. Ташкент, 1996. 543 с.
2. *Нуралиев Ю. Н.* Медицинские трактаты Авиценны // Душанбе: Ирфон, 1982. 190 с.
3. *Хусейнов К.* Взгляды Авиценны на химическую науку // В кн.: Ибн Сина и культура его эпохи. Душанбе: Дониш, 2005. С. 393—400.
4. *Нуралиев Ю. Н., Шарофова М. У.* Историческое значение учения Ибн Сины о диабете // В кн.: Ибн Сина и культура его эпохи. Душанбе: Дониш, 2005. С. 295—316.
5. *Кутателидзе И.* Применение асканской глины в медицине // В сб.: Бентонитовые глины Грузии. Тбилиси: АН ГССР, 1953. С. 89—100.
6. *Берент Н. Е., Гильман Х. З., Тееленко Г. Н.* Применение бентонитовых глин для профилактики и лечения кожных заболеваний // Вестник дерматологии и венерологии, 1957. № 3. С. 49—54.
7. *Берент Н. Е.* Применение бентонитовых глин Узбекистана в медицине // Сб.: Бентониты Узбекистана. Ташкент: АН УзССР, 1963. С. 185—194.
8. *Сало Д.* Дисперсные глинистые минералы Чехословакии и Украины. Киев: Наукова Думка, 1966. С. 153—159.

9. Давыдова В. А., Курсанов Н. В. Bentonиты как стабилизаторы суспензий медицинского назначения // Кн.: Bentonиты. М.: Наука, 1980. С. 208—211.

10. Пашаев С. П. Разработка и внедрение новых лекарственных и гигиенических средств в практику стоматологии Туркменистана // Стоматология, 2000. № 1. С. 45—47.

11. Соатов И. С., Кариев А. Р., Архипбаева О. И. и др. Возможности применения бентонитов Таджикистана в практической стоматологии // Мат-лы Междунар. научно-практ.

конф. “Актуальные проблемы непрерывного медицинского образования”. Бишкек, 2003. С. 105—109.

12. Соатов И. С., Кариев А. Р., Архипбаева О. И. Способ лечения заболеваний пародонта абсцедированной формы // Патент РТ, 2002. № Тj 356.

13. Кариев А. Р., Соатов И. С. Медицинские аспекты применения бентонитов и перспектива их использования в Таджикистане // Тр. Ин-та геол. АН РТ, 2005. Вып. 4. С. 164—175.

ПИГМЕНТНЫЕ ХОЛЕЛИТЫ

В. И. Каткова, Е. В. Боровкова

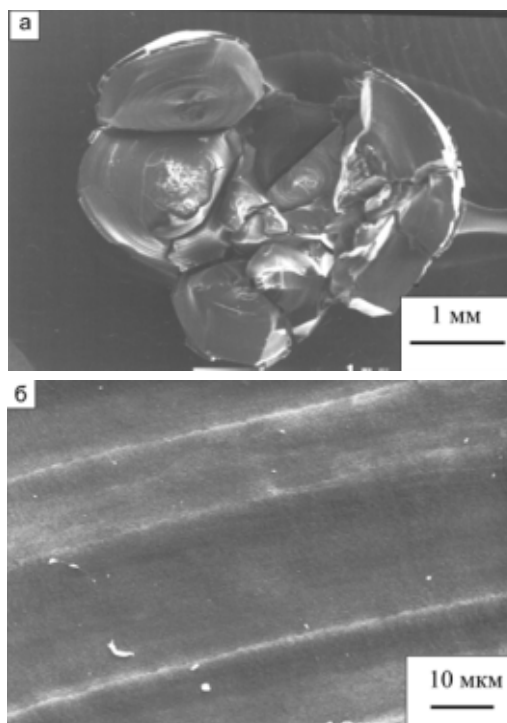
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Исследование процессов и продуктов биоминералообразования в различных органах и тканях представляет общенаучный интерес для решения практических вопросов, касающихся физиологического функционирования живых организмов. Несмотря на достигнутые уже успехи в изучении вещественного состава и структуры на макро- и микроуровнях твердых образований, образующихся в организме человека, для минералогов остается немало вопросов, касающихся генезиса патогенных биоминералов. Одними из интереснейших объектов для изучения являются холелиты черного цвета, внешне напоминающие антрацит. Согласно Ю. М. Дедерер [1], со ссылкой на работу зарубежных авторов, исследовавших пигментные желчные камни, вещество пигмента представляет собой полимер, состоящий из пиррольных колец и образующий комплексные соединения с кальцием, натрием, медью и железом. Механизм их образования не ясен.

Нами были исследованы особенности состава и структуры пигментных камней, извлеченных с одного желчного пузыря. Пигментные холелиты глянцево-черного цвета, хрупкие, имеют округлые формы и по внешним признакам похожи на кусочки угля. Средний линейный размер зерен составляет 2—3 мм. Они не растворимы в воде и спирте.

Результаты исследований методом РЭМ показали, что твердые патогенные образования представляют собой одно- или полиядерные образования концентрически зонального строения (рисунок, а, б). В области отдельных ядер наблюдается аморфизованное вещество, агрегированное из частиц размером около 1 мкм. Ширина зон составляет 10—20 мкм. На микроснимках видна цепочечная микроструктура, состоящая из глобулоподобных наночастиц. На АСМ-изображениях аморфного вещества холелита наблюдается цепочечная субмикроструктура с плотной упаковкой оваловидных минерально-органических наноиндивидов, линейный размер которых может более 800 нм. В свою очередь, они группируются в блоки. На поверхности фиксируются следовые содержания кальция и серы. Состав органического вещества по данным ко-

личественного химического анализа (%): С — 55,9; N — 7,1; H — 6,42; S — 1,87; сумма — 71,29. Остальные 28,71 % приходятся на примеси и кислород. Содержание углерода в них не соответствует его теоретическому содержанию билирубине и холестерине. По данным приближенно-количественного анализа Fe составляет сотые доли, а Ca, Na, Al и Mg — около процента. По составу и количественному содержанию микропримесей пигментные камни отличаются от холестериновых более высокими концентрациями Mn и Cu. Вещество пигмента рентгеноаморфно. На ИК-спектре присутствует набор четырех полос (четырёхзубец) — 1568, 1626, 1663 и 1710 см⁻¹. Наличие дуплета в области 1410—1448 см⁻¹ может свидетельствовать о карбонатной группе. Полосы с частотами 725, 1167, и 1243 см⁻¹ не идентифицированы.



Общий вид (а) полицентрического холелита; (в) морфология поверхности скола

В желчи кроме холевой кислоты ($C_{24}H_{40}O_5$), желчные кислоты присутствуют обычно в виде парных кислот, например, в виде гликохолевой и тауринхолевой кислоты. В результате проведенных исследований аминокислотного состава холелитов, было выявлено, что для них характерны повышенные содержания глицина [2]. По нашим данным на долю глицина в исследованном образце приходится 69 %, что может свидетельствовать об избыточной продукции гликохолевой кислоты в печени. Следует отметить, что набор полос на ИК спектрах исследованных образцов не соответствует конфигурации холевой кислоты. Кроме того в состав желчи входит сульфатированная холевая кислота, что объясняет присутствие серы в холелитах. Конъюгирование способствует лучшей растворимости желчных кислот. Полагаем, что при воздействии бактериальных ферментов происходит деконъюгация с последующим удалением углеродной цепи и дегидрогенизированием холевой кислоты.

Таким образом, на основании выше изложенного можно предположить, что вещество пигментных камней является микробной модификацией холевых кислот. По предварительному расчету в основе молекулы пигмента сохраняется 4 спаянных между собой карбоцикла, характерных для группы стероидов.

Авторы выражают большую благодарность М. П. Кетрис за образцы, отданные нам для исследований.

Исследования проводились при поддержке гранта НШ 5191.2007.5 и гранта РФФИ 06-05-64755а.

Литература

1. Дедерер Ю. М. Пигментные желчные камни // Вестник хирургии, 1986. Т. 136. № 2. С. 135—137.
2. 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).

ХАРАКТЕРНЫЕ ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА В УРОЛИТАХ

Л. М. Ламанова

Томский государственный университет, Томск, Россия

Обмен железа в организме является очень важным, сложным и не до конца выясненным процессом. Железо входит в состав окислительных ферментов, активирует через ферменты дыхание, синтез углеводов, жирных и нуклеиновых кислот, гликогена. В составе металлопротеинов железо образует комплексы с нуклеиновыми и др. биополимерами. 70% железа организма приходится на гемоглобин, который подвергается распаду в организме, в результате чего освобожденное железо накапливается в селезенке и печени (в форме ферритина и гемосидерина). Обмен железа у человека тесно связан с витаминами Д и С, с наличием некоторых микроэлементов, особенно с медью. Без железа организм не может функционировать. В то же время широко известным является тот факт, что в свободном состоянии ионы железа вредны для сердца [1]. Для образования гемоглобина ретикулоцитами может быть использовано только железо связанное с трансферритином. Трансферритин и аналогичный ему β -глобулин сильно снижают концентрацию Fe^{3+} в среде, и тем самым эффективно защищают организм от бактериальной инфекции, т. к. Fe^{3+} повышает болезнетворное действие многих бактерий в 100000 раз.

Общезвестны сильные сорбционные свойства оксидов и гидроксидов железа, обладающих развитыми поверхностями, высокими значениями заряда поверхности и зарядной емкости. Гидроокиси Fe^{3+} являются очень важными природными адсорбентами. Интересный результат получили недавно ученые из Иркутска [2] в работе которых опытным путем были получены данные, указывающие на то, что главной связывающей

фосфат-анион твердой фазой выступает не гидроксил-апатит, как считалось ранее, а аутигенный гидроксид Fe^{3+} . Причем, связывание фосфат-аниона происходит по механизму хемосорбции, а не просто ионного обмена. В работе Jhonson W. C. J. [3] сообщается, что кальцификация кожи крыс была вызвана введением гидротахистерола и дополнительно подкожным введением декстрана железа. Таким образом, есть основания полагать, что присутствие оксидов железа в какой-либо среде организма может способствовать патологической минерализации. Поэтому изучение форм выделения минералов железа в организме человека представляет несомненный научный интерес. Автором уже было сделано краткое сообщение об оксидах и сульфидах железа в уролитах [4]. Теперь хотелось бы остановиться на этой теме подробнее. Как уже сообщалось в предыдущей статье, оксиды железа встречаются практически во всех уролитах. Самые крупные выделения гематита встречены в уролитах оксалатового состава, где размеры почковидных агрегатов доходили до 4 мм (рис. 1). Такие формы выделения и размеры очень редки и встречаются в единичных случаях. Обычно же гематитовые зерна представлены одиночными кристаллами с размерами не превышающими 0,5 мм (рис. 2).

Распределение кристаллов гематита в объеме уролита часто носит неравномерный характер. Местами встречаются скопления довольно крупных (до 0,2 мм) кристаллов оксидов железа (рис. 3). Мелкозернистые скопления гематита иногда приобретают форму линзы или прослойк (рис. 4) рассеяны в определенном

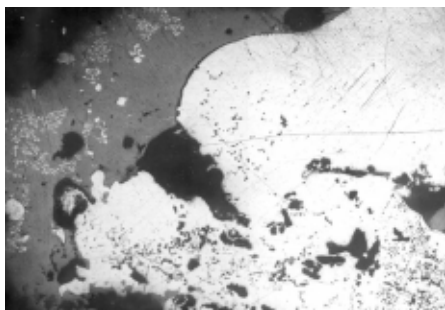


Рис. 1. Крупные почковидные выделения гематита в уrolите оксалатового состава. Ув. 50

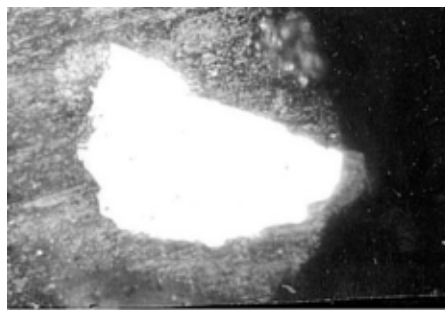


Рис. 2. Одиночный кристалл гематита из периферической зоны конкремента. Ув. 100



Рис. 3. Скопления зерен гематита. Ув. 80



Рис. 4. Линзовидное скопление гематита. Ув. 150

объеме. Сложным является вопрос о последовательности кристаллизации оксидов в процессе формирования уrolита. Не вызывают никаких сомнений только колломорфные скорлуповатые выделения марказита, которые встречаются в основном в конкрементах уратового состава (рис. 5). Эти формы образуются одновременно с коагуляцией основного минерального вещества конкремента. Несмотря на довольно правильные формы кристаллов гематита, все они в той или иной степени несут следы замещения как с поверхности (рис. 6), так и изнутри, подчас образуя футлярообразные формы (рис. 7). Такие структуры свидетельствуют в пользу ранней кристаллизации гематита по сравнению с вмещающим минеральным агрегатом. Иногда встречаются незначительно раздробленные зерна гематита. Такие трещиноватые структуры образуются вследствие замещения гематита более поздними минеральными видами. Однако

иногда наблюдаются зерна гематита ксеноморфные по отношению к вмещающим кристаллам, в частности к кристаллам вейделлита. Кроме того, кристаллы гематита встречаются в трещинах усыхания конкремента. Поэтому вопрос об очередности выделения гематитовой фазы в уrolитах нельзя решить однозначно. Дендритовые структуры выделения гематита, встречающиеся иногда в конкрементах оксалатового состава (рис. 8), могут сочетаться с мirmekитовыми структурами [4]. В некоторых случаях, после травления зерен гематита, становятся отчетливо различимыми реакционно-каемочные микротекстуры замещения.

Резюмируя можно отметить, что смена физико-химических условий в процессе камнеобразования, внутри мочевой системы и после извлечения конкремента из организма, приводит к формированию разнообразных морфо-структурных выделений гематита.

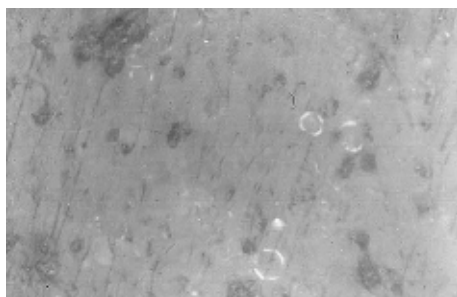


Рис. 5. Скорлуповатые колломорфные выделения марказита. Ув. 180



Рис. 6. Структуры замещения гематита окружающими минералами. Ув. 120

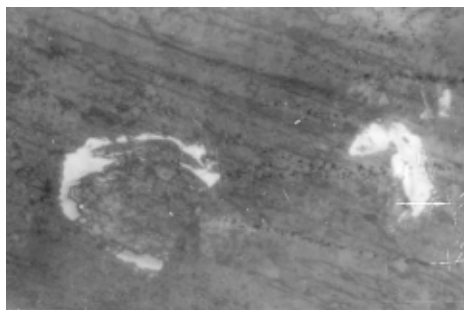


Рис. 7. “Бухтообразное” замещение гематита в конкременте фосфатового состава. Ув. 120

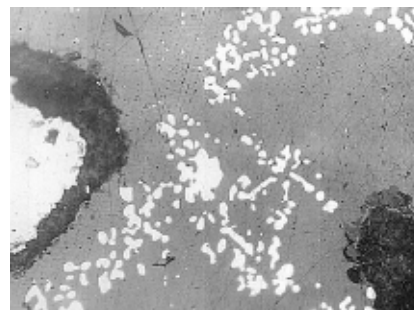


Рис. 8. Дендриты гематита в апатите. Ув. 200

Литература

1. Альберт А. Избирательная токсичность. Т. 2. М.: Медицина, 1989. 428 с.
 2. Лихошвай А. В., Грачев М. А. Сорбция фосфат-аниона осадками оз. Байкал // Химия в интересах устойчивого развития, 2006. Т. 14, № 1. С. 81—88.

3. Jhonson W. C. J. Invest. Derm., 1964. 43. 453.
 4. Ламанова Л. М. Оксиды, гидроксиды и сульфиды железа в мочевых камнях Томской области // 11 Российское совещание по органической минералогии. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 2005. С. 130—131.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ ЧЕЛОВЕКА ПРИ КОКСАРТРОЗЕ

С. А. Лемешева¹, О. А. Голованова¹, Р. В. Гордилов²

¹Омский государственный университет,

²Омская государственная медицинская академия, Омск, Россия

Известные минералы, без сомненья, часть всего того минерального мира, который образуется в организмах...

Кораго А. А.

Биоминералообразование является важнейшим этапом эволюции Земли — биосферы и живых высокоорганизованных организмов. Такая взаимосвязь (коэволюция) обеспечила многообразие существующих жизненных форм и геологической абиотической среды планеты.

Важнейшим источником информации выступают апатиты биогенного и абиогенного происхождения. Апатиты ископаемых организмов характеризуют геохимические особенности месторождений, биогеохимического цикла фосфора в природе. Биоapatиты, являясь главным компонентом кости, раскрывают закономерности возникновения и эволюции минеральной скелетизации живых организмов, механизма генезиса различных костно-суставных патологий. Для чего необходимо изучить жизнь кости: ее моделирование и ремоделирование, участие в поддержании гомеостаза внутренней среды на физиологическом уровне на физиологическом уровне, “ответную реакцию” при метаболических сбоях.

Наши исследования направлены на изучение особенностей костной ткани человека при патологическом ее состоянии — деформирующем коксартрозе — истончение и изъятие гиалинового хряща тазобедрен-

ного сустава с последующим “обнажением” субхондральной кости, которая подвергается вторичным изменениям в виде субхондрального остеосклероза и остеофитов (рис. 1). Такой “безжизненный” сустав заменяют имплантом.

Объектом исследований выступают эпифизы бедренных костей жителей Омского региона, удаленных при тотальном эндопротезировании на III стадии заболевания (возраст 40—70 лет). На этапе пробоподготовки осуществляется визуальная оценка степени пораженности хряща и костной ткани суставной головки, после чего ведется получение горизонтальных или фронтальных срезов, их измельчение и высушивание

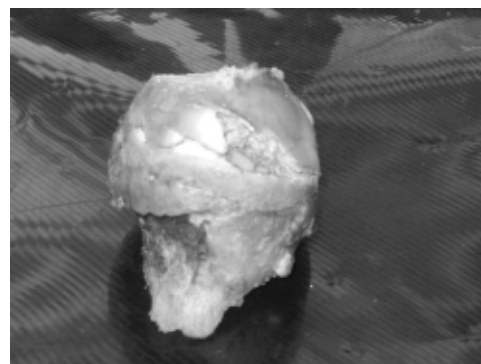


Рис. 1. Истончение и изъятие поверхности гиалинового хряща тазобедренного сустава при коксартрозе (III стадия)

при комнатной температуре, при 100 °С в течение 60 мин. Следует отметить, что для артрозных костей характерна высокая твердость, поэтому для приготовления срезов применялась пила по металлу. Кроме того, ведется электронный каталог, который включает фотоснимки головок бедра с указанием возраста и пола больного, стадии коксартроза и сопутствующих заболеваний.

На третьем этапе ведется определение содержания влаги (ГОСТ 17684-82). При этом получилось, что массовое содержание свободной воды в костной ткани составляет 5—8 %, что согласуется с литературными данными (2).

Для изучения структуры костных образцов нами используется комплекс физико-химических методов.

Согласно данным рентгенофазового анализа (ДРОН-3) кристаллическую структуру костной ткани составляет карбонатгидроксилапатит низкой кристалличности $(Ca_{10-x-y/2}(HPO_4)_x(CO_3)_y(PO_4)_{6-x-y}(OH)_{2-x}) [3]$. При прокаливании при 100 °С кость теряет свободную воду, на рентгенограммах отмечаются четкие рефлексы (рис. 2). Наличие полос поглощения молекулярной воды (3150—3440, 1650) на ИК-спектрах (Фурье-спектрометр "Perkin") свидетельствуют, что при таких условиях, очевидно, удаляется только свободная вода (рис. 3). Помимо воды, низкую стехиометричность костного апатита определяют органические вещества и фосфаты кальция (аморфная фаза). На дифрактограммах отмечается широтная полоса в области от 10.8 до 16.8 Θ . По данным ИК-спектроскопии на наличие PO_4^{3-} и CO_3^{2-} указывают полосы их поглощений, а белковой компоненты — четкие пики C=O и N-H-связей. Кроме того, при сравнении ИК-спектров проб одного образца, предположительно можно утверждать, что стехиометричность гидроксилапатита при коксартрозе понижается. Следует отметить, что соотношение рассматриваемых фаз (степень кристалличности) для разных образцов различно и зависит от многих факторов (стадии заболевания, сопутствующих патологий, возраста пациента, характера его питания и образа жизни и т.д.).

В настоящее время ведутся исследования по изучению изменения стехиометричности кристаллической фазы в патогенезе рассматриваемого заболевания. Для этих целей отработана методика разделения органической и минеральной составляющей.

Таким образом, основу костной ткани при деформирующем коксартрозе составляет нестехиометричный плохоокристаллизованный карбонатапатит. Дальнейшие исследования структурных и композиционных особенностей костного минерала и его органической

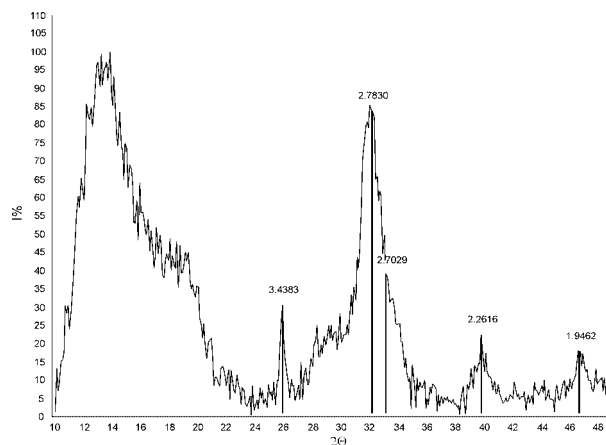


Рис. 2. Дифрактограмма образца костной ткани, прокаленного в течение 60 минут при 100 °С

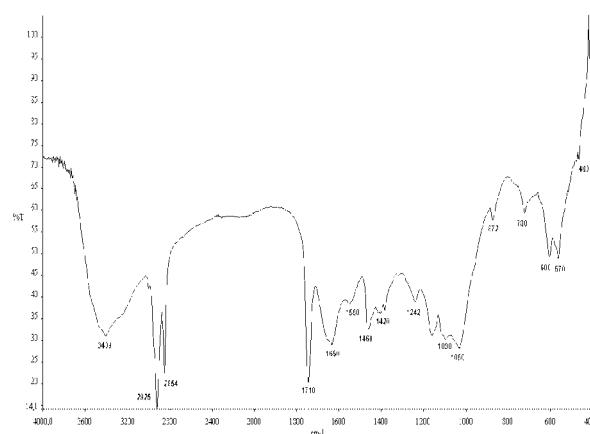


Рис. 3. ИК-спектр костной ткани при коксартрозе на III стадии заболевания

компоненты важны для диагностики и профилактики заболеваний костной и других тканей организма человека, при разработке синтетических апатитов (керамики, цементов, нанокompозитов) и понимания закономерностей взаимодействия минерального и биологического в процессе эволюции биосферы и ее современном этапе (ноосферы).

Литература

1. Эпифанов И. А. Артроз суставов кисти и стопы. М.: Медпресс-информ, 2005. 128 с.
2. Некачалов В. В. Патология костей и суставов. Руководство. СПб.: Сотис. 288 с.
3. Suchanek W., Yoshimura M. J. Mater/ Res., 1998. 13. 94—117.
4. Русаков А. В. Патологическая анатомия болезней костной системы М.: Медгиз, 1959.

СТРОНЦИЙ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА

Е. В. Полякова

Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, Россия

В настоящее время накоплен обширный материал о миграции химических элементов по различным биологическим цепочкам, об уровнях всасывания, распределения, кинетике накопления и выведения их из организма человека.

Стронций является биологически активным элементом. Попадая в организм человека, он включается в обмен веществ, изоморфно замещая кальций в гидроксил-апатитовой молекуле костной ткани. В конечном итоге это приводит к изменению структурной организации костной системы.

В костях человека примерно 70 % приходится на гидроксил-апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Это в среднем составляет 6 кг веса. Особенностью кристаллической структуры апатита является положение кальция в двух структурных позициях, обуславливающих возможность его замещения примерно 20 элементами: Sr, U, Th, Ba, Na, Mn и др. Но в первую очередь стронцием, в силу его изоморфизма с кальцием. Именно эти замещения традиционно исследуются медиками и биологами при возникновении многих заболеваний костно-суставной системы (артрозы, артриты, остеопорозы, остеохондрартрозы и пр.).

М. В. Барвиш и А. А. Шварц [1] предложили ввести термин “биологически значимая концентрация” (БЗК) для того, чтобы определить содержание, начиная с которого элементы, входящие в состав воды, необходимо учитывать при ее характеристике. БЗК — это концентрация, при которой поступление элемента в организм с водой может сказываться на общем микроэлементном балансе человека. В основу одного из возможных подходов к определению БЗК авторы предлагают положить результаты статистических исследований среднесуточного потребления человеком различных элементов с пищей, водой и воздухом. За нижний предел биологически значимой концентрации (НПБЗК) авторами принимается величина, при которой поступление элемента в организм с питьевой водой составляет 5 % от общего среднестатистического поступления. Ежедневное потребление питьевой воды принято равным 2 л.

Поскольку содержание стронция в суточном рационе населения предполагается незначительным, возможность повышенного поступления этого элемента в организм людей практически определяется его концентрацией в питьевой воде. Следует отметить, что НПБЗК по стронцию для питьевой воды составляет 0,05 мг/л. При среднесуточном его потреблении свыше 2 мг у человека повышается риск развития заболеваний костно-суставной системы.

Наиболее известным эндемичным заболеванием костной системы, связанным с дисбалансом поступа-

ющих в организм человека элементов является так называемая Уровская болезнь, или болезнь Кашина-Бека. Отмечена свыше 150 лет назад, в 1849 г. по реке Уров, но наиболее подробно описана Н. И. Кашиным (1895) и в особенности Е. В. Бекком (1906), который назвал ее “эндемическим деформирующим остеоартритом”. Распространена, в основном, среди населения Восточной Сибири (Читинской и Амурской областей), в северных районах Кореи, Китая, Северном Вьетнаме. Сходные болезни известны на Ближнем Востоке и в Швеции.

Основными симптомами болезни являются поражения костно-суставной системы, выражающиеся в утолщении суставов кистей, короткопалости, ограничении движений суставов, атрофии мышц, искривлении позвоночника и утолщении его позвонков, низкорослости.

В настоящее время признанной является биогеохимическая теория происхождения Уровской эндемии. Согласно этой теории, причиной возникновения болезни является дисбаланс экзогенно поступающих в организм макро- и микроэлементов. А. П. Виноградов [2] высказал гипотезу, объясняющую болезнь недостатком кальция при некотором избытке стронция в компонентах ландшафта. В. В. Ковальский, разделяя эту гипотезу, выразил мнение, что причиной заболевания может быть не только избыток или недостаток определенных химических элементов в цепи, но и их дисбаланс. Этот вывод отражает использование в качестве гидрогеохимической предпосылки эндемии кальций-стронциевого отношения, значение которого меньше 100 рассматривается как признак неблагоприятия территории в отношении Уровской болезни.

На территории Архангельской области установлены повышенные содержания стронция в подземных водах, т.е. теоретически имеются предпосылки для развития заболеваний костно-суставной системы, схожих с Уровской эндемией. Высока вероятность проявления подобных заболеваний в районах, находящихся на площадях развития казанских карбонатных отложений верхней перми, обогащенных целестином (SrSO_4). В эту зону попадает Мезенский район области, в частности г. Мезень и пос. Каменка. В большинстве проб воды отмечаются высокие содержания стронция (до 50 мг/л). Ca/Sr отношение практически во всех пробах меньше 100, в среднем составляет 9,5.

Повышенной вероятностью проявления заболеваний костно-суставной системы характеризуется территория развития гипсоносных отложений сакмарского яруса нижней перми и уфимского яруса верхней перми. Содержания стронция в подземных водах этих отложений не превышают 7 мг/л, но значения Ca/Sr

отношения практически во всех пробах меньше 100, в среднем составляют 80 и 60 соответственно.

Подземные воды не вызывающие опасности при их потреблении в отношении стронция развиваются на отложениях карбона и ассельского яруса нижней перми, а также вендских отложениях. Его концентрации в этих водах минимальны и не превышают 2 мг/л. Значения Ca/Sr отношения почти во всех пробах больше 100, причем в десятки раз.

Таким образом, для Архангельской области проблема водоснабжения достаточно актуальна. Пресные подземные воды, удовлетворяющие по другим показателям СанПиНа [3], являются некондиционными в отношении стронция. С целью повышения здоровья населения появляется необходимость нахождения участков с минимальными содержаниями стронция в во-

дах или же — способов очистки подземных вод от этого компонента.

Литература

1. Барвиш М. В., Шварц А. А. Новый подход к оценке микрокомпонентного состава подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. М.: РАН, 2000. № 5. С. 467—473.
2. Виноградов А. П. Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции // Геохимия, 1963. Вып. 3. С. 945—959.
3. СанПиН 2.1.4.1071-01 “Вода питьевая. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества”. М.: Госкомсанэпиднадзор РФ, 2001. 110 с.

РЕЗОРБЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЗУБНЫХ КАМНЕЙ

С. С. Потапов

Институт минералогии УрО РАН, Миасс, Россия

Зубные камни, или дентолиты — патогенные минерально-органические новообразования, представляющие собой каменные затвердевания на зубах, довольно хорошо изучены для людей [2—4, 9]. Они образуются при минерализации зубного налета на поверхности эмали и цемента зубов, причем отмечается, что минеральный состав дентолитов достаточно богат, особенно в сравнении с минеральным составом эмали и дентина зубов, и в минеральном составе зубных камней человека установлены: брушит — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, октакальциевый фосфат — $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, гидроксилатапит — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, карбонатапатит — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3$, фторапатит — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, витлокит — $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{H}(\text{PO}_4)_7$, монетит — CaHPO_4 , струвит — $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ньюберийт — $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кальцит — CaCO_3 , уэвеллит — $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, уэдделлит — $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4]. “Изучение динамики изменения минерального состава дентолитов показывает [Schroeder Н. Е. et al., 1969], что на первых стадиях формирования камня образуется почти исключительно один брушит, являющийся основным компонентом слабо минерализованного белого или желтого мягкого зубного камня” (цитирование по [4]).

На основании исследования зубного камня собаки нами предлагается резорбционная теория камнеобразования. У собаки породы такса гладкошерстная по кличке Гаврош, родившейся 26 ноября 1992 г., по медицинским показаниям вследствие сильного пародонтоза в 2004 г. на 12-м году жизни были удалены все зубы. На зубах отмечена плотная корка зубного камня (рис. 1), довольно легко отделяющаяся от поверхности зуба. Толщина корки зубного камня до 1—1.5 мм, а в местах перегиба достигает 3 мм. Если допустить, что корка зубного камня образовалась за 10 лет (с 2-лет-

него возраста собаки до 12 лет), то скорость её роста составляла 0.1—0.15 мм/год, что сопоставимо со скоростью радиального роста техногенных сталактитов [1] и натечных минеральных образований в спелеологических объектах — Сокских штольнях [9]. Корка с четко выраженной слоистостью; визуально прослеживается не менее 20 слоев. Цвет корки с поверхности белый, серый, коричневато-желтый, а местами даже желто-зеленый; на поперечном сколе корка преимущественно белая с тонким серым наружным слоем. Прилегающая к зубу поверхность корки глянцевая, блестящая, но местами кавернозная, иногда с четко выраженными полусферическими слоями роста.

Как известно, различают два типа зубного камня в соответствии с расположением по отношению к краю десны — наддесневой и поддесневой. При этом отме-

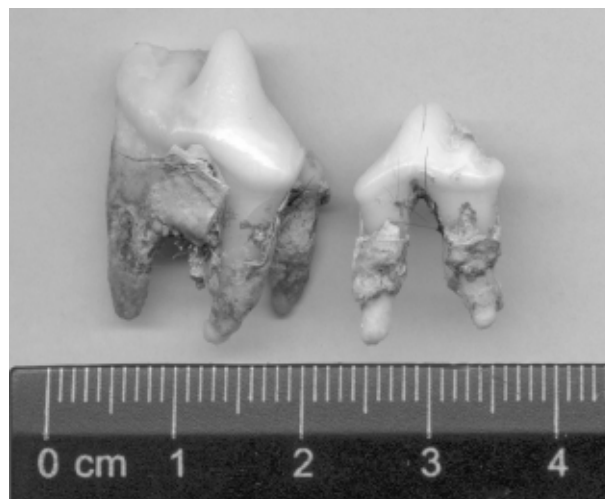


Рис. 1. Зубы собаки с отложениями зубного камня

чают и смешанные зубные камни, состоящие частично из наддесневых, а частично из поддесневых камней. Что касается зубного камня собаки, то он преимущественно поддесневой, причем поддесневой камень облекает корень зуба со всех сторон. Наддесневой же камень более тонкий, серого цвета, пористый и расположен только с задней (обращенной внутрь пасти собаки) стороны коронки зуба. Для корки, находящейся на корневой части зуба, отмечены скопления мелких рыхлых агрегатов белого цвета. В корке отмечаются пустоты, каверны, видимо, образовавшиеся за счет растворения и вторичного роста камня. Внешняя поверхность зубного камня бугристая; в некоторых местах на ней отмечаются скопления сферических и полусферических минеральных образований. Наиболее распространенным минералом зубных камней является в общем случае апатит. На рис. 2 приведены эталонные дифрактограммы апатитового зубного камня человека в сравнении с рентгенограммами эмали и дентина зуба [10]. Минеральная составляющая зубного камня собаки состоит также из апатита с примесью кальцита, и рентгенограмма его (рис. 3) близка дифрактограмме дентолита человека, представленного на

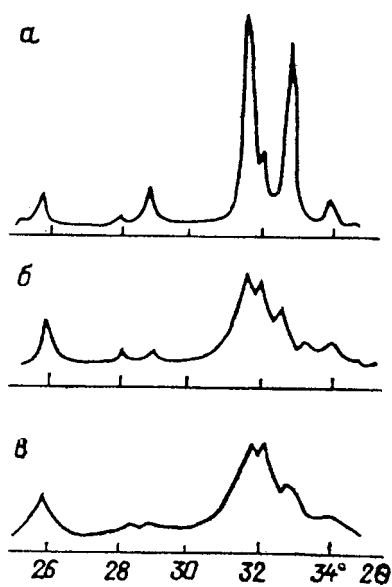


Рис. 2. Эталонные дифрактограммы эмали зуба (а), зубного камня (б) и дентина (в) человека

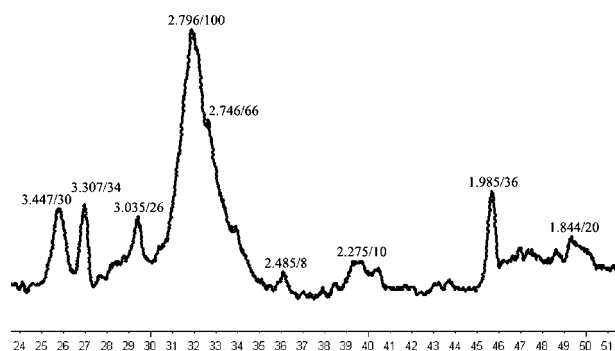


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы (дифрактометр ДРОН-2.0, CuKα-излучение, оператор П. В. Хворов, ИМин УрО РАН) зубного камня собаки. В числителе — межплоскостное расстояние, в знаменателе — интенсивность

предыдущем рисунке. Анатомии зубов и зубных камней собаки изучена нами ранее в прозрачных шлифах на продольных и поперечных спилах премоляра, моляра и клыка [7].

Относительно механизмов образования зубных камней существуют две основные точки зрения [4]. Согласно одной (“слюнная теория”) образованию зубного камня предшествуют изменения состава слюнной жидкости, и образование камней рассматривается как отложение минерального и органического вещества из слюны в результате испарения из неё угольной кислоты при контакте с воздухом. Другая точка зрения (“бактериальная теория”) связывает формирование дентолитов с деятельностью бактерий, которые или внутрибактериально, или путем образования микроскопических кристаллов откладывают минеральную фазу камней.

Существует, как мы её назовем, “комбинированная теория”, предложенная Т. Л. Пилатом и Ю. Б. Фатаховым [5, 6], заключающаяся в том, что вначале на поверхности зубов начинается образование зубной бляшки, которое проходит в четыре этапа. Сначала на кутикуле эмали возникает аморфный, не содержащий бактерий слой, затем происходит осаждение бактерий, находящихся в виде небольших колоний в дефектах эмали, их размножение и отложение фосфата кальция в образовавшуюся матрицу. В нижних слоях зубной бляшки находятся центры минерализации. Они располагаются обычно в области наибольшего скопления налета и очень редко на эмали зуба. В свежем зубном налете кристаллов апатита нет. Суммируя этот механизм образования зубного камня, О. А. Голованова [2] заключает, что, тем не менее, процесс минерализации зубного налета изучен недостаточно, и в последние годы возник ряд теорий, объясняющих образование зубного камня, однако ни одна из них не является исчерпывающей.

Не претендуя на исчерпывающую полноту и признавая возможное многообразие механизмов и причин, способствующих образованию зубных камней, на основании изучения дентолитов собаки, предложим “резорбционную теорию” их образования. В своих рассуждениях будем исходить из того факта, что образование зубных камней происходило на фоне пародонтоза — альвеолярной пиорей. В основе этого заболевания лежат нейродистрофические процессы, которые приводят к деструктивным изменениям в связочном аппарате зуба, альвеоле и цементе корня. При этом процесс сопровождается реактивным воспалением дёсен — гингивитом, — с возникновением зубодесневых карманов, гноетечением, расшатыванием зубов, атрофией альвеолярного отростка вследствие резорбции кости. Костная ткань состоит из органического матрикса, минерального компонента — гидроксилатапата $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ и клеток. Резорбция кости осуществляется посредством H^+ -ионов и протеолитических ферментов (катепсина, коллагеназы), растворяющих матрикс кости. Активная костная резорбция приводит к повышенному содержанию кальция во внеклеточной жидкости и, как следствие, — к отложению минеральных солей. Иными словами, происходит “растворение” альвеолярной кости и

переотложение растворенных компонентов, главным образом, — на корневой части зубов в увеличенных (вследствие расшатывания зубов) десневых карманах. Десневые карманы, таким образом, являлись своего рода “кристаллизаторами” зубных камней, а зубные корни — благоприятными “заправками” (в силу близости минерального состава) для кристаллизации дентолитов. И это действительно происходило так, поскольку в зубных камнях, выросших на зубы в поддесневой части, т. е. в десневых карманах, зацементирована собачья шерсть. Описанные процессы, сопровождающие пародонтоз, безусловно, изменили и состав собачьей слюны, поэтому зубные камни образовались и на коронке зубов, но не столь обильно.

Литература

1. *Войтеховский Ю. Л., Красоткин И. С., Лесков А. Л.* Сталактиты в заброшенных обогатительных фабриках ОАО “Апатит” // *Минералогия техногенеза-2005*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. С. 23—31.
2. *Голованова О. А., Воронкова Л. В., Казанцева Р. В. и др.* Изучение процессов образования зубных камней // *Минералогия техногенеза-2005*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. С. 153—155.
3. *Грохальский А. П., Файзуллаев Т. Н.* Зубные отложения при болезнях пародонта. Ташкент: Медицина УзССР, 1982. 72 с.
4. *Кораго А. А.* Введение в биоминералогию. СПб: Недра, 1992. 280 с.
5. *Пилат Т. Л.* Зубной камень и его влияние на ткани пародонта // *Стоматология*, 1984. № 3. С. 88—90.
6. *Пилат Т. Л., Фатахов Ю. Б.* Кинетика формирования минерализованных зубных отложений // *Стоматология*, 1988. № 3. С. 11—13.
7. *Потапов С. С., Каздым А. А., Потапов Д. С.* Зубные камни собаки // *Минералогия техногенеза-2006*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. С. 152—159.
8. *Росеева Е. В., Голованова О. А., Франк-Каменецкая О. А.* Термодинамическое моделирование образования основных минеральных фаз зубных камней // *Минералогия техногенеза-2006*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. С. 160—174.
9. *Червяцова О. Я.* Водно-хемогенные отложения искусственных пещер Сокские штольни (Самарская область) // *Минералогия техногенеза-2006*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. С. 321—323.
10. *Alex S., Tompa W., Watabe N.* Calcified arteries in gastropod // *Calcified Tissue Res.*, 1976. V. 22. № 2. P. 159—172.

ВЛИЯНИЕ АНТРОПОГЕННОГО ЗАСОЛЕНИЯ НА МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЧВ

Ю. С. Симакова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

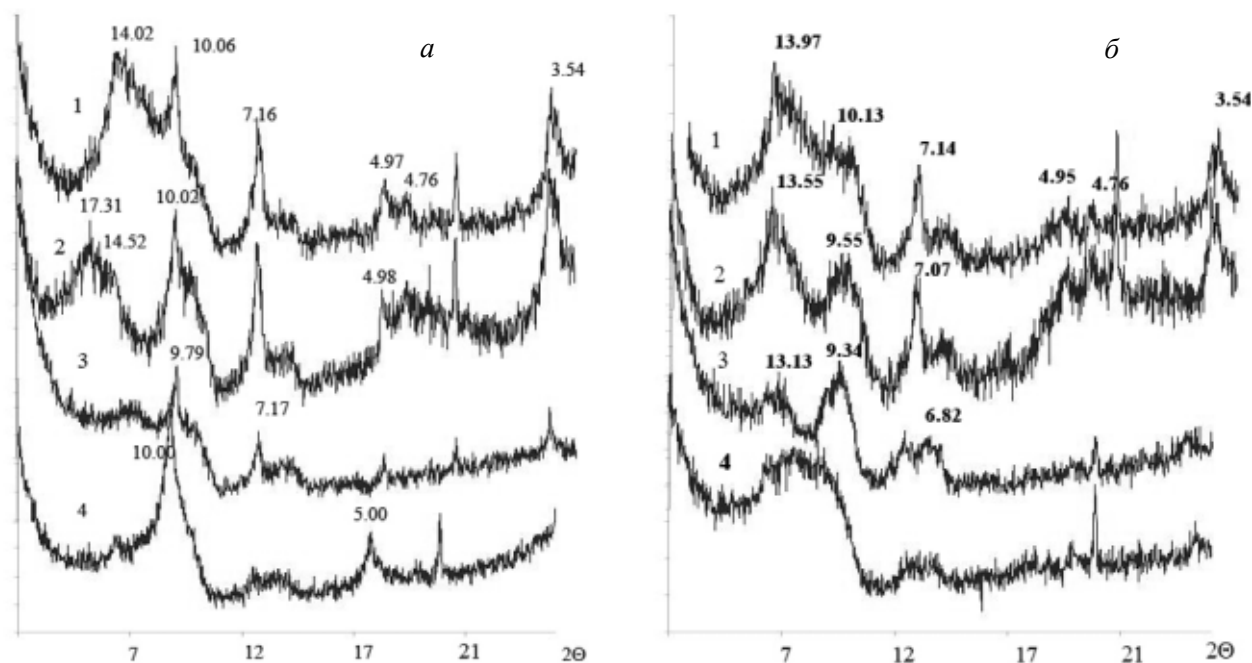
В связи с многовековой добычей естественных рассолов и разработкой Сереговского месторождения каменной соли, почвы на территории села и прилегающих сельхозугодиях подверглись интенсивному антропогенному воздействию. В результате произошли преобразования физико-химических и геохимических характеристик почв. Почвенный и растительный покров площадей, прилегающих к солезаводу, эксплуатационным скважинам, рассолопроводу, оказался в той или иной мере подвержен влиянию техногенного засоления.

Для выявления и оценки степени воздействия сброса сильноминерализованных вод (рассолов) на почвенный и растительный покров были проведены детальные исследования на участке, прилегающем к скважине 2-ПС [1]. На этом участке были изучены почвенные разрезы: условно “чистые” (незагрязненные, фоновые) — Р-4, Р-6, Р-7 и ПР-1, а также — техногенно-преобразованные (засоленные) участки — Р-5, Р-8, Р-9. Образцы отбирались в интервале глубин 0—103 см. Ориентированные препараты глинистой фракции образцов исследовались методом рентгеновской дифрактометрии в интервалах углов 2—36 и 54—68° 2 θ .

Для почвы фоновой участка характерно преобладание неупорядоченных смешанослойных фаз, образовавшихся при деградации иллитов, смектита и хло-

рита. Глинистые минералы в значительной степени изменены, что весьма характерно для почв. Диффузная форма дифракционных рефлексов смектита, хлорита и иллитов свидетельствует об их измененности и структурной разупорядоченности. Следует отметить, что степень измененности уменьшается от верхних частей разреза к нижним. Количественно преобладают смектит и каолинит. Судя по тому, что смешанослойные минералы не образуют отдельные нецелочисленные рефлексы (скорее, сплошные дифракционные полосы), они представляют собой неупорядоченные образования с различными межплоскостными расстояниями. Наиболее устойчивым из всех глинистых минералов в приповерхностных условиях является каолинит (возможно, аутигенный), его рефлексы наиболее интенсивны и отчетливы. Присутствие в интервале углов 54—68° 2 θ более интенсивного рефлекса 1.540 Е и слабого — 1.507 Е указывает на то, что в данных образцах триоктаэдрические слоистые силикаты значительно преобладают над диоктаэдрическими (рисунок, а).

Минералогический состав глинистой фракции почвы засоленного участка, в отличие от фоновой площадки, характеризуется деградацией слоистых силикатов в смешанослойные неупорядоченные фазы. Преобладающим 14-Е-вым минералом становится хлорит,



Дифрактограммы глинистой фракции почв: а — разреза Р-6 (фоновый), б — разреза Р-8 (засоленного). Образцы: 1 — воздушно-сухой, 2 — насыщенный глицерином, 3 — обработанный 1N HCl при 100 °С, 4 — прогретый при 550 °С

также измененный. В засоленных почвах также присутствуют как ди-, так и триоктаэдрические глинистые минералы, но интенсивность рефлекса 1.507 Е диоктаэдрической фазы пропорционально больше, чем в фоновых образцах, что указывает на появление в засоленном профиле диоктаэдрического почвенного хлорита (рисунок, б).

Проведенные исследования продемонстрировали существенные различия между минералогией глинистой фракции засоленного и незасоленного разрезов. Оказалось, что межслоевые октаэдрические сетки хлорита более стабильны в условиях поверхностного засоления, чем обменные катионы в структуре смекти-

та. Полученные результаты позволяют предположить, что хлорит в засоленных почвенных профилях образовался диагенетически путем многократного насыщения рассолом исходных слоистых силикатов.

Работа выполнена при поддержке гранта НШ-5191-2006.5.

Литература

1. Митюшева Т. П., Латицкая В. Ф., Лантвева Е. М. и др. Экогеологическая обстановка в районе Сереговского месторождения каменной соли и минеральных вод. Программы фундаментальных исследований РАН. Отчетная серия, № 8 (40) Сыктывкар: Геопринт, 2006. 48 с.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ЗУБНЫХ КАМНЕЙ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТА

А. П. Солоненко, Л. В. Бельская, О. А. Голованова
Омский государственный университет, Омск, Россия

Основным неорганическим компонентом костей, зубов, а также возникающих при нарушениях функционирования органов патогенных биоминералообразований, к числу которых относятся зубные камни (ЗК), является гидроксилатапит $[Ca_5(PO_4)OH]$. В соответствии с проведенными ранее исследованиями (Бельская Л. В., 2006), ЗК встречаются у 75—80 % людей и являются угрозой здоровью, особенно в тех случаях, когда их образование сопутствует патологиям в организме человека. Опираясь на данные Казанцевой Р. В. (2006), следует отметить, что заболевания сердечно-сосудистой, кроветворной, вегетативно-нервной, эндокринной систем, а также патологии обмена веществ приводят к изменению структурных свойств слюны и влияют на состояние слизистых оболочек полости рта. Можно предположить, что именно наличие одного из перечисленных заболеваний является причиной возникновения ЗК.

Для установления влияния сопутствующих заболеваний на процесс формирования ЗК был проведен анализ слюны больных сахарным диабетом (СД), гипертонической болезнью (ГБ), хроническим пиелонефритом (ХП), а также двух групп сравнения (лиц без изучаемой соматической патологии с наличием зубного камня — НЗК и без зубных отложений — ОЗК).

Согласно экспериментальным данным ротовая жидкость лиц с ГБ, СД, ХП имеет слабощелочную реакцию среды, средние значения рН изменяются в пределах от $6,9 \pm 0,2$ (ОЗК) до $7,8 \pm 0,2$ (ХП). Различия величины этого показателя для СД и ХП статистически значимы. Концентрация фосфора в слюне значительно превышает аналогичные значения ОЗК лишь у больных СД. Среди лиц с соматической патологией наименьшие значения концентрации общего кальция наблюдались у ХП (существенное отличие от значений для группы НЗК), а наибольшие — СД. Концентрация

калия в слюне во всех группах значительно превышает показатели лиц с ОЗК. Значимое отличие содержания натрия в ротовой жидкости отмечено только у ГБ. Сравнительная оценка содержания белка показывает, что для всех групп отсутствуют статистически значимые различия. Следовательно, наиболее неблагоприятные изменения состава и свойств ротовой жидкости происходят у больных СД. Менее неблагоприятной является ситуация в полости рта ГБ и ХП.

На основе полученных данных о свойствах ротовой жидкости и ее составе (таблица) было проведено моделирование процесса камнеобразования и изучение воздействия белка и глюкозы на структуру и природу осадка. Для этого в двух сериях водных растворов были созданы указанные для группы лиц с ОЗК (таблица) концентрации основных элементов (К, Na, Са, Р и др.). Значение ионной силы растворов выдержали равным ионной силе слюны ($I = 0,05$), значение рН (6,93) поддерживалось на заданном уровне при помощи растворов HCl и /или NaOH. К первой серии модельных растворов добавили глюкозу до значений концентрации, отвечающих нормальному ее содержанию в слюне, а также превышенных относительно нормального в 10 и 100 раз, во вторую серию растворов внесли белок в физиологической концентрации ($C = 1$ г/л). По истечении 1 и 3 месяцев провели исследование состава полученных твердой и жидкой фаз с помощью химических методов анализа и РФА.

Для сравнения было проведено моделирование состава слюны лиц с ОЗК без органических добавок (рН = 6,93, время выдерживания — 3 месяца). При этом фазовый состав осадка отвечает гидроксилатапиту (ГА) высокой степени кристалличности (рис. 1).

Во всех остальных случаях РФА полученного осадка показал, что твердая фаза представляет собой ГА, степень кристалличности которого различна в зави-

Характеристики некоторых параметров ротовой жидкости у лиц с ОЗК, НЗК, ГБ, СД, ХП

Изучаемые показатели	Значения изучаемых показателей				
	ОЗК	НЗК	ГБ	СД	ХП
рН	$6,9 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,3$	$7,03 \pm 0,3$	$7,26 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,2$
Вязкость, спз.	$0,814 \pm 0,09$	$0,867 \pm 0,09$	$0,909 \pm 0,13$	$1,06 \pm 0,29$	$1,185 \pm 0,08$
Поверхностное натяжение, мН/м	$64,55 \pm 2,3$	$62,68 \pm 5,4$	$60,32 \pm 7,1$	$62,58 \pm 3$	$60,98 \pm 4,2$
Общий кальций, г/л	$0,045 \pm 0,01$	$0,078 \pm 0,02$	$0,054 \pm 0,03$	$0,079 \pm 0,03$	$0,045 \pm 0,02$
Фосфор, г/л	$0,198 \pm 0,05$	$0,167 \pm 0,06$	$0,201 \pm 0,04$	$0,257 \pm 0,09$	$0,179 \pm 0,03$
Натрий, г/л	$0,302 \pm 0,1$	$0,230 \pm 0,08$	$0,463 \pm 0,28$	$0,135 \pm 0,03$	$0,071 \pm 0,01$
Калий, г/л	$0,752 \pm 0,3$	$0,671 \pm 0,11$	$1,201 \pm 0,4$	$1,38 \pm 0,3$	$1,401 \pm 0,3$
Суммарный белок, г/л	$0,95 \pm 0,2$	$1,194 \pm 0,9$	$1,223 \pm 0,7$	$0,77 \pm 0,7$	$0,535 \pm 0,2$

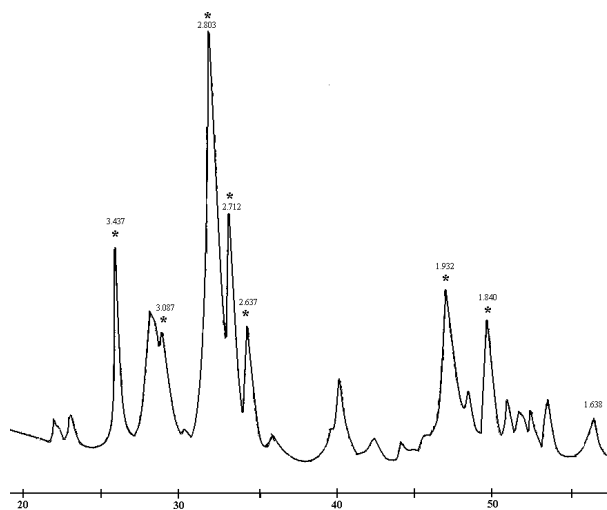


Рис. 1. Дифрактограмма осадка, полученного из модельного раствора слюны лиц с ОЗК (рН=6.93, время созревания — 3 месяца)

симости от природы добавок, находящихся в растворе (рис. 2). Присутствие в растворе глюкозы способствует формированию хорошо окристаллизованного осадка в достаточно короткие сроки (время созревания осадка — 1 месяц).

Отмечено также увеличение количества осадка при повышении содержания глюкозы в фазе. Сравнение массы твердых фаз, полученных из растворов с нормальной концентрацией глюкозы и концентрацией, превышенной относительно нормы в 100 раз, показывает рост массы в 2 раза, причем изменяется в большую сторону, как общая масса осадка, так и доля ГА в нем. По нашему мнению, присутствие глюкозы в растворе способствует образованию ГА и может служить одним из ключевых факторов формирования ЗК у больных СД.

Согласно литературным данным, слюна представляет собой структурированную биологическую жидкость, состоящую из мицелл (Леонтьев В. К., 1991). Ядра этих коллоидных образований состоят из молекул фосфата кальция, окруженных водно-белковой оболочкой. Можно предположить, что наличие в среде белка стабилизирует коллоидные частицы за счет сил адсорбционного взаимодействия, тем самым, препятствуя коагуляции и формированию агрегатов, которые могут являться центрами кристаллизации при образовании ЗК. Как следствие наблюдается ухудшение кристаллической структуры осадка, а также замедление образования твердой фазы в присутствии белка в растворе. Это подтверждают данные РФА (рис. 3).

На представленной диаграмме пики ГА (помечены звездочкой) пологие, сглаженные, перекрываются с сигналами других соединений, одними из которых

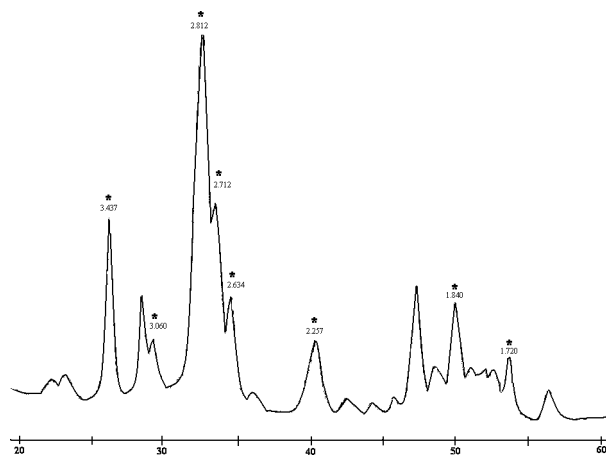


Рис. 2. Дифрактограмма осадка, выделенного из модельного раствора слюны лиц с ОЗК (рН=6.93, нормальная концентрация глюкозы, время созревания — 1 месяц)

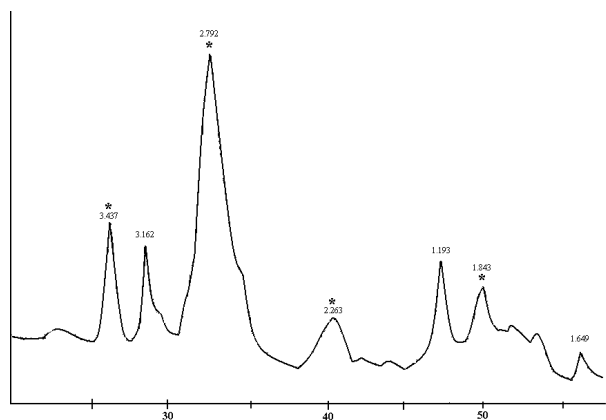


Рис. 3. Дифрактограмма осадка, выделенного из модельного раствора слюны лиц с ОЗК (рН=6.93, физиологическое значение концентрации белка, время созревания — 3 месяца)

могут быть комплексы кальция с белком. Образование такого рода соединений объясняет уменьшение массы осадка при выделении его из раствора, содержащего белок. Все это в целом снижает скорость роста кристаллов ГА.

Таким образом, в результате проведенной работы было установлено, что присутствие исследуемых органических веществ (белок, глюкоза) в ротовой жидкости оказывает влияние на структуру и состав ГА, а также сроки его образования. Кристаллизация с белком протекает медленнее и окристаллизованность осадка хуже, чем в случае с глюкозой. Следовательно, можно говорить об ингибирующем действии белка и промотирующей роли глюкозы в процессе формирования минерального компонента ЗК.

БИОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И БИОМАТЕРИАЛЫ

MICROBIAL ANALYSIS OF THE THERMO-HYDRO-MECHANICAL EXPERIMENTS AT KAMAISHI MINE, NORTHEAST JAPAN

Kazuhiro Aoki ¹, Yutaka Sugita ², Masakazu Chijimatsu ³, Kazue Tazaki ⁴

¹ Radioactive Waste Management Funding and Research Center (RWMC),

² Nuclear Waste Management Organization of Japan (NUMO),

³ Hazama Corporation,

⁴ Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Kanazawa University, Kakuma, Japan

Key words: microbial analysis, thermo-hydro-mechanical experiment, heterotrophic aerobic bacteria, low water content, bentonite, buffer material, Kamaishi mine

The coupled thermo-hydro-mechanical (T-H-M) experiments named “engineered barrier experiments” were carried out at Kamaishi Mine, Iwate, Japan, to examine the in situ performance of buffer material and to establish conceptual models of the coupled T-H-M processes. At the end of the heating and cooling phases, bentonite samples were taken for microbial analysis to determine if the naturally present microbial population in the buffer material survived the conditions (i.e. compaction, heat and desiccation) in such a simulated vault environment. Heterotrophic aerobic bacteria were enumerated by pour plate method using R2A media. Results show existence of heterotrophs, but their disappearance in bentonite samples with low water content (<12%). These results suggest that microbial activity will be severely limited near waste containers in a vault for some time after disposal, due to desiccation as a result of the heat output of the waste containers. Such knowledge will be useful in assessing the potential effects of microbial activity on the concept for deep geological disposal of high level radioactive waste.

1. Introduction

An important part of the near field performance assessment of nuclear waste disposal is to evaluate the coupled thermo-hydro-mechanical (T-H-M) phenomena such as thermal effects on groundwater flow through rock matrix and water seepage into the buffer material, and generation of the swelling pressure of the buffer material and thermal stresses potentially affecting the change in the porosity and fracture aperture of the rock. In order to observe near field coupled T-H-M phenomena in-situ, many experiments have been carried out in the world [1—7]. However, microbial study has been performed only in URL (Canada) [8].

The objective of this study is to assess the survival of the naturally present microbial population in bentonite that has been subjected to compaction upon emplacement and to the subsequent heat and drying cycle during the T-H-M experiments. Bacterial activity in bentonite buffer materials adjacent to the containers could potentially affect microbially-influenced corrosion (MIC) and radionuclide migration, but is expected to be limited because of the high temperatures, desiccation and radiation fields associated with the waste containers.

2. Materials and Method

2.1 Location of the experiment

The Kamaishi Mine is located approximately 600 km north of Tokyo, Japan, as shown in Figure 1. The geology in the studied area consists of Paleozoic sedimentary rocks, Cretaceous sedimentary rocks and two igneous complexes, namely the Kurihashi and the Ganidake granodiorite. The facilities of T-H-M experiments were located at a drift 550 m above sea level in the Cretaceous Kurihashi granodiorite [9]. The overburden thickness at this location in the mine is about 260 m. A test pit, 1.7 m in diameter and 5.0 m in depth, was excavated in a drift 550 m [10].

2.2 Buffer material

In this experiment, granulated bentonite, OT-9607, was used as buffer material [11]. Its mineral composition is

almost the same as that of Kunigel V1. The bentonite was compacted directly with the tamper. Spreading depth of each layer was 10 cm and initial water content of bentonite was 15 %, both determined by the results of a laboratory compaction test and a mock-up test. The mean value of the water content is 14.99 % and the standard deviation is 0.911. The mean value of dry density is 1.653 g/cm³ and the standard deviation is 0.0408. A heater and various sensors were installed in the buffer [11].

2.3 Sampling of the buffer material

After the emplacement of bentonite and heater, T-H-M test was started. At the end of the heating phase, bentonite sampling was carried out along sampling line 1 which is adjacent to the monitoring line O-BBC shown in Figure 2. Similarly, at the end of the cooling test, bentonite sampling was carried out along sampling line 2 adjacent to the monitoring line O-CD. Using those samples of the buffer material, the water content and dry density of buffer were measured. Along the both monitoring lines O-BBC and O-CD, sensors to monitor the temperature, water content, pore pressure, total pressure, strain and heat flux have been

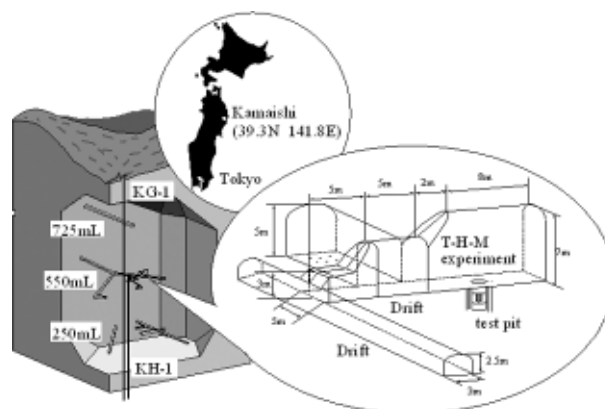


Fig. 1. Location of the coupled thermo-hydro-mechanical (T-H-M) experiments

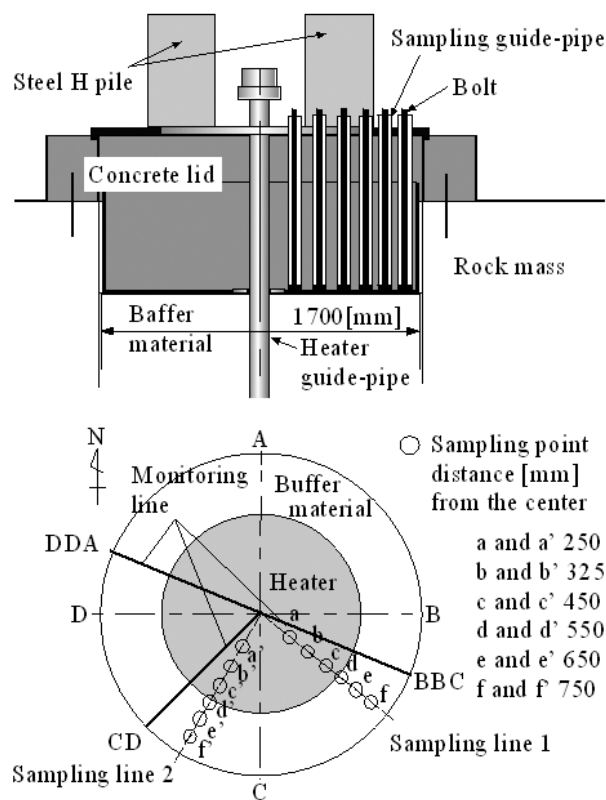


Fig. 2. Locations of the sampling boreholes (upper: cross section, lower: plan view)

installed in the bentonite buffer at 50, 125, 200, 300, 400, 500 cm depth from the top of the test pit.

Each sample was 30 cm in length and divided into three pieces. The middle section was used for microbial analyses and the upper and lower pieces were examined for water content. Sampling for boreholes [a], [b] and [c] was taken from the three levels (depths) of 70 to 100 cm, 120 to 150 cm, and 170 to 200 cm from the top of the test pit. In sampling boreholes [d], [e] and [f], six additional levels were examined in addition to the above three levels, namely, 220 to 250 cm, 270 to 300 cm, 320 to 350 cm, 370 to 400 cm, 420 to 450 cm, and 470 to 500 cm. Samples for microbial analysis were obtained from boreholes [d] and [f] at the heating phase, then from boreholes [d'] and [f'] at the cooling phase.

2.4 Microbial analysis

2.4.1 Total cell counting method

Acridine orange stained direct count was used to determine the total number of bacteria with an epifluorescence microscope. Detailed protocols have been published in analytical procedure 3 of [8].

2.4.2 Viable cell counting

Viable heterotrophs were determined by counting colonies on R2A media incubated aerobically at 20 °C and 50 °C for 5 days. Subsamples of above initial suspension were diluted to 10^{-1} , 10^{-2} and 10^{-3} by Phosphate Buffer Solution (PBS) in order to enumerate heterotrophic aerobic bacteria by pour plate method. R2A described in [12] was chosen as a culture medium for heterotrophs because the highest viable counts were obtained out of three growth media used for the microbial analysis at the AECL's Underground Research Laboratory in Canada [8].

3. Results

3.1 Microbial analysis

3.1.1 Total number of bacteria

The total number of bacteria was unable to be enumerated for any of the samples in this analysis because of severe interference from clay particles. The difficulty in analyzing the total number of bacteria in bentonite was also indicated by [13]. Enumeration by DAPI, however, should be applied for the next chance.

3.1.2 Viable cell counting

The result of enumeration of viable heterotrophs in the samples of boreholes [d] and [f] at the heating phase and of boreholes [d'] and [f'] at the cooling phase that were cultured at 20 °C is shown together with that of water content in Figure 3.

1) In the borehole [f] at the end of heating phase, viable heterotrophs were counted from 1400 to 6700 Colony Forming Unit per milliliter (CFU/ml) at the depth of 85 to 185 cm from the top of the test pit. Viable heterotrophs of 490 to 590 CFU/ml were also counted at the depth of 435 to 485 cm depth, although no viable heterotrophs was enumerated at the depth from 235 to 385 cm which shows strong influence of the heater (refer to B of Figure 3).

2) Similar results can be found in the sampling borehole [d'] at the end of the cooling phase. Viable heterotrophs were enumerated from 2400 to 6800 CFU/ml at the shallow depth of 85 and 135 cm, and 540 CFU/ml at the deeper depth of 435 cm (refer to C of Figure 3).

3) In the borehole of [f'] at the end of cooling phase, viable heterotrophs from 530 to 580 CFU/ml at the shallower depth of 85 to 185 cm, and 590 CFU/ml at the depth of 285 cm were enumerated, while no heterotrophs was counted at deeper depth (refer to D of Figure 3).

4) In the borehole [d] at the end of heating phase, no viable heterotrophs were enumerated at every depth (refer to A of Figure 3).

5) Viable heterotrophs was also enumerated at the culturing temperature of 50 °C. Viable heterotrophs were enumerated from the only two samples; 890 CFU/ml at the depth of 435 cm of the borehole [d] and 400 CFU/ml at the depth of 85 cm of the borehole [f] at the end of the heating phase. No viable heterotrophs were detected from the boreholes of [d'] and [f'] at the cooling phase.

3.2 Water content of the buffer material

The result of water content is shown together with that of the enumeration of viable heterotrophs in the Figure 3.

1) Thermal effect by the heater influenced the water content around the heater. The water content was 5 % or less at the depth from 235 to 385 cm around the heater and 13 to 15 % at the shallower depth of 85 and 135 cm or 11 to 14 % at deeper depth of 435 and 485 cm in the borehole [d] at the end of heating phase (refer to A of Figure 3).

2) The water content increases with the lowering of the temperature due to greater distance from the heater comparing the boreholes [d] and [f] at the end of heating phase. The highest water content at the end of heating phase was 17.2 % at 135 cm depth of sampling borehole [f] (refer to A and B of Figure 3).

3) The difference of the result between sampling boreholes [d] at the end of heating phase and [d'] at the cooling phase also suggests that the water content increases

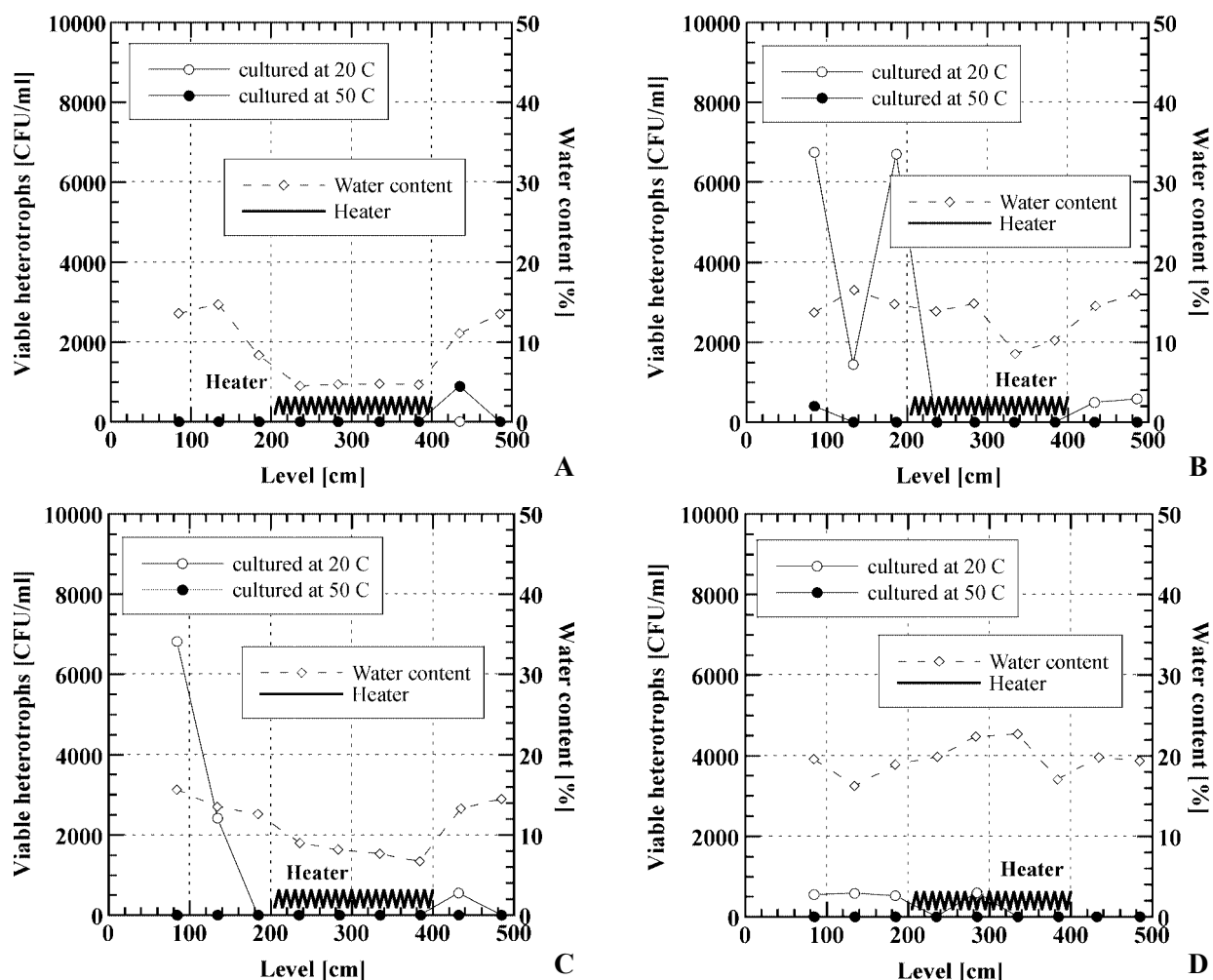


Fig. 3. Enumeration of viable heterotrophs of sampling boreholes [d], [d'], [f] and [f'].

(A) Sampling borehole [d] at the end of the heating phase, (B) Sampling borehole [f] at the end of the heating phase, (C) Sampling borehole [d'] at the end of the cooling phase, (D) Sampling borehole [f'] at the end of the cooling phase

with the lowering of the temperature because the distance from the heater is the same between the two boreholes (refer to A and C of Figure 3).

4) Borehole [f'] showed the highest water content at each level compared to other boreholes. The highest water content was 23.5% at the depth 335 cm from the top of the test pit (refer to D of Figure 3).

3.3 Temperature of the buffer material

During the heating test, the heater annulus was controlled at 100 °C at the center of the bottom. The temperature of the control point went up quickly to 100 °C and maintained fixed. After the heater was stopped, the temperature at the control point went down gradually to room temperature. The duration of the heating phase was 260 days and that of the cooling phase was 180 days. The temperature data were obtained from thermocouples located throughout the experiments, by extrapolating the temperature of the thermocouple nearest to the sample location. The result of temperature of the bentonite buffer was as follows.

1) In the borehole [f] at the end of heating phase, temperature of the shallower depth of 50, 125, 200 cm where viable heterotrophs were enumerated was 16, 26, 45 °C, respectively. The temperature of the 300 cm depth was 55 °C, while at 400 cm depth the temperature shows 45 °C at the deeper level of the heater.

2) Temperature at the depth of 125, 200, 300 and 400 cm of the borehole [d'] at the end of cooling phase was monitored as 12, 10, 10 and 15 °C, respectively.

3) Temperature at the depth of 125, 300 and 500 cm of the borehole [f'] at the end of cooling phase was monitored as 12, 10 and 12 °C, respectively.

4) Temperature at the depth of 50, 200, 300, 400 cm of the borehole [d] at the end of heating phase was monitored as 17, 90, 95, 85 °C, respectively.

4. Discussion

The result of microbial analyses of the buffer/container experiment at Canadian AECL's Underground Research Laboratory has been reported in [8]. Their microbial analyses included analyses for viable aerobic and anaerobic heterotrophs at 17 and 50 °C, viable specialized organisms such as sulphate-reducing bacteria, methanogens, fermenters, fungi, sulphur-oxidizing bacteria, iron-related bacteria and slimeformers. The almost 400 culture data were included in a statistical evaluation in which all variables that may have had an effect on the results were examined (e.g. temperature, water content, growth medium, culture temperature, redox conditions). This evaluation is discussed in detail in [8] and showed that water content was the most important factor controlling the number of culturable bacteria and that below a water content of about

15 wt %, almost no viable bacteria occurred [14]. Calculations have shown that the water activity a_w for buffer material with a 15 % moisture content is ~ 0.96 which is at the boundary where most Gram negative bacteria cease to grow.

Viable heterotrophs versus water content of borehole [f] at the end of heating phase and borehole [d'] at the end of cooling phase was drawn in the Figure 4 as the relationship between viable heterotrophs and water content. This results show that the water content in the buffer below which viable heterotrophs could not be demonstrated on culture media is about 12 wt % (Figure 4). The difference of water content 12 % via 15 % between Kamaishi and Canadian AECL's Underground Research Laboratory could be caused by the bentonite content because Kamaishi used 100 % pure bentonite without sand, while AECL's buffer was a mixture of 70 % bentonite with 30 % sand.

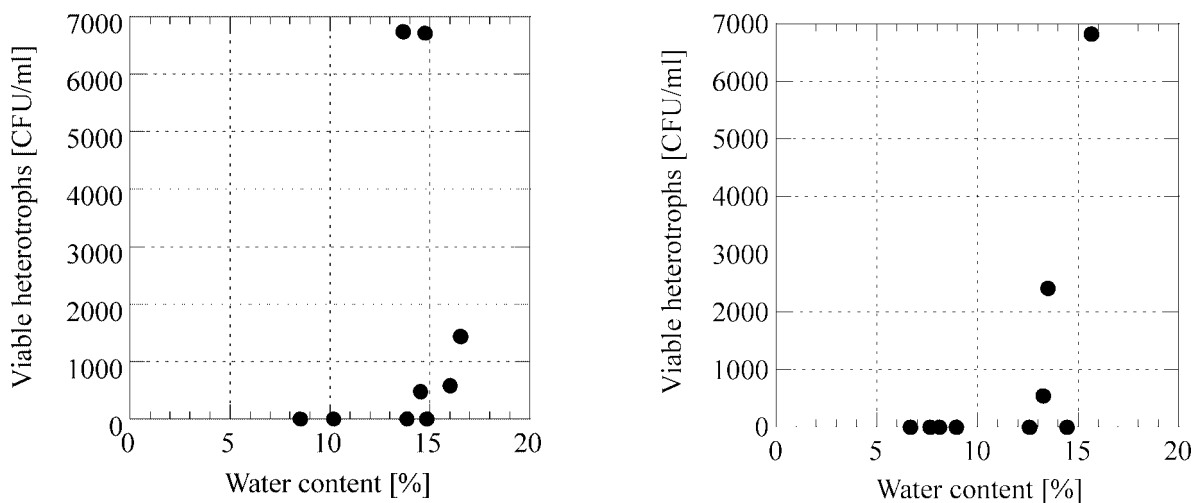


Fig. 4. Relationship between viable heterotrophs and water content

(a) Heating Phase (borehole [f]), (b) Cooling Phase (borehole [d'])

References

1. Pusch, R. and Borgesson, L. (1985): Final report of the buffer mass test-volume ||, SKB Technical report 85-12.
2. Neerdael, B., Meynendonckx, P. and Voet, M. (1992): The Bacchus backfill experiment at the Hades underground research facility at Mol, Belgium, Final Report, EUR 14155.
3. Kjartanson, B. H., Chandler, N. A., Wan, A. W. L. et al. (1993): In Situ Assessment of Bentonite/Sand Buffer Material, Joint CSCE-ASCE National Conference on Environmental Engineering, p. 747—755.
4. ENRESA (1998): FEBEX, Full-Scale Engineered Barriers Experiment in Crystalline Host Rock, Pre-Operational Stage Summary Report.
5. Sugita, Y., Chijimatsu, M., Ito, A. et al. (2003): "THM Simulation of the Full-Scale In-Situ Engineered Barrier System Experiment in GRIMSEL Test Site in Switzerland", Geo-Proc2003, part 1. P. 102—107.
6. Tsang, C. F., Jing, L., Stephansson, O., and Kautsky, F. (2005): The DECOVALEX III project: A summary of activities and lessons learned, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, vol. 42, Issues 5-6, pp. 593—610.

5. Conclusions

The microbial analysis of thermo-hydro-mechanical experiment has shown that the water content in the buffer material is the dominant crucial factor for the survival and activity of a viable microbial population. The results from this study suggest that the area around the containers such as the part of the buffer directly adjacent to the containers would be virtually devoid of microbial activity because of the redistribution of the initial moisture as a result of the high temperatures of the waste containers. It has been argued that microbial repopulation of an initially depleted zone around waste containers may be limited due to the extremely small pore size of the buffer material [15]. This remains to be verified by future studies. Future work will include the determination of the identity of these microorganisms and their activity under a variety of conditions which could be present in an actual vault.

7. Sonnenthal, E., Ito, A., Spycher, N. et al. (2005): "Approaches to Modeling Coupled Thermal, Hydrological, and Chemical Processes in The Drift Scale Heater Test at Yucca Mountain", International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, vol. 42, Issues 5-6, pp. 698—719.
8. Stroes-Gascoyne, S., Pedersen, K., Saumas, S. et al. (1996): Microbial analysis of the buffer/container experiment at AECL's Underground Research Laboratory", Atomic Energy of Canada Limited Report AECL-11436, COG-95-446.
9. Fujita, T., Chijimatsu, M., Ishikawa, H. et al. (1994): Coupled thermo-hydro-mechanical experiment at Kamaishi Mine, Technical Note 01-95-01, Plan, PNC TN8020 94-005.
10. Chijimatsu, M., Fujita, T., Sugita, Y. and Ishikawa, H. (1996): Coupled thermo-hydro-mechanical experiment at Kamaishi Mine, Technical Note 03-95-03, Initial data around T-H-M experiment area, PNC TN 8410 96-057.
11. Sugita, Y., Chijimatsu, M., Fujita, A., Ishikawa, H. (1999): Coupled thermo-hydro-mechanical experiment at Kamaishi Mine, Technical Note 15-99-02, Experimental Results, JNC TN8400 99-034.
12. Reasoner, D. J., and Geildreich, E. E. (1985): A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from

potable water. *Appl. Environ. Microbiol.* 1:1-7.

13. *Stroes-Gascoyne, S., and West, J. M.* (1994): Microbial issues pertaining to the Canadian concept for the disposal of nuclear fuel waste, Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-10808, COG-93-54.

14. *Stroes-Gascoyne, S., Pedersen, K., Daumas, S.* (1996): Factors controlling survival of the microbial population natural-

ly present in clay-based buffer materials under simulated repository conditions, Proc. CNS conf on deep disposal of radioactive waste, Winnipeg.

15. *Stroes-Gascoyne, S., and West, J. M.* (1996): An overview of microbial research related to high-level nuclear waste disposal with emphasis on the Canadian concept for the disposal of nuclear fuel waste, *Can. J. Microbiol.* 42, 349—366.

STRUCTURAL CHANGE OF NON-CRYSTALLINE BIOGENIC SILICA OF DIATOMS BY HEAT TREATMENT

Masayuki Okuno, Yuka Kitagawa, Ryuji Asada, Kazue Tazaki
Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Kanazawa, Japan

Diatoms are plankton of unicellular whose cell frustules (exoskeleton) are made of amorphous silica and organic materials. In this study, the nano-structure of diatom frustules was investigated by means of X-ray diffraction measurements and micro FTIR spectroscopy. Obtained X-ray diffraction profile and IR spectrum of diatom shows that diatom includes the network structure of silica base non-crystalline materials with some Si-OH bonds and large pore. The structural evolution of these silica base frustules by heat treatment up to 1150 °C was also investigated by means of IR spectroscopy. By the heat treatment up to 400 °C, diatom loses organic matters and O-H bond. This may indicate the polymerization of SiO₄ tetrahedra advanced by dehydration of frustules. Heat treated diatoms show more sharp Si-O band in IR spectra than non treated ones. This suggests that heat treated diatom has a relatively order SiO₄ tetrahedra in its basic structure.

Introduction

The diatom is the photosynthesis algae of unicellular which has siliceous frustules. The frustules are made of amorphous silica and organic materials [1]. Silica materials are important not only for industrial use, but also for biomineralization processes. Therefore, the knowledge of nano-scale structure of diatoms is very important for understanding states of silica materials in the primitive life [2] and the investigation of its structure change by heating may give useful information for searching new silica materials.

In this study, the nano-scale structure of diatom frustules is investigated precisely by X-ray diffraction measurement and micro FTIR spectroscopy. Further, the structural evolution of diatom frustules by heat treatment was also investigated by means of IR spectroscopy.

Experimental

Specimen

Pennate diatoms were collected from acidic hot spring at Kamuiwakka Falls, Shiretoko Peninsula, Hokkaido, Japan [1, 3]. Fig. 1 is an optical micrograph of the pennate diatom. The long-axis of diatom in this figure is about 30 μm. Diatoms were also observed by a SEM equipped by energy dispersive X-ray analyzer (JEOL, JSM-5200LV). Analyses showed that frustules of diatoms are composed of large amount of Si with a little S.

Structure analyses of diatom at ambient temperature and heat treated diatom

X-ray diffraction measurements at ambient temperature were carried out on a powder X-ray diffractometer by using Cu Kα radiation (Rigaku RINT2200). A profile of vitreous SiO₂ was also measured as a reference material. The structural analysis of the frustules of diatom at ambi-

ent temperature also carried out by means of a micro-FTIR spectrometer system (JASCO FTIR-610 and MICRO-20) by transmission method in the range of $\nu = 650\text{—}4000\text{ cm}^{-1}$. The spectra of SiO₂ gel, low quartz, and vitreous SiO₂ were also measured for references.

In order to investigate the structural changes of biogenic silica of diatoms by heat treatment, a micro-FTIR spectroscopy was also adopted. A drop of cell suspension of diatoms was put on a platinum disk and held in an electric furnace at 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1000, and 1150 °C. After the heat treatment, the samples were moved on a CaF₂ disk for micro-FTIR measurement. Measurements were carried out under the same procedure as that for non-treated diatom.

Results and Discussions

Average structure of non-crystalline frustules of diatom

The X-ray powder diffraction profiles of non-treated diatom in Fig. 2 shows only a broad peak such as the pro-

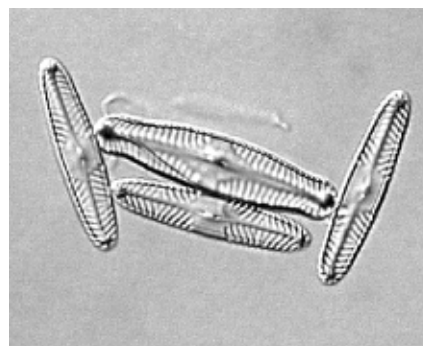


Fig. 1. Optical micrograph of diatoms

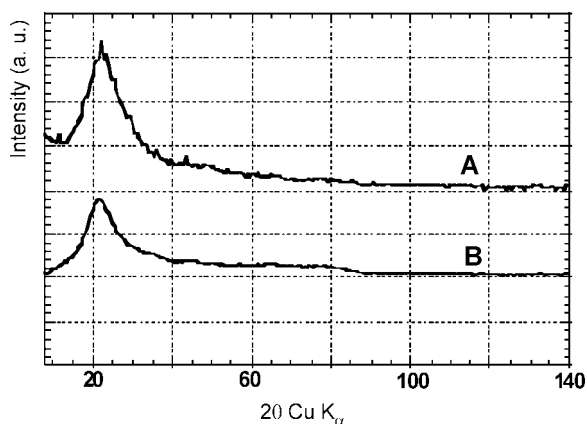


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of diatom (A) and vitreous SiO_2 (B)

file vitreous SiO_2 . Therefore, diatoms may be made of non-crystalline SiO_2 materials. Comparing this profile with that of vitreous SiO_2 , the intensity in the range of $20 < 10^\circ$ of diatoms is higher than that of the vitreous SiO_2 . This small angle scattering may indicate diatom has SiO_2 gel like structure of 10–100 nm scale.

Fig. 3 shows the IR spectrum of non-treated diatoms. It shows several distinctive bands. The broad Si-OH (950 cm^{-1}) and Si-O bands ($1000\text{--}1230 \text{ cm}^{-1}$) may indicate that the frustles are made of non-crystalline SiO_2 materials with Si-OH bonds. The C-H, C=O, and C-N-H bands mainly results from organic matter such as polypeptides and polysaccharides in the diatoms.

This spectrum shows a weak band at for $\nu \approx 800 \text{ cm}^{-1}$. Comparing this spectrum with that of vitreous SiO_2 (Fig. 4), this band has been assigned to Si-O-Si bending mode [4]. This fact suggests that basic micro structure of diatoms may be the network of SiO_4 tetrahedra. Further, the intensity of Si-OH band at $\nu \approx 950 \text{ cm}^{-1}$ is larger than SiO_2 gel (Fig. 4). Therefore, the number of Si-OH bonds in diatoms is larger than in SiO_2 gel.

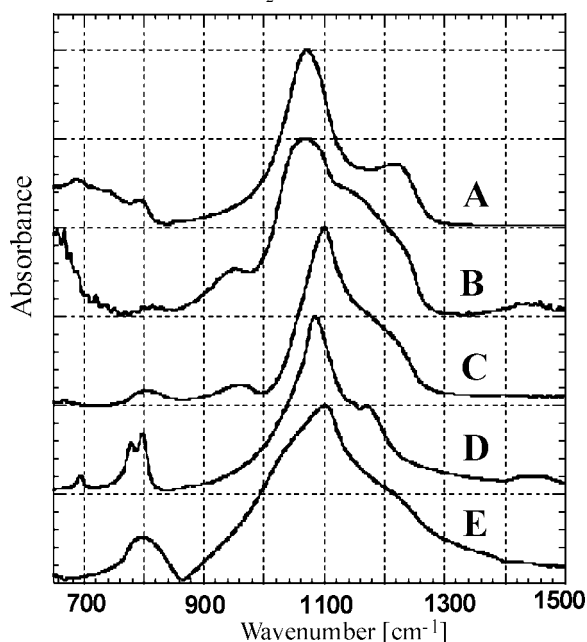


Fig. 4. Comparison of IR spectra between 1000°C heated diatoms (A), untreated diatoms (B), SiO_2 gel (C), low-quartz (D) and vitreous SiO_2 (E)

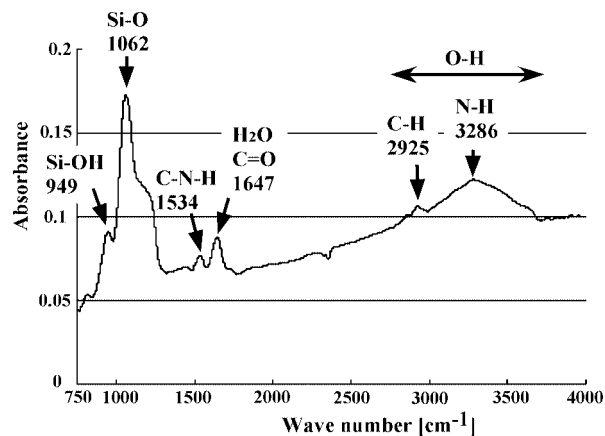
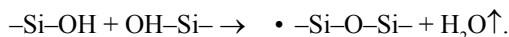


Fig. 3. IR absorbance spectrum of diatoms

These results are consistent with a structural model of diatoms that is a complex of non-crystalline SiO_2 materials with SiO_2 gel like structure and organic matter. However, the width for Si-O band at $\nu \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ diatom is slightly wider than that of SiO_2 gel. This difference may indicate that small structural difference between non-crystalline SiO_2 in diatom and SiO_2 gel.

Structural evolution of diatom by heat treatments

Fig. 5 shows the infrared spectra of heat-treated diatoms. By heat treatment, the C=O, C-N-H, O-H, and H_2O bands disappear at 400°C . This fact suggests that organic matters in diatoms decompose by heat treatment. Further, the IR intensity of Si-OH band ($\nu \approx 950 \text{ cm}^{-1}$) as well as O-H band decreases by heat treatment and this band also disappear at 400°C . On the other hand, the intensity of Si-O-Si band ($\nu \approx 800 \text{ cm}^{-1}$) increases by heat treatment. These variations may indicate that OH⁻ groups decompose forming additional oxygen bridge in the network structure according to



This process included dehydration and additional polymerization of silica. Similar process could be found in a silica biomineralization of unicellular microbes [3] and non-crystalline mullite phase formation by so-gel method [5].

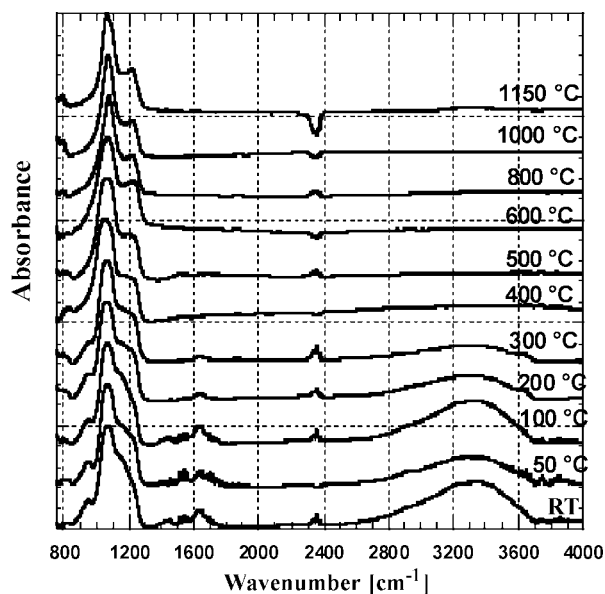


Fig. 5. IR spectra of heat treated diatoms

The position of Si-O band ($\nu = 1062 \text{ cm}^{-1}$ in non-treated diatom) shifts to higher wavenumber ($\nu = 1075 \text{ cm}^{-1}$) at $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ and a shoulder of this band ($\nu \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ in non-treated diatom) also shifts to $\nu \approx 1220 \text{ cm}^{-1}$ at $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ and becomes a sharp clear band. This result may indicate that Si-O bonds in non-crystalline diatom cell become strong and more ordered by heat treatment. Probably this change may relate to dehydration and polymerization of network structure.

Acknowledgement

A part of this research was supported by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS).

References

1. Asada R., Okuno M. and Tazaki K. Structural anisotropy of biogenic silica in pennate diatoms under Fourier transform polarized infrared microspectroscopy // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 2002, **97**, P. 219—226.
2. Nakashima S. and Itoh Y. Organic / inorganic interactions and evolution / material cycle of Earth in Japanese // *Gekkan Chikyu*, 1996, **18**, P. 24—30.
3. Asada R. and Tazaki K. Silica biomineralization of unicellular microbes under strongly acidic conditions // *The Canadian Mineralogist*, 2001, **39**, P. 1—16.
4. Williams Q., Hemly R. J., Kruger M. B. and Jeanloz R. High Pressure Infrared Spectra of β -Quartz, Coesite, Stishovite and Silica Glass // *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**, B12. P. 22157—22170.
5. Okuno M., Shimada Y., Schmecker M. et al. LAXS and Al MAS NMR studies on the temperature-induced changes of non-crystalline single phase type mullite precursors // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **210**, P. 41—47.

ACCUMULATION OF RADIOACTIVE ELEMENTS BY FERRIHYDRITE AND MICROORGANISMS

Kazue Tazaki, Akiko Fujisawa

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Japan

Key words: accumulation, radioactive elements, microorganisms, Misasa hot springs, radium, capsule.

This study focused on whether the presence of minerals contained with high concentrations of radioactive elements at microbial mats were able to support the growth of resistant bacteria to enable bioremediation. Misasa hot springs at Tottori Prefecture is one of high concentration of radium (Ra) and radon (Rn) hot springs in Japan. Especially Ra is highly contained in the microbial mats consist of mainly ferrihydrite compound. The ^{226}Ra content in the microbial mats is 5 times higher than the hot spring water. The accumulation of radioactive elements by microorganisms is considered through optical microscopy, SEM and TEM observations. The microbial mats are divided into two parts: green part of the surface and reddish brown part under beneath. In the green part of microbial mats, ferrihydrite and calcite are formed by increasing pH and dissolved oxygen (DO) induced by photosynthesis of cyanobacteria, such as *Oscillatoria* spp. and *Phormidium* spp., suggesting the ^{226}Ra is adsorbed to cyanobacterial cells and capsules. Whereas, coccus and bacillus typed bacteria are found in reddish brown part under beneath. TEM micrographs revealed that the bacteria produced extracellular polymers around the cell. The bacterial extracellular polymers cause embedding of granule minerals, such as ferrihydrite and calcite, suggesting that ^{226}Ra could be adsorbed to ferrihydrite on the capsule and slime layer of bacterium, because they contain negatively charged carboxylate in rich. The results indicated that high bioaccumulation of radioactive ^{226}Ra to microbial mat are mainly caused by adsorption to cyanobacteria in green parts of microbial mats and to surface of ferrihydrite in reddish brown biofilms.

1. Introduction

Microorganisms are the major agents mineralizing organic minerals in terrestrial and aquatic environments. Hot springs has ideal conditions for microbiological activity across a wide range of temperatures and elements may provide important models for origin of life in the Earth-surface environments because geothermal fluids mineralize a wide variety of natural microbial communities [1, 2]. The abundant active volcanoes of Japan are associated with numerous hot springs, which produce a wide variety of biominerals. They serve as models for understanding processes in the shallowest part of the geothermal systems that produce epithermal mineral deposits. Some of hot springs concentrate high radium (Ra) and radon (Rn) elements. Bioaccumulation of radioactive sulfide minerals by bacteria in strong acidic hot spring water was found at Tamagawa Hot Springs, Akita prefecture in Japan [3]. The

hot spring water produces Hokutolite of radioactive minerals containing high Ra and Rn indicating 5700 cpm of β -ray measurements. Although the microbial mats contained high radioactive elements, the mechanisms of formation of radioactive minerals are still poorly understood.

In this study, using electron micro techniques, such as SEM-EDX, STEM-EDS and TEM microscopy, accumulation of radioactive ^{226}Ra to microbial mats, are demonstrated in hot spring water at Misasa Hot Springs, Tottori, Japan. This study focused on whether the presence of minerals contained with high concentrations of radioactive elements at microbial mats was able to support the growth of resistant bacteria to enable bioremediation.

2. Materials and methods

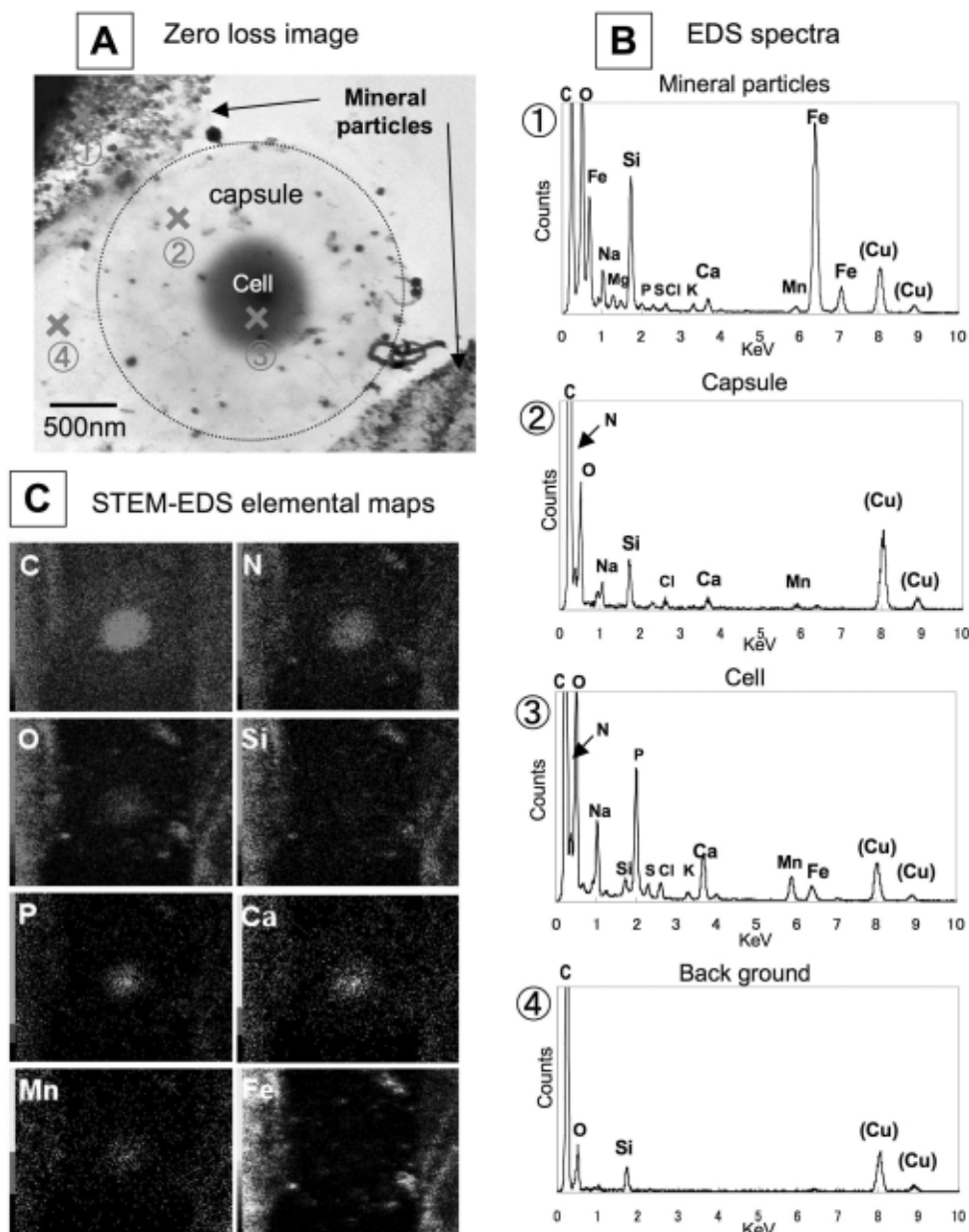
Hot springs water and microbial mats samples were collected from the fountainhead at Misasa Hot Springs, Tottori, Japan. The dark brown to black microbial mats

from a few millimeters to 50 mm thickness are covered on the surface rocks. The β -ray and water characteristics were measured twice on site on 10th Dec. 2002 and 5th April 2003, by the β -ray GM survey meter (Aloka Company, Model TGS-136; Serial No. R04647). Chemical composition of hot spring water and the microbial mats were analyzed using the energy-dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) analyzer (JEOL JSX-3201), using Rh $K\alpha$, which operated at an accelerating voltage of 30 kV under a vacuum condition. Microbiological morphology and the chemistry were observed by scanning electron microscope (SEM; JEOL JSM-5200LV) and transmission electron microscope (TEM; JEOL JEM-2000EX). Additionally, nm-scale observations and elemental distribution analyses of microbial mats were performed with a transmission electron microscope (JEOL JEM-2010FEF, accelerating voltage 200 kV), equipped with a scanning TEM image generator (EM-Z90471) and an energy dispersive X-ray

spectrometer (EX-34025JGT). X-ray powder diffraction of microbial mats is identified minerals, by Rigaku RINT 1200 with Cu $K\alpha$ radiation.

3. Results and discussions

The ^{226}Ra content in the microbial mats is 5 times higher than the hot spring water (6.94×10^4 Bq/g in the microbial mats, whereas 0.14 Bq/g in the hot spring water). The characteristics of hot springs water and microbial mats at Misasa Hot Springs are described below. The radio activities counted as follows; background (BG 0.18 $\mu\text{Sv/h}$), hot spring water (0.17 $\mu\text{Sv/h}$) on the surface of granite rock (0.30 $\mu\text{Sv/h}$) and microbial mats (11.9 $\mu\text{Sv/h}$). The hot spring water has a pH of 7.2, Eh (electrode potential versus the standard hydrogen electrode) 226 mV, EC (electrical conductivity) 1.3 mS/cm, DO (dissolved oxygen) 1.5 mg/l, and temperature 42.0 °C. The hot spring water contains Na (28.1 wt%), Mg (2.7 wt%), Ca (7.2 wt%), Si (34.2 wt%), S (23.2 wt%) and K (4.5 wt%) by XRF analysis, whereas the microbial mats



EF-TEM Zero loss image (A), EDS spectra (B), and STEM-EDS elemental maps of coccus typed bacterium associated with capsule (C)

contain high Fe (66.0 wt%), Mn (15.3 wt%), Si (6.9 wt%), and As (4.9 wt%) associated with trace elements. XRD analysis of microbial mats demonstrated mineralogical composition, such as ferrihydrite and calcite.

In the green part of microbial mats, ferrihydrite and calcite are formed by increasing pH and dissolved oxygen (DO) induced by photosynthesis of cyanobacteria, such as *Oscillatoria* spp. and *Phormidium* spp. in the hot spring water, suggesting the ^{226}Ra is adsorbed to cyanobacterial cells and capsules. Whereas, coccus and bacillus typed bacteria are found in reddish brown part under beneath. SEM and TEM micrographs of microbial mats showed cyanobacterial sheath and granular minerals indicating diffraction rings at 2.66 and 1.57 E of ferrihydrite. TEM micrographs of the bacteria in this part revealed that these bacteria produced extracellular polymers, which are capsule and slime layer, around the cell. Bacterial extracellular polymers cause embedding of granule minerals, such as ferrihydrite $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Mn oxide, and calcite CaCO_3 , into the biofilms. The microbial mats composed of bacillus typed bacteria about 500 nm in diameter were spread on the cyanobacterial sheath. Negative-stained bacteria by Indian ink method gave the shape boundary of thick capsule around cell. The ultra thin section of reddish brown microbial mats stained by ruthenium red showed cytoplasmic membrane, peptidoglycan layer, the outer membrane

and networked capsule of bacterial cell structure. The EDS analytical points indicated mineral particles are rich in Si and Fe, whereas the bacterium and capsule contained high C, N, O, Na, P, Ca, Mn, and Fe elements (Figure).

The results are provided some insight into how cyanobacteria and coccus bacteria resistance to radioactive elements. The ferrihydrite minerals and bacterial capsule play an important role of accumulation and protection from radioactive elements in hot spring water under pH 7.2 and reduction conditions, suggesting the microorganisms have tolerant to radioactive materials. To our knowledge, there are no previous reports on the biomineralization in high radioactive ^{226}Ra with microbial mats formation.

References

1. Appanna D. V., Preston C. M. Manganese elicits the synthesis of a novel exopolysaccharide in an arctic *Rhizobium* // FEBS Lett., 1987. Vol. 215. P. 79—82.
2. Beveridge T. J. The structure of bacteria // In: Bacteria in Nature. JS Poindexter, ER Leadbetter (Eds.) Plenum Publ, New York, 1989. P. 1—65.
3. Tazaki K., Watanabe H. Biomineralization of radioactive sulfide minerals in strong acidic Tamagawa Hot Springs // Scientific Reports of Kanazawa University, 2004. Vol. 49. P. 1—24.

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОГЕННЫХ ПАРАФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Е. Н. Котельникова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Известно [1], что нормальные (цепочечные) парафины $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ гидрофобны, но при этом их молекулы разной длины (число n) и строения (четность числа n) легко смешиваются друг с другом, что приводит к образованию в природе молекулярных *поликомпонентных* твердых растворов парафинов, как правило, в диапазоне значений $n = 17—41$. Известно также [1], что все нечетные гомологи кристаллизуются в ромбической сингонии, а четные короткоцепочечные ($n \leq 26$) и четные длинноцепочечные ($n \geq 28$) гомологи в триклинной и моноклинной сингониях соответственно. Однако, если образуется твердый раствор, содержащий заметное количество примесных молекул, то он оказывается ромбическим, независимо от того, смешивается ли ромбический компонент с ромбическим, ромбический с триклинным, триклинный с триклинным или моноклинный с моноклинным. Отсюда следует, что изоморфизм в триклинной и моноклинной фазах весьма ограничен. Этим же обстоятельством объясняется “ромбичность” природных парафиновых композиций, содержащих, как правило, в своем составе значительное количество примесных молекул.

Биогенные углеводороды парафинового ряда — типичные представители таких композиций и по призна-

ку поликомпонентности, и по признаку ромбичности. Еще одной особенностью — *сверхпериодичностью* ромбической ячейки структуры вдоль оси c — характеризуются многие, но не все поликомпонентные твердые растворы нормальных парафинов. Прежде всего (за редким исключением), эта особенность присуща парафиновым углеводородам *биологического* происхождения — парафиновым композициям, выделенным из пчелиного (6 образцов), яблочного (2 образца) и тыквенного (1 образец) восков и из различных отделов головного мозга млекопитающего (10 из 12 образцов).

Оказалось, что сам по себе гомологический состав не определяет строение парафиновой композиции. Набор и диапазон гомологов может быть разным, но при этом парафиновые композиции могут характеризоваться однотипной упаковкой молекул в структуре, например, двухслойной ромбической ячейкой. И наоборот, набор и диапазон гомологов может быть одинаковым, но при этом парафиновые композиции могут характеризоваться разными ромбическими ячейками — “обычной” (двухслойной) и сверхпериодическими (трехслойной, четырехслойной, пятислойной и др.). Кроме того, в одних случаях парафиновая композиция представляет собой один поликомпонентный

твердый раствор, а в других — механическую смесь из двух, трех и более поликомпонентных твердых растворов.

Экспериментальное изучение методами рентгенографии и хроматографии разнообразных природных углеводородов парафинового ряда позволило прийти к заключению о том, что главным фактором, определяющим строение парафиновой композиции, является *характер распределения гомологов* по числу атомов углерода (по числу n), содержащихся в их молекуле [1—3]. Нами предложены разные теоретические модели упаковки молекул разной длины и симметрии в структуре. Эти модели соответствуют разным типам распределения гомологов и, соответственно, структурам с разными ромбическими ячейками. Такое моделирование позволило объяснить, почему в случае симметричного распределения гомологов твердый раствор характеризуется обычной (двухслойной) ячейкой, в случае какого-либо асимметричного распределения гомологов твердый раствор характеризуется одной из сверхпериодических ячеек, а в случае бимодального или полимодального распределения гомологов парафиновая композиция представляет собой механическую смесь из поликомпонентных твердых растворов.

Справедливость предложенных моделей подтвердили результаты *экспериментального моделирования* четырех природных углеводородов и результаты изучения пяти искусственных парафиновых композиций с симметричным, асимметричным и бимодальным распределением гомологов [2, 3]. Моделирование осуществлялось путем приготовления смесей, имитирующих гомологический состав и характер распределения гомологов в разных природных парафиновых композициях. После совместного плавления смесь охлаждалась в муфеле в контролируемых температурных

условиях. Хроматографический анализ позволил установить характер распределения парафиновых гомологов в полученных сплавах и тем самым проконтролировать их соответствие гомологическому составу исходных искусственных смесей. В частности, синтезированы органический минерал эвенкит — пример симметричного распределения десяти гомологов ($n = 19—28$) и структуры с обычной (двухслойной) ромбической ячейкой; твердый раствор, соответствующий парафиновой композиции пчелиного воска, — пример асимметричного распределения шести нечетных гомологов ($n = 23, 25, 27, 29, 31$ и 33) и структуры со сверхпериодической (четырёхслойной) ячейкой; твердый раствор из девятнадцати гомологов ($n = 18—36$), на примере которого было получено подтверждение того, что в случае бимодального распределения гомологов образуются механические смеси твердых растворов, и что их образование возможно путем “сложения” гомологов как вокруг максимума, так и вокруг минимума распределения.

Автор благодарит за участие в выполнении и обсуждении экспериментов Н. В. Платонову, С. Ю. Чаженгину и С. К. Филатову.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-05-64733).

Литература

1. Котельникова Е. Н., Филатов С. К. Кристаллохимия парафинов. СПб.: Журнал “Нева”, 2002. 352 с.
2. Платонова Н. В., Котельникова Е. Н. Синтез органического минерала эвенкита // ЗРМО, 2006. № 4. С. 87—91.
3. Котельникова Е. Н., Платонова Н. В., Филатов С. К. Диагностика и термические фазовые превращения биогенных парафинов // ЗРМО, 2007. № 1. С. 124—141.

НАНОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ АНАЛЬЦИМА И БИОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

О. Б. Котова¹, П. А. Ситников², Д. А. Шушков¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,

²Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

В 1930 году впервые была определена кристаллическая структура природного цеолита анальцима и сделано следующее заключение: цеолиты имеют алюмосиликатный каркас со слабо связанными щелочными и (или) щелочноземельными катионами и молекулами воды [1]. Обширные разведочные работы, проведенные в последующие годы, показали, что цеолиты широко распространены в природе, а некоторые осадочные породы содержат практически мономинеральные слои, в которых исходные вулканические породы на 95 % превратились в тот или иной цеолитовый минерал [2].

В настоящее время насчитывается около 90 видов природных цеолитов [1, 3]. По степени распространенности и частоте встречаемости они существенно дифференцированы. Широко распространены только девять видов: анальцим, клиноптилолит, морденит, филлипсит, эрионит, шабазит, ломонтит, натролит, гейландит. Промышленные скопления образуют лишь клиноптилолит, гейландит, морденит, филлипсит, шабазит, эрионит [4]. Некоторые авторы добавляют к этой группе анальцим [5].

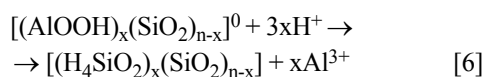
На основании последних достижений в исследовании цеолитов дано определение, утвержденное Меж-

дународной Минералогической Ассоциацией и Комиссией по новым минералам и названиям: цеолит — это кристаллическое вещество со структурой, характеризующейся каркасом из соединенных между собой тетраэдров, каждый из которых образован четырьмя атомами кислорода, окружающими катион. Этот каркас содержит открытые полости в форме каналов и ячеек-кегов. Они обычно заняты молекулами воды и внекаркасными катионами, которые, как правило, обладают способностью к обмену. Каналы достаточно широки для того, чтобы обеспечить прохождение таких “гостей”. Дегидратация водных фаз осуществляется главным образом при температурах ниже 400 °С и в значительной мере обратима. Каркас может быть разорван при вхождении (ОН, F), которые занимают вершины тетраэдров, не поделенные с соседними тетраэдрами [1, 3].

Хотя уникальные свойства цеолитов были известны давно, первые серьезные попытки использовать их на практике были сделаны после того, как удалось осуществить низкотемпературный синтез порошкообразных кристаллических цеолитов. Вслед за этим специалисты в области химии и химической технологии развернули обширные исследования. Сегодня цеолиты относятся к наиболее изученным минералам литосферы. Однако проводимые нами исследования анальцима позволили выявить новые особенности этого уникального минерала.

Следует отметить, что анальцим является узкопористым цеолитом с величиной диаметра входного окна 0,26 нм, что позволяет ему сорбировать небольшие молекулы (например, водорода). Проведенные исследования, показали возможность изменения размера пор при химической и термической обработках. Если учесть, что поры — наноструктурный элемент, то окислительно-восстановительные процессы, протекающие при химической (термической) обработке, которые связаны с изменением размеров (диаметра) пор с одной стороны и переносом электронов с другой стороны, могут создавать условия для формирования нанoeлектронных структур.

Обработка кислотой (и другие методы воздействия, например термообработка) ведет к дефектообразованию за счет удаления ионов Al^{3+} .



Известно, что каждый из ионов алюминия, удаляемый из каркаса, должен замещаться на четыре гидро-

кисильные группы [6]. Однако, это затруднено вследствие пространственных особенностей каркаса. При этом возникает нескомпенсированный заряд. Как следствие этого, происходит смещение соотношения электронных и дырочных центров. Варьируя параметры химической обработки, можно создавать дефицит электронных (или дырочных) центров, что открывает широкие перспективы направленного модифицирования наноструктурных элементов анальцима. Наличие указанных центров создает предпосылки к формированию нанoeлектронных структур на поверхности анальцима.

Представим теперь анальцим как оксидные минералы алюминия, натрия и кремнезема. Среди минеральных носителей для химического модифицирования в биологических системах оксид алюминия по распространенности занимает второе место после кремнезема. Считается, что второе место связано с меньшей вариабельностью размеров пор и величин удельной поверхности, а также с наличием на поверхности Al_2O_3 активных центров, которые приводят к различным неконтролируемым превращениям органических или элементоорганических модификаторов. Таким образом, предлагаемое направление исследований открывает возможности выявления и управления механизмами формирования наноразмерных структур биоинеральных систем.

Литература

1. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the IMA, Commission on New Minerals and Mineral Names / Eds Coombs D.S. et al. // *Can. Miner.*, 1997. Vol. 35. Pp. 1571—1606.
2. *Баррер Р.* Гидротермальная химия цеолитов: пер. с англ. М.: Мир, 1985. 424 с.
3. *Пеков И. В., Турчкова А. Г., Ловская Е. В., Чуканов Н. В.* Цеолиты щелочных массивов. М.: Ассоциация “Экост”, 2004. 168 с.
4. *Сидоренко Г. А., Власов В. В.* Рентгенографический фазовый анализ цеолитсодержащих пород. Методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах. Материалы Всесоюзного семинара 22—24 мая 1984 г. Новосибирск, 1985. С. 25—35.
5. *Хатькова А. Н.* Минералого-технологическая оценка промышленного цеолитсодержащего сырья для обоснования методов обогащения и получения товарной продукции. Автореферат дисс... доктора технических наук. Чита, 2004. 47 с.
6. *Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф.* Цеолиты — новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.

МОДИФИКАЦИЯ АПАТИТ-ПОЛИМЕРНОГО БИОМАТЕРИАЛА

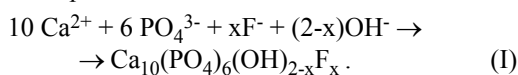
С. Д. Литвинов¹, В. В. Гусев¹, В. Г. Костровский², Т. В. Судакова¹, Е. Э. Баева¹

¹Самарский государственный технический университет, Самара,

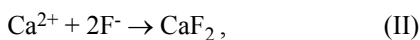
²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

Патологические процессы в костной ткани приводят к появлению костных дефектов, что выражается в потере костью формы и функции. Для ликвидации таких дефектов требуется заполнение их материалом, который способен стимулировать регенерацию кости в зоне дефекта. Одним из важных условий, применяемого материала должна быть высокая скорость его биотрансформации в организме. Это необходимо для исключения присоединения инфекции в области замещения дефекта. Быстрая биодеградация материала обычно реализуется в тех случаях, когда он представляет собой композит органико-неорганического характера. По данным [1] это выполняется наиболее эффективно в случае солевого компонента, представленного наночастицами. Ранее [2] был разработан материал, представляющий собой апатит-полимерный композит, синтезируемый по специальной технологии [2].

Этот имплантат состоит из ксеногенного коллагена (или альгината кальция и магния) и апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, представляющих механическую смесь этих компонентов. Из биологии известно, что на биотрансформацию материала влияет клеточный состав ткани, в том числе остеокласты (рис. 1), которые тормозят формирование вновь образуемой костной ткани. С другой стороны установлен факт [3] ингибирования действия остеокластов фторид-ионом, поэтому авторы посчитали целесообразным модифицировать синтезированный ранее полимер-солевой материал “ЛитАр” [2] введением в состав солевого компонента фторид-иона путём замещения части групп OH^- на F^- по реакции:



Но при этом возможна побочная реакция



поэтому возникает возможность загрязнения материала фторидом кальция CaF_2 [4].

Синтез материала проводили при комнатной температуре в течение 10—16 часов. Взаимодействие происходило согласно гипотетической реакции (I).

В эксперименте исследовали влияние концентрации F^- в реакционной смеси на формирование фторгидроксилапатита, для чего концентрацию F^- варьировали следующим образом: 0,01; 0,02; 0,037; 0,04; 0,06; 0,08 и 0,1 моль/л. Синтезированные образцы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушили на воздухе и анализировали методами: рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИКС) и спектроскопии комбинационного рассеивания (КРС), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{19}F , термогравиметрии, количественного химического анализа.

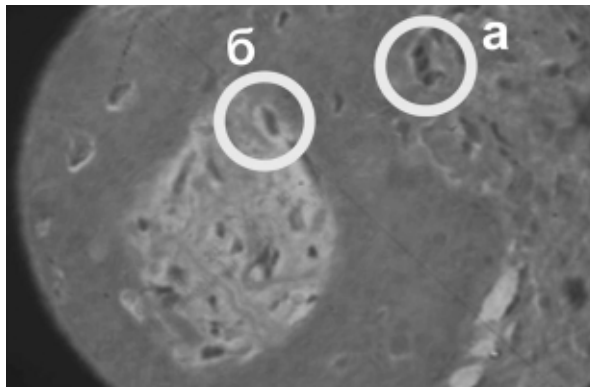


Рис. 1. Морфопрепарат костной ткани: а — остеокласт, б — остеобласт

РФА показал, что независимо от концентрации F^- в реакционной среде основная фаза всех образцов представлена апатитом: $d(E) = 3,440; 2,814; 2,778; 2,720; 1,943; 1,841$. Образцы, синтезированные при содержании фторида 0,01 и более 0,06 моль/л окристаллизованы хуже, чем остальные. При концентрации F^- более 0,02 моль/л синтезированные образцы содержали, по данным РФА, примесь CaF_2 . Молярное отношение $\text{Ca}/\text{P} = 1,67$, соответствующее стехиометрическому составу апатита, было установлено только для образца, синтезированного при минимальном содержании F^- 0,01 моль/л. В остальных образцах это отношение было $> 1,67$, что можно объяснить как примесью CaF_2 , так и замещением части фосфат-ионов карбонатными, поглощенными из воздуха.

Спектр ЯМР природного апатита (апатитный концентрат) имеет форму слегка изогнутого треугольника с острым пиком, тогда как спектр CaF_2 (флюорит) более уширен, симметричный с плоской вершиной. Диапазон химических сдвигов у этих веществ достаточно близок: 50 м. д. для фторида кальция, 55 м. д. для Фторгидроксилапатита. Сравнение формы ЯМР спектров синтезированных образцов, апатитного концентрата и фторида кальция позволили сделать вывод об отсутствии CaF_2 в составе образца, синтезированного при концентрации F^- 0,01 моль/л. Величина ХС резонансного сигнала синтезированного образца равна 55 м. д., что совпадает с таковой для апатитного концентрата. Наблюдаемый одиночный сигнал в спектрах ЯМР позволяет предположить, что в образце имеется только один тип ядер фтора.

Тип полимерной матрицы материала влияет на формирование минерального компонента и поведение материала при нагревании. В случае коллагеновой матрицы на кривой нагревания материала наблюдались следующие эффекты: 50—90 °С — эндотермический, соответствующий удалению воды; 220—320 °С и 425—530 °С — экзотермические, соответ-

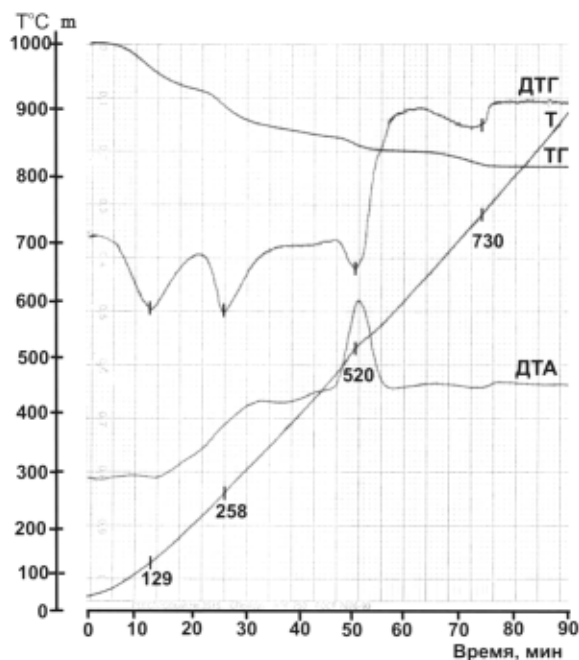


Рис. 2. Кривая нагревания альгинат-гидроксиапатитового композита

ствующие разложению коллагена. Термический анализ альгинатного образца (рис. 2) кроме эффектов удаления воды и разложения альгината обнаружил дополнительный эндотермический эффект в интервале температур 620—730 °С. Он, видимо, обусловлен разложением примесного карбоната магния, образующегося при синтезе материала или органической матрицы.

На рис. 3 представлен КР-спектр композита с солевым составом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_n\text{F}_{0,09}$. В области валентного колебания ОН-групп (3500 см^{-1}) наблюдается выраженная полоса с четким высокочастотным краем. В области больших длин волн (до 1250 см^{-1}) наблюдается совпадение спектра с КР-спектром природного апатита [5].

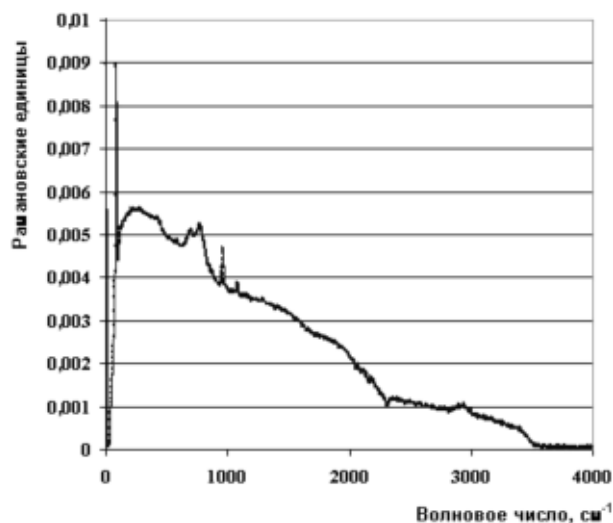


Рис. 3. КР-спектр образца состава коллаген-
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_n\text{F}_{0,09}$

Анализ приведенных данных показывает, что введение иона F^- в солевой компонент материала может быть обеспечено без образования примеси CaF_2 , а изменение органической матрицы не вызывает существенных отклонений в свойствах материала.

Литература

1. Litvinov S. D., Gabuda S. P. Nanocrystalline hydroxyapatite and apatite binding in a bone: skeleton fabrics and parenchymatous tissue regeneration under use of the collagen-salt nanocomposites. Program and Abstracts "Nanotech Insight 2007", Luxor, Egypt, 2007. P. 133—134.
2. Litvinov S. D. // European Journal of DRUG METABOLISM and pharmacokinetics. Vol. 28, № 2, 1998. P. 346—349.
3. Baylink D. J., and Lau K-HW. // Canadian Journal of Physiology and Pharmacology, 1994. Vol. 72, suppl. 1. P. 66.
4. Giesecke F., Rathje W. // Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1941. J. 74, N 1. S. 351—356.
5. Buznik V. M., Kozlova S. G., Gabuda S. P. et al. // Doklady Akademii Nauk. Doklady Chemistry, 2007. V. 413, № 1. P. 64.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. П. Петраков, В. В. Гузей, П. В. Мусихин
Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия

Целлюлоза является широко распространенным материалом, составляющим основу древесины, бумаги и многих текстильных волокон. Новые типы модифицированной целлюлозы находят применение в различных областях химической, целлюлозно-бумажной, текстильной промышленности, а также в медицине и микробиологическом производстве [1]. Следует отметить лабораторные исследования бумаги, позволяющие наносить изображения без использования красок. Целлюлоза ежегодно воспроизводится на планете, что делает её запасы неисчерпаемыми.

Целью работы является рентгенодифракционное исследование структуры целлюлозы. Исследуемым объектом служила древесина и полученная из неё целлюлоза. Использовались как хвойные, так и лиственные породы древесины. Годичные кольца древесины рис. 1 состоят из двух частей. Часть кольца большего диаметра называется весенней или ранней. Она состоит из тонкостенных волокон. Остальная часть кольца, имеющая меньший диаметр называется летней или поздней состоит из толстостенных волокон. Структура волокон влияет на качество полученного из них продукта. Целлюлоза, полученная из тонкостенной (весенней) части дает более плотную бумагу.

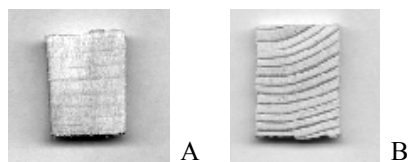


Рис. 1. Годовые кольца осины (А) и сосны (В)

Волокна древесины имеют ширину более 0.2 мкм видны в оптическом микроскопе и называются фибрилами. Фибриллы состоят из более мелких элементов — микрофибрилл. Диаметр микрофибрилл ~ 30 нм. Микрофибриллы состоят из пучков нанофибрилл (элементарных фибрилл) окруженных паракристаллической фазой. Поперечное сечение нанофибрилл ~ 7×3 нм. Нанофибриллы представляет собой хрупкие иглообразные кристаллы, образованные несколькими десятками регулярно расположенных молекул целлюлозы: $(C_6H_{10}O_5)_n C_6H_{12}O_6$, поэтому их иногда называют кристаллитами [2]. Атомы внутри молекулы связаны между собой ковалентными связями, а между молекулами действуют силы Ван-дер-Ваальса.

Рентгенодифракционные методы позволяют исследовать ближний порядок присущий для аморфных (неупорядоченных) областей и дальний порядок, которым обладают кристаллические (упорядоченные) области целлюлозы. В регулярно расположенных пучках молекул целлюлозы можно найти повторяющиеся области и принять их за элементарную ячейку [3]. По па-

раметрам и симметрии элементарной ячейки все известные типы целлюлозы разбиты на 5 модификаций: I, II, III, IV (Т) и X. Три первые модификации имеют моноклинную элементарную ячейку, а две последние — ромбическую.

Дифрактограммы с поперечных срезов сосны и осины, полученные на медном излучении, приведены на рис. 2. На дифрактограммах виден широкий максимум в области 22° и узкие пики в области углов 35, 45 и 54°. Пик вблизи 35° на дифрактограмме осины значительно интенсивнее, чем у сосны.

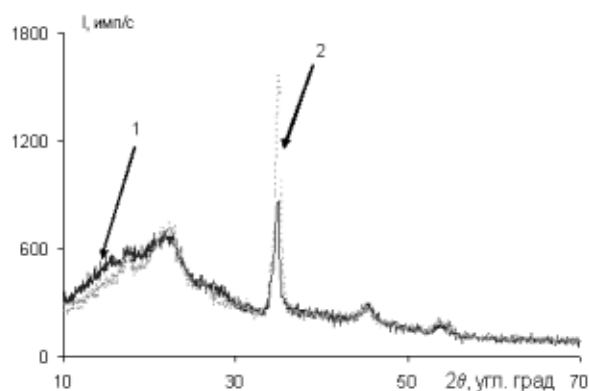


Рис. 2. Дифрактограмма сосны (1) и осины (2)

Дифрактограмма целлюлозы полученная из сосны приведена на рис. 3. Дифрактограмма состоит из трех пиков. Первый пик очень широкий и находится в угловой области 16°. Второй пик, самый интенсивный, расположен в области 22°. Третий пик, очень слабый, находится вблизи 35°.

Узкие пики на дифрактограммах свидетельствуют о наличии дальнего порядка и обусловлены дифракционным отражением от кристаллографических плоскостей. Широкий максимум указывают на наличие ближнего порядка, а его угловое положение определяется межатомным расстоянием [4].

Согласно уравнению Вульфа-Брэгга угловое положение узких пиков на рис. 2 указывает на наличие

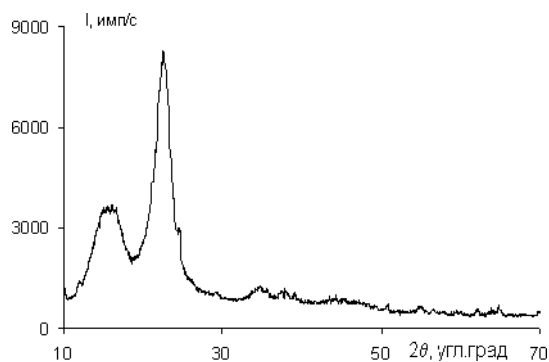


Рис. 3. Дифрактограмма целлюлозы, полученной из сосны

межплоскостных кристаллографических расстояний $d = 2.56, 1.98$ и 1.69 \AA . Межатомное расстояние r , найденное по уравнению Эренфеста [5]

$$2r \sin\theta = 1.23\lambda,$$

где θ — угловое положение широкого максимума, составляет 4.84 \AA .

В волокнах целлюлозы имеется кристаллическая фаза процентное содержание ее можно оценить по формуле [1]:

$$K = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max}} \times 100\%,$$

где I_{\max} — интенсивность пика в области 35° , I_{\min} — интенсивность минимума этого же пика со стороны меньших углов. Согласно дифрактограмм, степень кристалличности у осины составляет 80, а сосны 70 %. Следует обратить внимание на границы годовых колец на рис. 1. У осины границы менее заметны, что дает возможность высказать предположение, что чем выше степень кристалличности, тем менее заметны годовые кольца.

Согласно угловому положению 2-го и 3-го пиков на рис. 3 из древесины сосны получается целлюлоза модификации I, с параметрами элементарной ячейки $a = 8.2 \text{ \AA}$, $b = 10.3 \text{ \AA}$, $c = 7.9 \text{ \AA}$, $\beta = 84^\circ$. Угловое положение широкого максимума указывает на то, что в полученной целлюлозе межатомное расстояние увеличилось до 5.43 \AA .

Работа выполнена при финансовой поддержке целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (проект РНП.2.1.1.3425).

Литература

1. Байкла Н., Сегала Л. Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974. Т. 1. 499 с.
2. Байкла Н., Сегала Л. Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974. Т. 2. 510 с.
3. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Техничко-георетическая литература, 1952. 588 с.
4. Созин Ю. И. Дифрактометрия координационных сфер // Кристаллография, 1994. Т. 39. № 1. С. 10—18.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз. 1961. 604 с.

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Н. Н. Пискунова¹, Л. Э. Лапина²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,

²Отдел математики Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Существует более 20 минеральных веществ — макро и микроэлементов, в которых нуждается организм человека. Натрий — один из важнейших макроэлементов, участвующих в обмене веществ. Ионы натрия способствуют набуханию коллоидов тканей, что задерживает воду в организме, они также более чем на 30 % обеспечивают щелочные резервы плазмы крови. Основное количество натрия (около 80 %) организм получает из продуктов с добавлением поваренной соли. Можно сказать, что поваренная соль или NaCl — единственный минерал, который человек ест. В наши дни качество соли можно повысить, сочетая естественное выпаривание с современными методами кристаллизации. Так, накопленный в данной области опыт позволил одной из крупных соледобывающих компаний смонтировать на восточном побережье Средиземного моря установку, производящую 2,5 т соли в час со средним размером кристаллов до 2 мм.

Кристаллы хлорида натрия благодаря простоте получения являются весьма удобным модельным объектом для изучения общих закономерностей процессов образования как неорганических, так и органических кристаллов. Эксперименты с такими простыми объектами позволяют решить многие проблемы

технологии синтеза качественных кристаллов, например для оптоэлектронной промышленности; их полезность так же очевидна, как и необходимость получения крупной соли для пищевой промышленности.

В данной работе рассматривается вопрос о морфологической устойчивости поверхности растущего кристалла. Кристалл получится однородным только в том случае, если его поверхность в каждый момент времени однородна. Случайно появившаяся на каком-либо участке поверхности неоднородность может сохраняться, затухать или усиливаться [3]. Интересным является то, насколько поверхность кристалла способна регулировать этот процесс, и какие факторы могут привести к потере устойчивости. Основные причины, приводящие к потере устойчивости — непостоянное поверхностное пересыщение и адсорбция примесей. О неравновесной адсорбции примесей можно судить, оценивая влияние расстояния между ступенями на их скорость. Этот показатель является очень важным в изучении процессов роста кристаллов.

Ранее нами было исследовано поведение поверхности кристаллов хлорида натрия в пересыщенном растворе с помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ). С помощью новой методики обработ-

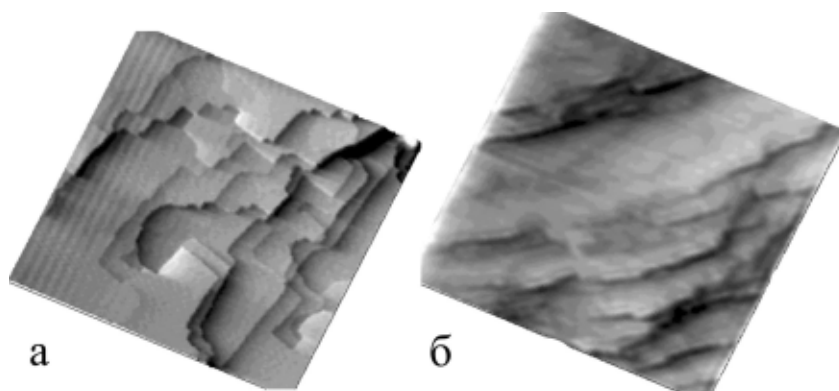


Рис. 1. Поверхность кристаллов хлорида натрия на 17-й минуте первого (а) и второго (б) экспериментов. Размер изображений 7×7 мкм

ки получаемых АСМ — изображений были подробно рассмотрены два примера (рис. 1, а, б) эволюции поверхности в процессе роста из раствора [1]. Условия проведения первого и второго экспериментов были одинаковые, единственное отличие состояло в том, что исследуемые грани изначально были обращены книзу и вверх соответственно.

По эмпирическим распределениям скоростей и расстояний между ступенями были найдены средние значения тангенциальной скорости, расстояния, а также флуктуации этих параметров за каждый промежуток времени. Анализ результатов первого эксперимента указывал на близость к состоянию стационарного роста. Результаты второго эксперимента (рис. 1, б) оказались весьма интересными, было обнаружено существенное увеличение нормальной скорости роста к концу съемки, а флуктуации параметров значительно менялись. Были выделены три особые области, в которых происходило такое резкое увеличение амплитуды флуктуаций. Как было показано далее [2], в эти три промежутка времени активизировались самоорганизационные процессы, которые выражались в формировании кинематических волн плотности ступеней роста на поверхности кристалла.

Визуально (рис. 1) может показаться, что во втором эксперименте поверхность кристалла более гладкая, а ступени в течение эксперимента не меняют на-

правления движения. Однако, оба рассматриваемых случая представляют собой примеры морфологически неустойчивых поверхностей, тем не менее, в первом случае эта неустойчивость выражена значительно меньше, чем во втором. На рис. 2 представлены результаты, демонстрирующие влияние расстояния между ступенями на их скорость в течение всего первого (рис. 2, а) и второго (рис. 2, б) экспериментов. Как видно для второго эксперимента, одному и тому же интервалу расстояний между ступенями соответствует более широкий спектр скоростей.

Данные о скоростях ступеней (всего около 2000 значений для каждого эксперимента) осреднялись по расстоянию между ступенями с шагом 50 нм. Полученное среднее значение скорости приписывалось середине интервала осреднения. В первом эксперименте средние значения скорости находятся в пределах от 3 до 6 нм/с во втором — от 6 до 27 нм/с. Для сглаживания данных искалась функция в виде прямой, параболы, а также в виде многочленов третьей и четвертой степени. Оказалось, что многочлены третьей и четвертой степени существенно не увеличивают точности сглаживания. Поэтому мы остановились на функции вида $v = a + bx + cx^2$, где v — тангенциальная скорость ступеней, x — расстояние между ступенями. Очевидно, что парабола, описывающая данные второго эксперимента является более крутой по сравне-

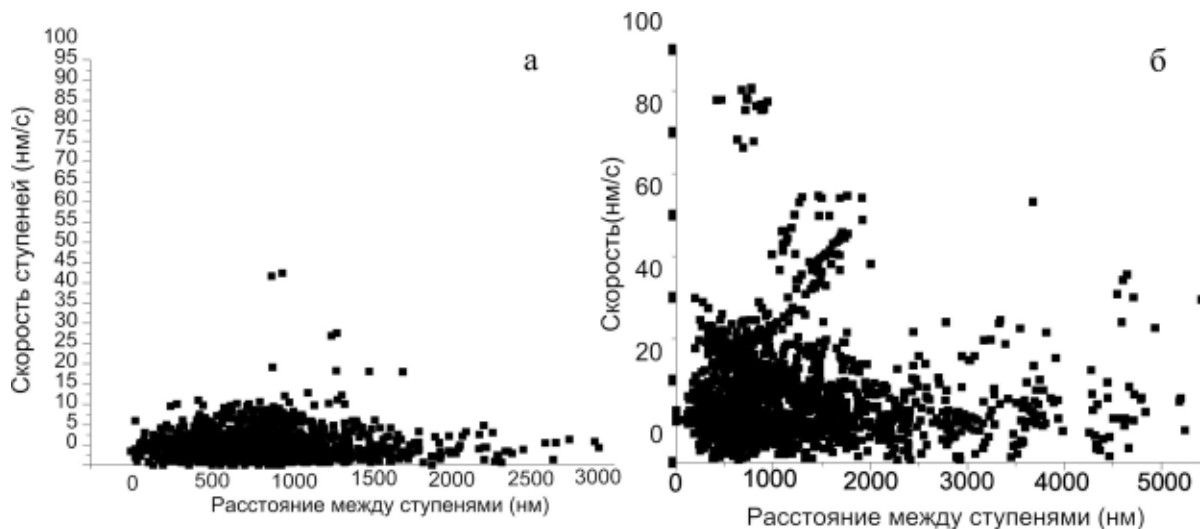


Рис. 2. Влияние расстояния между ступенями на их скорость в течение первого (а) и второго (б) экспериментов

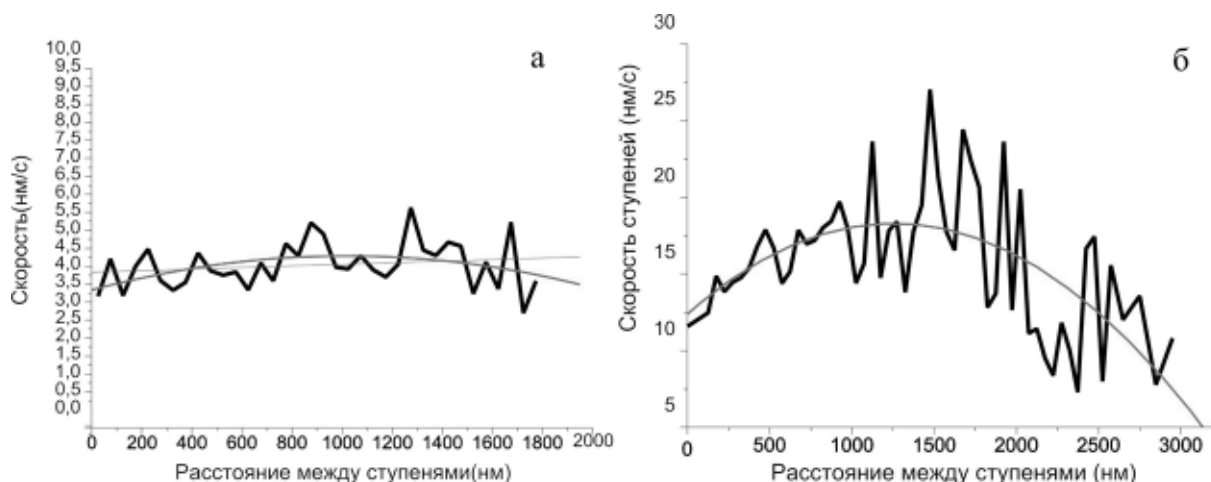


Рис. 3. Зависимость скорости ростовых ступеней от расстояния между ними. (а) — первый, (б) — второй эксперимент

нию с параболой, описывающей первый эксперимент (рис. 3, а, б). Можно предположить, что зависимость $v = a + bx + cx^2$, где $c < 0$, является универсальной зависимостью и для других веществ. Отрицательное значение коэффициента c означает, что при уменьшении расстояния между ступенями их скорость уменьшается, происходит торможение близкорасположенных ступеней, как в начале второго эксперимента (рис. 3, б). Скорость ступеней также уменьшится в том случае, если расстояние между ступенями становится больше некоего значения (для второго эксперимента это около 1500 нм), что физически означает нехватку строительного материала. Этот случай реализуется, когда подвод строительных единиц к поверхности осуществляется медленнее, чем их встраивание в кристалл, т.е. скорость роста лимитируется объемной диффузией (транспортными процессами).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 05-05-65112), НШ-5191.2006.5, Фонда содействия отечественной науке.

Литература

1. Piskunova N. N., Rakin V. I. Statistical analysis of dynamics of elementary processes on the surface of the growing crystal (by the AFM data) // *J. of Crystal Growth*, 2005. V. 275, I. 1-2, P. 1661—1664.
2. Пискунова Н. Н. Кинематические волны плотности ступеней на поверхности растущего кристалла: порядок через флуктуации // *Материалы IV Международного минералогического семинара “Теория, история, философия и практика минералогии”*, Сыктывкар. С. 272—274.
3. Рашкович Л. Н. Атомно-силовая микроскопия процессов кристаллизации в растворе // *Соросовский образовательный журнал*, 2001. Т. 7, № 10. С. 102—108.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ И ОТЖИГА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНАТНЫХ РАДИКАЛОВ В БИОГЕННОМ И СИНТЕТИЧЕСКОМ ГИДРОКСИАПАТИТЕ

В. В. Радчук¹, А. Б. Брик²

¹ Институт телекоммуникаций и глобального информационного пространства НАНУ,

² Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАНУ, Киев, Украина

Высокоминерализованные биологические ткани, такие как кости и эмаль зубов, содержат соответственно (65—75) и (95—97) весовых процентов минерального вещества, которое состоит из отдельных наноразмерных частиц, погруженных в водно-органическую матрицу [1]. Минеральная компонента костей и эмали зубов, которые принято называть биоинералами, представлена в основном гидроксиапатитом. Наиболее распространенной примесью в минеральной компоненте биоинералов является карбонатное вещество. Кости и эмаль зубов содержат до нескольких процентов карбонатного вещества [1]. Количество карбонатных примесей в костях и зубах изменяется с возрастом биоло-

гического объекта, а также при заболеваниях этих биологических тканей. Процессы деминерализации костей в условиях невесомости существенно связаны с изменениями количества и мест локализации карбонатного вещества. Состав и тип карбонатных примесей существенно влияют на процессы ассимиляции костной тканью имплантатов, которые изготавливают на основе гидроксиапатита. Ретроспективная дозиметрия человека, основанная на электронном парамагнитном резонансе (ЭПР) эмали зубов, связана с определением количества парамагнитных карбонатных радикалов, которые продуцируются облучением. Таким образом, карбонатное вещество играет важную роль в функционировании ко-

стей и зубов, а информация о характеристиках этого вещества в биоминералах имеет большое значение для решения широкого круга фундаментальных и прикладных проблем [1—4].

Для определения характеристик карбонатного вещества в костях и эмали зубов важным является исследование синтетического гидроксилapatита с примесями карбонатного вещества, поскольку изменяя условия синтеза, можно моделировать разные ситуации, которые встречаются в биологических тканях. При этом можно получать апатиты, в которых карбонатные ионы CO_3^{2-} локализованы в позициях, как фосфорных тетраэдров (В-тип), так и гидроксильных групп (А-тип). Изучению карбонатного вещества в биогенном и синтетическом апатите посвящено значительное количество исследований, выполненных с помощью инфракрасной спектроскопии (ИКС), рентгеноструктурного анализа (РСА), а также метода ЭПР [1—4]. Однако, многие важные вопросы, связанные с местами локализации, стабильностью и другими свойствами карбонатного вещества в апатитах, остаются изученными недостаточно.

Нами исследованы биогенные и синтетические карбонат содержащие апатиты разного типа. Биоминералы были представлены эмалью зубов человека, а также бедренными костями крысы и коровы. Синтетические материалы были представлены карбонатапатитами А-типа и В-типа, которые были синтезированы по разным технологиям [3]. Основные измерения выполнены методом ЭПР. Дополнительные измерения выполнены с помощью РСА и ИКС. Перед регистрацией спектров ЭПР для перевода карбонатного вещества в парамагнитное состояние образцы облучались с помощью гамма лучей изотопа ^{60}Co . Облучение образцов проводилось после отжига образцов в диапазоне температур 100—1000 °С.

После облучения указанных материалов рентгеновскими или гамма лучами в них можно зафиксировать широкий набор парамагнитных центров, связанных с карбонатными радикалами CO_2^- , CO_3^- и CO_3^{3-} . ЭПР характеристики этих радикалов описаны, во многих работах (смотри, например, [3]). Интенсивности сигналов ЭПР рассматриваемых карбонатных радикалов существенно зависят от температуры отжига образцов, а также от последовательности процедуры отжига и облучения. В данной работе облучение образцов проводилось после их отжига. Такая процедура позволяет исследовать влияние отжига на количество предцентров, которые при облучении захватывают или теряют электрон и переходят в парамагнитное состояние. Роль предцентров могут играть примеси, дефекты или какие-либо другие нарушения периодичности кристаллической структуры. Для карбонатсодержащих парамагнитных радикалов предцентрами, как правило, являются либо карбонатные ионы CO_3^{2-} , либо молекулы CO_2 . Таким образом, с помощью ЭПР можно определять количество и места локализации карбонатных ионов CO_3^{2-} и молекул CO_2^0 , а также исследовать влияние отжига и облучения на характеристики карбонатного вещества в биогенном и синтетическом апатите.

Нами изучены места локализации и свойства предцентров, которые при облучении переходят в парамагнитное состояние и формируют карбонатные радикалы разного типа. Показано, что предцентрами парамагнитных радикалов CO_2^- являются в основном молекулы CO_2 , локализованные в водно-органической матрице или в позициях гидроксильных групп вблизи поверхности нанокристаллов. Молекулы CO_2 , локализованные в позиции гидроксильных групп, обладают высокой термостабильностью и распадаются при температуре отжига $T > 700$ °С. Установлено, что для биогенных карбонатапатитов парамагнитные радикалы CO_3^- формируются из ионов CO_3^{2-} которые локализованы на поверхности нанокристаллов. Для синтетических карбонатапатитов В-типа ионы CO_3^{2-} , продуцирующие CO_3^- радикалы, кроме поверхности, могут быть локализованы также в позициях гидроксильных групп. Радикалы CO_3^- , локализованные на поверхности биогенных нанокристаллов, обладают низкой стабильностью и распадаются при комнатной температуре. Показано, что парамагнитные радикалы CO_3^{3-} формируются из ионов CO_3^{2-} , локализованных в позициях фосфорных тетраэдров. В исходных (неотожженных) образцах биогенных и синтетических карбонатапатитов парамагнитные радикалы CO_3^{3-} имеют короткое время жизни, что затрудняет регистрацию соответствующих сигналов ЭПР. Отжиг биогенных и синтетических карбонат апатитов В-типа при $T \geq 600$ °С стабилизирует парамагнитные CO_3^{3-} радикалы, что позволяет регистрировать сигналы ЭПР, обусловленные CO_3^{3-} радикалами. Установлено, что карбонатное вещество в апатитах, кроме углеродсодержащих молекул и ионов, присутствует также в форме примесных минеральных фаз (кальцит, доломит, магнезит).

Показано, что сопоставление данных о карбонатном веществе в биогенных и синтетических апатитах, полученных методами РСА, ИКС и ЭПР, является не тривиальной задачей. Например, в исходных образцах синтетического апатита В-типа основная масса карбонатного вещества находится в позиции фосфорных тетраэдров в виде карбонат ионов CO_3^{2-} , что фиксируется с помощью РСА, однако обнаружение этого карбонатного вещества методом ЭПР является или затруднительным или невозможным. С другой стороны карбонатное вещество, которое локализовано на поверхности наночастиц и, соответственно играет особую важную роль в функционировании минерализованных тканей и в процессах ассимиляции имплантатов, не может быть исследовано с помощью РСА, но доступно для исследований методом ЭПР. Прямая корреляция между данными о карбонатном веществе, полученная с помощью РСА, ИКС и ЭПР, как правило, отсутствует.

Работа выполнена при частичной поддержке Министрства образования и науки Украины.

Литература

1. Корраго А. А. Введение в биоминералогию. СПб.: Недра, 1992. 280 с.

2. Радчук В. В., Брик А. Б. Свойства нативных и радиационно-стимулированных радикалов в эмали зубов // Минералогический журнал, 2006. Т. 28. № 4. С. 21—31.

3. Брик А. Б., Шпак А. П., Карбовский В. Л. ЭПР биоинтеральных и синтетических карбонат содержащих апатитов //

Минералогический журнал, 2005. 27. № 1. С. 5—26.

4. Brik A. B., Rozenfeld L. G., Haskell E. H. Formation mechanisms and localization places of $\text{CO}_2^{\cdot-}$ radicals in tooth enamel // Mineralogical Journal, 2000. 22. No 5/6. P. 57—67.

ПРИРОДНЫЙ КАРБИНОПОДОБНЫЙ УГЛЕРОД

Т. Г. Шумилова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Карбин является одной из наименее известных модификаций углерода. Он был открыт еще в 1960 году Ю. П. Кудрявцевым и др. [1], однако, его существование и уникальные свойства до сих пор еще не получили широкой известности, особенно в области минералогии. Структуру карбина слагают атомы углерода, собранные в цепочки двойными связями (b-карбин) и чередующимися одинарными и тройными связями (a-карбин). Полимерные цепочки имеют изгибы с цепочечными вакансиями, в местах которых полимерные цепочки соединяются между собой. Карбиноподобные материалы благодаря их уникальным свойствам могут широко применяться в различных областях человеческой деятельности, но особенное значение придается их использованию в медицине, как веществам с высокой биосовместимостью. Уже в настоящее время карбиноводобные материалы применяются для изготовления высокопрочных высококачественных шовных материалов, в хирургической ортопедии для изготовления искусственных суставов и т. д. [2].

До недавнего времени были известны единичные находки углерода с sp^2 -тиром гибридизации, среди которых отмечаются в первую очередь объекты импактного метаморфизма с проявлениями чаоита в виде микроскопических ламелей, а также некоторые виды графитов с признаками присутствия карбиновой составляющей.

В процессе минералогических исследований нами впервые были обнаружены самостоятельные карбиноподобные (полуаморфные) формы в эклогитизированных гнейсах Шумихинского комплекса (Средний Урал) [3]. В данном объекте обнаружены многочисленные зерна карбиноподобного углерода, содержание которого составляет 0.п % по объему на исходную породу. Исследованные частицы карбиноподобного углерода имеют черную окраску, практически не блестят или характеризуются слабым жирным блеском, как правило, они имеют размеры около 100 мкм и относятся к легкой фракции ($2.3 < \rho < 2.43 \text{ г/см}^3$).

Выделены два типа карбиноподобного вещества по морфоструктурным признакам — волокнистовидное и стекловидное (рис. 1).

Волокнистовидные образования сложены плотно упакованными вытянутыми и изогнутыми вкрест уд-

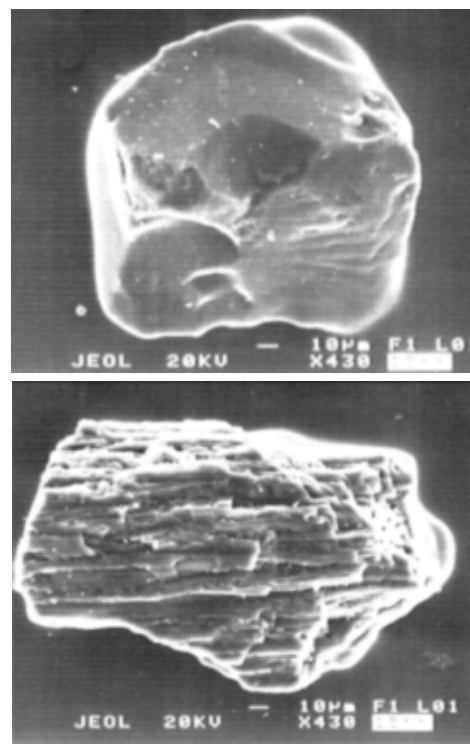


Рис. 1. Природный карбиноподобный углерод: а) стекловидный, б) волокнистовидный

линению слоями, что придает частицам столбчатый облик. Это также хорошо проявляется при исследовании с помощью высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (рис. 2). При раздавливании такие зерна легко распадаются на “волоконца”. Кроме параллельно-волокнистовидных встречаются и спутанно-волокнистовидные зерна.

Частицы стекловидного карбиноподобного углерода по окраске и блеску выглядят аналогично волокнистовидному, но характеризуются другими морфологическими особенностями. Они имеют преимущественно изометрично-неправильную форму, как правило, с гладкой поверхностью и стекловидным изломом. Морфологические особенности хорошо отражают особенности внутреннего строения данной разновидности, имеющего элементы стеклоподобного состояния.

Исследованные карбиноподобные вещества имеют полуаморфное строение, выражающееся малочис-

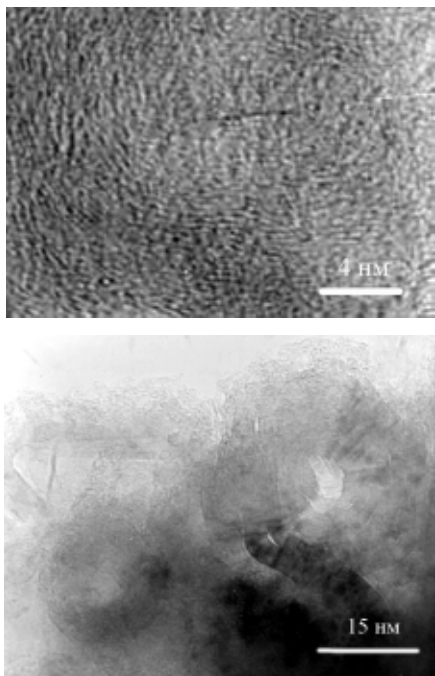


Рис. 2. Внутреннее строение природного карбиноподобного углерода по данным высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии: а) стекловидного, б) волокнисто-видного

ленным набором линий на дебаеграммах. Волокнистовидный карбиноподобный углерод характеризуется только двумя линиями — 0.415 (интенсивность 10 баллов) и 0.303 нм (1); стекловидный имеет пять отражений — 0.427 (10), 0.362 (1), 0.322 (2), 0.1455 (2), 0.1443 нм (1).

Элементный состав данных карбиноподобных образований исследован с помощью микронзондового анализа и CHNS-O-анализа. Установлено, что образцы содержат примесь водорода до 3 % и серы до 0.п %. Обнаруженный природный карбиноподобный углерод реагирует с бромсодержащими соединениями. При контакте с тетрабромметаном он адсорбирует бром, содержание которого при этом может достигать 7 % в приповерхностной зоне образца. Реакция с бромом является качественным признаком присутствия двойных и тройных связей в веществе. Термическое окисление карбиноподобного углерода начинается при температуре 360 °С, максимум экзотермического эффекта соответствует 510 °С.

Несмотря на то, что это находки карбиноподобного углерода на данный момент являются редкостью, теоретически они могут быть достаточно широко распространены, в частности, в природных твердых битумах с высоким содержанием углерода. Кроме того, они могут быть обнаружены среди неграфитизирующихся углеродных веществ с высоким содержанием двойных и тройных связей между атомами углерода. Проблема обнаружения данных форм углерода в природе связана с недостаточной информированностью минералогов не только о свойствах и методах диагностики, но и о самом существовании карбиноподобного углерода.

Диагностика карбина и карбиноподобного углерода имеет ряд технических сложностей, связанных с использованием высокоэнергетических методов, применение которых часто приводит к трансформации карбина в другие фазы углерода. После длительных исследований мы пришли к выводу, что наиболее щадящими приемами обнаружения карбина и карбиноподобных природных веществ являются низкоэнергетические спектроскопические методы, такие, как ИК-спектроскопия и низкоэнергетическая рентгено-флуоресцентная электронная спектроскопия, ожэ-спектроскопия, которые желательно использовать в совокупности с другими традиционными методами исследования углеродных веществ.

Поскольку карбиноподобные вещества являются уникальными технологическими материалами, то при обнаружении их в природе в больших количествах они могут стать важным стратегическим сырьем.

Автор выражает благодарность Дж. Акаи за помощь в проведении исследований в применении высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии.

Литература

1. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М. Карбин — новая аллотропная форма углерода // Вестник АН СССР, 1978. № 1. С. 70—78.
2. Kudryavtsev Yu. P., Evsyukov S., Guseva M. et al. Carbyne — a linear chainlike carbon allotrope // Chemistry and Physics of carbon, 1997, Marchel Dekker, Inc. New York-Basel-Hong Kong, P. 2—70.
3. Шумилова Т. Г. Карбиноподобный углерод и его псевдоморфозы в зоне эклогитизации (Шумихинский комплекс, Средний Урал) // Докл. АН, 2002. Т. 383, № 2. С. 248—250.

ОТКРЫТАЯ ПРОБЛЕМАТИКА

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ КОМПОНЕНТ НЕФТИ МОРДОВО-КАРМАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

Г. И. Васильев, С. С. Морякова, С. Г. Васильев, В. Д. Скирда
Казанский государственный университет, Казань,
Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия

В настоящее время нефтяные месторождения Татарстана в основном выработаны и оставшиеся запасы нефти представляют собой высоковязкие нефти с высоким содержанием асфальтенов и парафина. Проблема извлечения такой нефти предполагает понимание характера молекулярного ее движения в пористой среде и процессов происходящих при добыче. Проблема заключается в том, что нефть сама по себе представляет собой сложный объект с точки зрения исследования трансляционной подвижности молекул. Это смесь большого числа индивидуальных компонент находящихся в термодинамически неравновесном состоянии. Возможности построения фазовых диаграмм таких веществ, крайне ограничены, если вообще возможны в настоящее время. Мы сделали попытку оценить молекулярную подвижность, хотя бы отдельных компонент, которые могут быть выделены из нефти. Обзор литературы показывает, что классификация нефти основана чаще всего на чисто технологическом подходе. Например, фракционный состав определяют по температурам кипения каких-то компонент, определяют их долю и т. д. и, как правило, до выделения индивидуальных компонент дело не доходит. Температуры кипения отдельных компонент могут быть близки, хотя их свойства могут существенным образом отличаться с точки зрения исследования молекулярной подвижности.

Наиболее тяжелыми фракциями нефти являются смолы и асфальтены, наличие которых, как предполагают, определяет весь комплекс реологических характеристик нефти. Выделение асфальтенов и смол основано, главным образом, на различной растворимости этих веществ в различных растворителях. Мы будем придерживаться общепринятой терминологии, хотя осмелимся предположить, что смолы и асфальтены не различаются по химическому строению индивидуальных молекул в них входящих, а их различие заключается в молекулярной массе и, соответственно, в их агрегатном состоянии. Смолы имеют меньшую молекулярную массу и находятся в жидком состоянии при нормальных условиях, а асфальтены с молекулами большей массы представляют собой твердые тела. Задачей данного исследования является получение асфальтенов из нефти конкретного месторождения и исследование характеристик молекулярного движения в них.

В качестве объекта исследования служит нефть Мордово-Кармальского месторождения Республики Татарстан. Данная нефть относится к классу тяжелых, высоковязких. Для выделения асфальтенов из нефти мы использовали углеводороды различного строения.

В качестве линейных были использованы пентан, гексан, гептан и октан, помимо них, были использованы циклический циклогексан и разветвленный изооктан.

Высаживание асфальтенов производили следующим образом: К нефти добавляли не менее чем 10-кратный объем растворителя, затем тщательно перемешивали и отбирали выпавший осадок. Для ускорения процесса осаждения использовали центрифугу (примерно 8000 g, в течение 3—5 минут). Затем к полученному осадку добавляли новую порцию растворителя и снова высаживали на центрифуге. Данный процесс повторяли до тех пор, пока добавление растворителя не приводило к изменению его цвета. Далее осадок фильтровали и высушивали.

Выяснилось, что растворимость существенным образом зависит от строения молекул растворителя, о чем свидетельствует рис. 1, на котором приведена зависимость количества выделенного асфальтена от числа атомов углерода в молекуле растворителя. Зависимость носит линейный характер. Наибольшее количество асфальтенов выделяется при использовании пентана, а наименьшее при использовании октана. В случае циклогексана количество асфальтена выпавшего в осадок было гораздо меньше, чем в случае гексана. Хотя данные молекулы имеют практически одинаковую молекулярную массу и отличаются только строением. Если сопоставить октан и изооктан — молекулы, которая имеет три концевые метильные группы, то видим существенное увеличение количество асфальтенов, выпадающих в осадок в изооктане по сравнению с октаном.

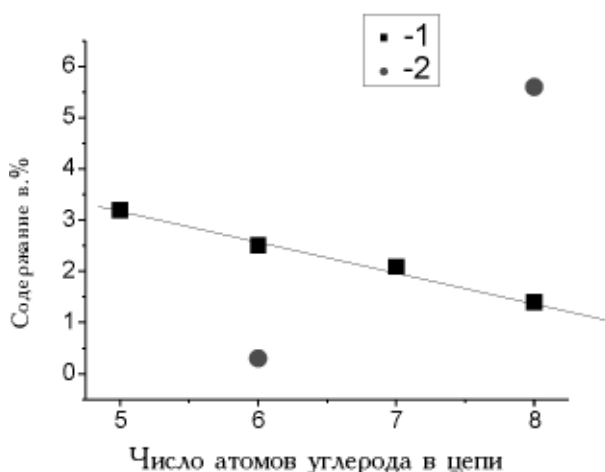


Рис. 1. Зависимость количества выделенных асфальтенов от числа атомов углерода в молекуле растворителя
1 — линейные углеводороды, 2 — циклические и разветвленные (циклогексан и изооктан)

Для исследования характеристик молекулярного движения нами был использован метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, позволяющего измерять коэффициента самодиффузии в гетерогенных средах. Полагая, что деасфальтенизированная нефть не имеет компонент, сильно влияющих на вязкость, мы измерили зависимость коэффициента самодиффузии для исходной нефти и деасфальтенизированной гексаном и гептаном от температуры. Зависимость приведена на рис. 2. Деасфальтенизированные нефти получали простым выпариванием растворителя до постоянного веса.

Зависимости имеют излом, что свидетельствует о структурном переходе, связанном, надо полагать, с плавлением асфальтенов или им подобных веществах. Полагая, что парафины уже вымыты углеводородными растворителями и компонентой, которая может плавиться является только асфальтены, можем заключить, что последние до конца не экстрагируются. Деасфальтенизированная гексаном нефть имеет большую молекулярную подвижность, что и понятно, поскольку в гексане выпадает больше асфальтенов и нефть становится более “легкой” и наоборот. Тот факт, что исходная нефть занимает промежуточное положение между зависимостями для асфальтенизированных нефтей из гексана и гептана можно объяснить тем, что выпаривание из гептана происходило при повышенной до 55 °С температуре. При этом из

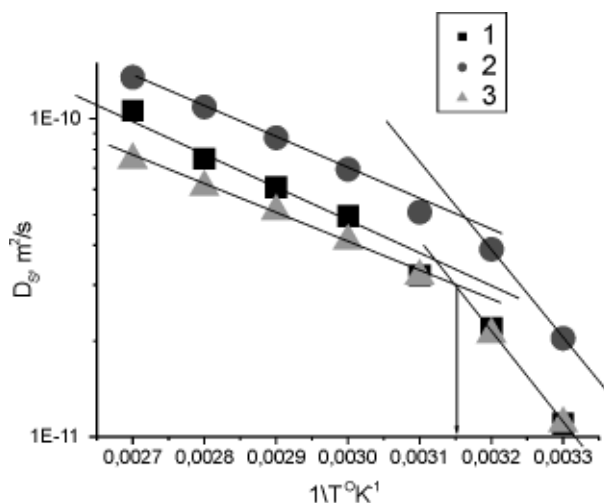


Рис. 2. Зависимость самодиффузии молекул нефти от температуры для нефти Мордово-Кармалевского месторождения. 1 — исходная нефть, 2 — деасфальтенизированная гексаном, 3 — деасфальтенизированная гептаном

самой нефти могли улетучиться легкие компоненты самой нефти.

Исходя из зависимости на рис. 2 можем сделать вывод о том, что часть асфальтенов все-таки остается в составе нефти после осаждения.

Работа выполнена при поддержке гранта RUP 1331 (Технологическая компания Шлюмберже — США).

Zr-НАСТУРАН ИЗ ХИАГДИНСКОГО U-МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЗАБАЙКАЛЬЕ

Ю. М. Дымков¹, О. А. Дойникова², Д. И. Кринов², А. П. Алёшин²

¹ Всероссийский НИИ химической технологии,

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, Москва, Россия

Pseudomorphs of Zr-pitchblende after presumably coffinite crystals were discovered by SEM in the ores of the Khiagda sedimentary-epigenetic uranium deposit. Pseudomorphs consist of compact aggregate of partly ordered half-micron size spherical globules of pitchblende and uraninite crystals with central zircon inclusions. The texture of the mineral aggregates of the pseudomorphs reveal the features of endotaxial gel crystallization.

Уникальная разновидность цирконий содержащего-настурана, найдена в обломке гидротермально измененного каменного угля среди песчаников и конгломератов в керне (проба 1к-19) с глубины 179 м на осадочно-эпигенетическом месторождении Хиагдинское, Забайкалье, Россия. Хиагдинское месторождение урана палеодолинного типа содержит рудные залежи, сложенными неогеновыми вулканогенно-осадочными породами: в основном песками и гравелитами, с обломками туфов и стекол [1]. Богатые U-руды приурочены к породам с высокой восстановительной емкостью. Они относятся к трудновоскрываемым и выщелачиваемым и рассматриваются как неблагоприятный фактор для процесса ПВ, так как уран находится в четырехвалентной форме [2].

Цирконий содержащий настуран относится именно к таким минералам. Он обнаружен при микроскоп-

довом рядовом изучении пробы из богатых руд, подготовленных для ПВ и прошедших технологический эксперимент статического выщелачивания, выполненный А. С. Салтыковым. Породы находились в слабом (20 г/л) растворе серной кислоты в течение 7 дней, Сделанные в эпоксидном цементе полированные шлифы, в связи с тонкозернистостью минералов изучались преимущественно на АСЭМ.

Zr-настуран образует гнезда (~1×1,4 мм), сложенные зернистым агрегатом субгедральных кристаллов различной величины, в том числе и относительно крупных до 100 мкм в длину, с включениями близких по размерам кристаллических зерен пирита. Линзы занимают раздувы в центральных частях прожилка, образовавшегося при термохимических и текстурных (пластических) преобразованиях угля. По зальбандам прожилка выделяются зоны активного эпигенетического воздействия

на уголь, обогащенные битумоидами, пропитанными дисперсными сульфидами железа. Вдоль контакта, во внешней зоне настурановых линз в виде полос и пятен отчетливо выделяются агрегаты своеобразных “пластических” микротекстур, где оксиды урана, плотные скопления дисперсоидов сульфидов железа и органики образуют взаимопроникающие сращения.

Выполнено более 20-ти ЭД анализов. По предварительным результатам 20-ти микрозондовых ЭД-анализов Zr-настурана, количество циркония колеблется в пределах 0,34 (0,46 ZrO₂)—4,17 (5,63) %, единично — до 4,63 (6,26) %.

Многочисленные ЭД-спектры указывают на постоянную связь в настуране Zr и Si, поэтому можно предполагать, что основной Zr-минерал — циркон. В участках изменения зачастую уменьшаются или исчезают пики Si, что может говорить о диспергации циркона и образовании бадделейита при выносе кремния. 12 анализов взяты из окисленных участков настурановых гнезд, с содержанием U 10—62 %, а Zr до 4,6 мас. % и примесями разложившегося коффинита, пирита, нингиюита и других фосфатов U.

Судя по срезам, псевдокристаллы Zr-ураноксида имеют форму комбинаций слабо удлиненных тетрагональных призм с тупыми дипирамидами, т. е., характерную для циркона и коффинита форму кристаллов, достигающих в длину 100 мкм и могут рассматриваться как псевдоморфозы. Малоизмененные псевдокристаллы в отраженном свете — светлоглоубого цвета. Уже при изучении изображений настуранов в отраженном свете (в том числе в темном поле) на заметна шагреньевая поверхность полировки настурана, причем не только голубого, но и серого цвета. При более детальном изучении в АСЭМ при увеличении от 4 до 10 тысяч крат заметна микрогетерогенность Zr-ураноксида. Основная масса его представляет собой геометрически (кристаллографически) более или менее упорядоченный плотный агрегат полумикронных, в основном изометричных, или слабоудлиненных округлых зональных зерен (глобул), состоящих из двух минералов. В отраженных электронах на фоне чисто белых ураноксидных глобул выделяются серые ядра нановключений или черные пустоты от них. В наименее измененных участках ядра гетерогенных зерен изометричны нередко квадратные, со стороной квадрата обычно менее 0,15 мкм. Количество и размеры посторонних включений в разных зернах различны. Зная о наличии в циркониевом настуране Zr и Si, можно предполагать, что включения, дающие в срезах квадраты и другие угловатые формы ядер, соответствуют поперечным сечениям нанокристаллов циркона. Псевдокристаллы имеют блоковую структуру. О блоковой кристаллической структуре говорит групповая ориентированность срезов глобул в различных направлениях. Есть разрезы, явно перпендикулярные оси четвертого или третьего порядка: на них видны группы одноименно ориентированных четырехугольных, и, соответственно, группы треугольных и шестиугольных белых рамок ураноксида с темными ядрами.

Полированная поверхность Zr-ураноксида в отраженных электронах “урановая”: белая на большом

протяжении, гладкая, в более тонких деталях равномерно зернистая, покрытая слабовыпуклыми бугорками диаметром 0,1 мкм. Вокруг крупных пор и ямок в зонах изменений поверхность становится более резко нанорельефной и приобретает серые тона. Наблюдались в срезах квадраты с включениями циркона по типу “песочных часов”, но в большинстве своем ядра циркона и в глобулах и в квадратах оксида имеют искаженные скелетные формы, напоминающие разрезы реберников. В участках с малым содержанием циркония глобулы сложены почти целиком U-оксидом, в некоторых из них можно разглядеть иногда 2—3 серые угловатые тончайшие ветви дендрита-вершинника, циркона, растущие из центра к углам глобулы. В серых участках поверхности, где четко видна ее наноскульптура, структурная картина участка напоминает скол мелкозернистого “письменного гранита”, с той разницей, что вместо полевого шпата видим белое поле плотно упакованных кристаллических глобул оксида урана, а вместо кварца циркон(?) или нанопустотки.

Помимо наноскульптуры, обусловившей бугристый шагреньевый рельеф поверхности, в темных участках хорошо заметен более грубый микрорельеф многочисленных кольцевых валиков светлых поверхностных нанозерен. Диаметр колец таких валиков 2—3 мкм. Другие геометрические фигуры (квадраты, прямоугольники) на поверхности, заметные на фоне ковра наноформ и крупных колец — это “рамочные” формы из валиков. В виде групп параллельных друг другу квадратных и прямоугольных рамок различных размеров до десятка микрон. Показывают рамки на границы каких-то блоков или это память о ранее существовавших структурах — сказать трудно. Призматические тетрагональные и скелетные кристаллы, принадлежащие предположительно циркону, окружены белым, высокоотражающим U-минералом. Внешний диаметр образовавшихся гетерогенных зерен — 0,5 мкм.

Поскольку в нем нет ни кремния ни фосфора, U-минерал здесь безусловно ураноксид. Есть прямые факты, свидетельствующие о том, что до ураноксида существовал уже коффинит. Это классическое обрастание агрегата и отдельных псевдокристаллов (по коффиниту) оторочкой псевдокристаллов Zr-настурана. Известно также [3], что в отдельных залежах экзогенно-эпигенетических месторождений Зауралья ураноксид наблюдался в виде псевдоморфоз по кристаллам коффинита.

Из возможных первичных тетрагональных урановых соединений — “праминералов” можно отметить и ряд известных U-оксидов: α-, β-, γ-, U₃O₇ [4]. Из них устойчив до 300 °С в гидротермальных условиях γ-U₃O₇, по составу близкий эпигенетическим ураноксидам. Минерал с такой кристаллической структурой в природе не обнаружен. Другой тетрагональный урановый минерал — вездесущий силикат урана — коффинит, USiO₄ и, наиболее вероятно, что псевдоморфозы Zr-настурана образовались по коффиниту. Механизм образования таких псевдоморфоз во многом загадочный. На основе представлений Г. Л. Поспелова [5], и исследований А. Ф. Сметанникова [6] приро-

ды U-Zr-гелей, предполагается, что псевдокристаллы Zr-настурана образовались в результате двух, одновременно или последовательно протекающих, процессов — физикохимического диспергирования кристаллов коффинита с образованием компактного геля и твердофазного субэндотаксиального диффузионного метасоматоза подвижного циркония с использованием структурного каркаса и отдельных SiO_4 -узлов в обстановке недостатка кремнезема.

Известна большая роль в минералообразовании элементо-органических соединений (ЭОС) [7] и не исключено, что и здесь какие-то ЭОС участвовали в процессе метасоматоза. Приуроченность Zr-настурана к кристаллизационной полости образовавшейся внутри каменного угля, наличие битуминоидов и пластических текстур с дисперсными сульфидами и вязкими органическими продуктами — все это говорит о достаточно высокотемпературной и восстановительной минералообразующей среде, медленно охлаждавшейся в закрытой системе. В качестве источника урана в этой системе мог использоваться ранее образованный коффинит, источником циркона служил разложенный “местный” циркон. Судя по отмеченным процессам, и на основании экспериментов С. Ю. Ая и др. [8], можно предполагать, что среда была резко щелочной или сильноокислой, способствующей растворению циркона, а при нейтрализации — пересыщению и росту зародышей циркона.

Литература

1. Самович Д. А. Минерально-сырьевая база урана юга Восточной Сибири // Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. Информ. сб. Вып. 148. РИС ВИМС, М., 2005. С. 117—130.
2. Махшанинов В. В. Опыт подземного выщелачивания на Хиагдинском месторождении: наблюдения, проблемы, перспективы / В сб. “Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов”. Т. 1, Уран. М.: Руда и металлы, 2005. С. 177—183.
3. Волков Н. И., Дымков Ю. М., Дойникова О. А., Диков Ю. П. Минералогические особенности урановых руд Хохловского месторождения, подготовленных для ПВ. Там же. С. 60—69.
4. Дымков Ю. М. Природа урановой смоляной руды. М.: Атомиздат, 1973. 240 с.
5. Поспелов Г. Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, Новосибир.отд., 1973. 355 с.
6. Сметанников А. Ф. Урансодержащие цирконовые гели в уран-молибденовых рудах месторождения (Северный Казахстан) // Геохимия, № 5. С. 556—560.
7. Булаева Е. Ю., Новгородова М. И. Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества. М.: Недра, 1989. 152 с.
8. Aja S. U., Wood S. A., Williams-Jones A. E. The aqueous geochemistry of Zr and the solubility of some Zr-bearing minerals // Applied Geochemistry, 1995. Vol. 10. P. 603—620.

ОБЪЕМЫ АТОМОВ

В. Д. Игнатьев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Размеры атомов и химические связи между ними являются фундаментальными характеристиками живого и косного вещества. В докладе приводятся новейшие результаты определения размеров свободных атомов путем анализа гомоатомных молекул и кристаллов и сравнения подбираемых радиусов атомов с таковыми, получаемыми из анализа распределения электронной плотности в свободных атомах. Прежние результаты, касающиеся гомо- и гетерополярных веществ, опубликованы в работах [1, 2].

Анализ межатомного взаимодействия в двухатомных молекулах необходим для того, чтобы получить как можно более полное, правильное и точное представление о соответствующих связях в кристаллах по экспериментальным данным о межатомных расстояниях R . Представляя ковалентную связь в гомоатомных молекулах s -, p - и d -элементов в виде простого перекрытия сферически симметричных атомов, следовало ожидать большого разброса точек на графиках зависимостей энергии диссоциации D_0 от глубины перекрытия dR ($dR = 2R_A - R$, R_A — радиус атома) и от объемной доли области перекрытия

$V_O/V_A = (6x^2 - x^3)/16$ ($x = dR/R_A$). Однако эти зависимости имеют очень красивый вид (рис. 1 и 2) и допускают вполне однозначную интерпретацию в от-

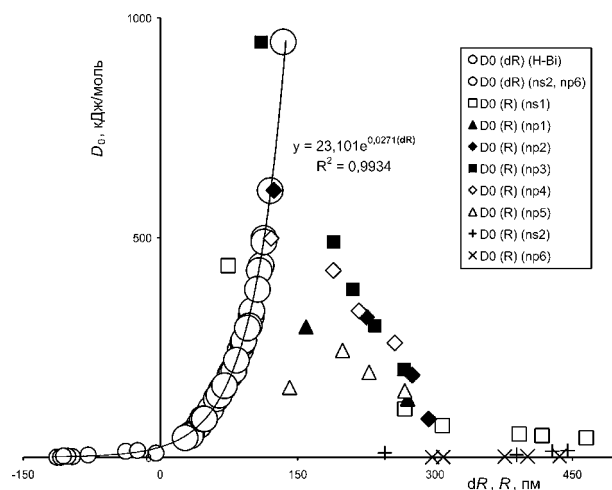


Рис. 1. Зависимости энергии диссоциации гомоядерных двухатомных молекул от глубины перекрытия dR и от межатомного расстояния R

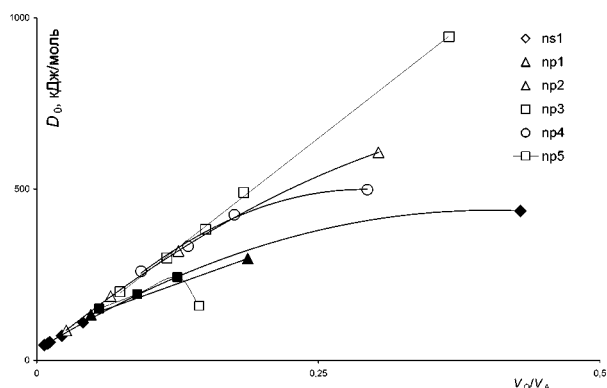


Рис. 2. Зависимости энергии диссоциации ковалентных молекул A_2 от объемной доли области перекрывания сферических атомов

личие от зависимости $D_0(R)$ (рис. 1). Энергия связи молекулы зависит от объема области перекрывания и от количества валентных электронов и не зависит или зависит слабо от конкретного распределения электронной плотности в том или ином атоме. Для групп ns_1 , np_4 , np_5 -элементов зависимость $D_0(V_O/V_A)$ характеризуется насыщением, причиной которого является сильное электронное отталкивание в малых атомах водорода, кислорода и фтора. Для кристаллов зависимости энергии связи от величин перекрывания атомов с теми же размерами имеют несколько больший разброс, но достаточно информативны и могут быть рекомендованы к применению.

Радиусы атомов, использованные для построения данных зависимостей (см. таблицу), подобраны специально. Но они (и тренды их изменения) хорошо со-

Атомные радиусы s- и p-элементов

Атом	R_A пм	R_{CR} пм	ЭП _{CR} ат.ед.	Атом	R_A пм	R_{CR} пм	ЭП _{CR} ат.ед.
H	92	91.56	0.01	He	92	79.64 91.55	0.01 0.005
Li	161	159.3	0.0024	Ga	-	163.0	0.0025
Be	117	117.5	0.0063	Ge	-	163.5	0.0025
B	127	138.8	0.0031	As	158	158.8	0.0025
C	122	128.6	0.0031	Se	158	153.5	0.0025
N	119	119.1	0.0031	Br	153	148.2	0.0025
O	117	112.0	0.0031	Kr	150	143.2	0.0025
F	105	105.8	0.0031	Rb	227	228.4	0.0009
Ne	100	100.0	0.0031	Sr	210	210.1	0.0014
Na	176	174.8	0.0019	In	-	182.0	0.0019
Mg	152	152.0	0.0032	Sn	175	182.6	0.0019
Al	165	163.0	0.0025	Sb	170	178.4	0.0019
Si	162	161.2	0.0025	Te	173	173.6	0.0019
P	151	153.7	0.0025	I	166	168.5	0.0019
S	148	146.0	0.0025	Xe	165	163.5	0.0019
Cl	143	139.2	0.0025	Cs	250	249.8	0.00076
Ar	140	133.0	0.0025	Ba	225	-	-
K	215	213.0	0.0011	Pb	170	-	-
Ca	195	194.2	0.0017	Bi	173	-	-

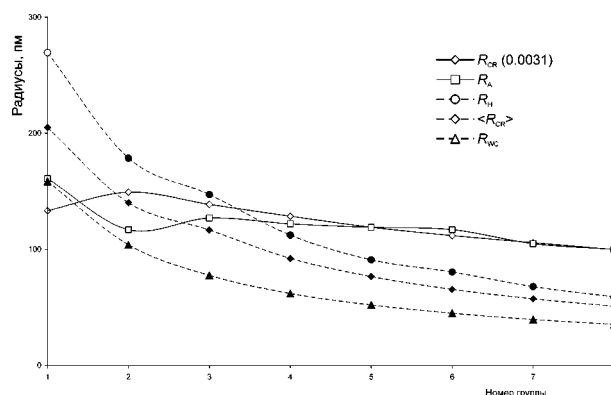


Рис. 3. Изменение атомных радиусов элементов второго периода. R_{WC} — радиусы максимумов радиального распределения ЭП внешней орбитали (радиусы Вебера-Кромера, 1965), $\langle R_{CR} \rangle$ — стандартные ожидаемые (средние) величины радиусов Клементи-Розетти (1974), R_H — радиусы, на которых эффективный потенциал Кона-Шэма равен орбитальной энергии (Ганти, Гош, 1998), R_{CR} (0.0031) — радиусы, ограниченные уровнем ЭП 0.0031 ат.ед. (электрон/бор³) и вычисленные с использованием функций Клементи-Розетти

впадают с радиусами свободных атомов, вычисленными с помощью широко известных волновых функций Е. Клементи и К. Розетти [3] и ограниченными определенным низким уровнем электронной плотности (рис. 3). Слабое сокращение величины полученных атомных радиусов p-элементов в периодах слева направо отражает наличие сильного кулоновского отталкивания между электронами в свободных атомах. Расхождение между эмпирическими и теоретическими значениями можно уменьшить путем нормировки волновых функций на конечные атомные объемы.

Объем свободного атома неона меньше, чем бора в 2 раза. Интуитивно это гораздо более разумная цифра для атомов с равным отношением числа электронов к заряду ядра и с одинаковыми квантовыми числами n и l по сравнению с 12-кратным сокращением объемов, вычисляемых по стандартной схеме ожидаемых (средних) величин.

Литература

1. Игнатьев В. Д. Размеры атомов и ионов и ковалентность связи в молекулах и кристаллах // Журн. структур. химии, 2005. № 4. С. 764—771.
2. Игнатьев В. Д. Кристаллохимические факторы устойчивости оксидов и силикатов к выветриванию. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 215 с.
3. Clementi E., Roetti C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions. Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, Z less than or equal to 54 // At. Data Nucl. Data Tables, 14 (1974). 177—473.

ИЗОТОПЫ УРАНА КАК ИНДИКАТОРЫ ПОСТОЯННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА

Г. П. Киселев

Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, Россия

Развитие геологических образований во времени казалось, что хорошо изучено. Однако нами при изучении изотопов урана в сурьмяных, ртутных и полиметаллических месторождениях в складчатых поясах и на древних кристаллических щитах был установлен избыток урана-234 в подземных водах, существенно превышающий фоновый [1—4]. Это повлекло к изучению изотопов урана в рудах, минералах и их вмещающих горных породах, где был установлен как дефицит, так и избыток урана-234. Для объяснения этого явления нами была построена модель возможного образования избытка и дефицита урана-234 в горной породе на границе двух минералов с разной концентрацией урана-238 (рис. 1). На границе двух минералов с различной концентрацией урана будет постоянно формироваться избыток урана-234 по отношению к урану-238 (в минерале с меньшей концентрацией урана) и дефицит в минерале с высокой концентрацией урана-238 за счет ядер отдачи при альфа-распаде урана-238.

Зона, в которой постоянно формируется неравновесный уран имеет малые размеры, сравнимые с пробегом ядра отдачи. Экспериментально это было подтверждено Р. В. Богдановым и др., выполнившим последовательное выщелачивание уран-содержащих сланцев [5]. Отобранные нами пробы руд, минералов и горных пород значительно, в тысячи раз превышали размеры пробега ядра отдачи и внутри них, в среднем, должны были бы наблюдаться равновесные системы изотопов урана, так как возраст образования руд значительно, в сотни раз, превышает время прихода к равновесию урана-238

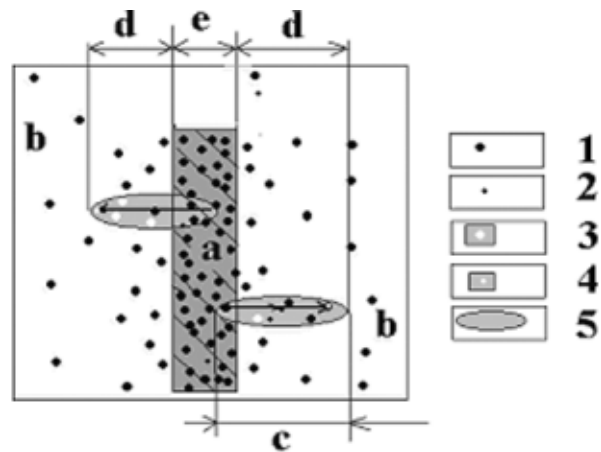


Рис. 1. Модель образования неравновесного урана на границе двух минералов.

1 — атомы ^{238}U , 2 — атомы ^{234}U , 3 — выбитые атомы урана из минерала а, 4 — ядро отдачи, 5 — дефектная область; а — минерал с высокой концентрацией урана; б — минерал с низкой концентрацией урана; с — расстояние пробега ядра отдачи, d — область образования избытка ^{234}U , e — область образования дефицита ^{234}U

и урана-234 (2 миллиона лет), но при полном их растворении в весовых объемах 30—50 г и определении уран-изотопного отношения в суммарном уране были установлены значительные избытки и дефицит урана-234 (рис. 2). Причем в чистых кристаллах руд обнаружен дефицит урана-234, а в массивных рудах его избыток. Дефицит урана-234 в чистых кристаллах объясняется тем, что при образовании кристалла, происходит очис-

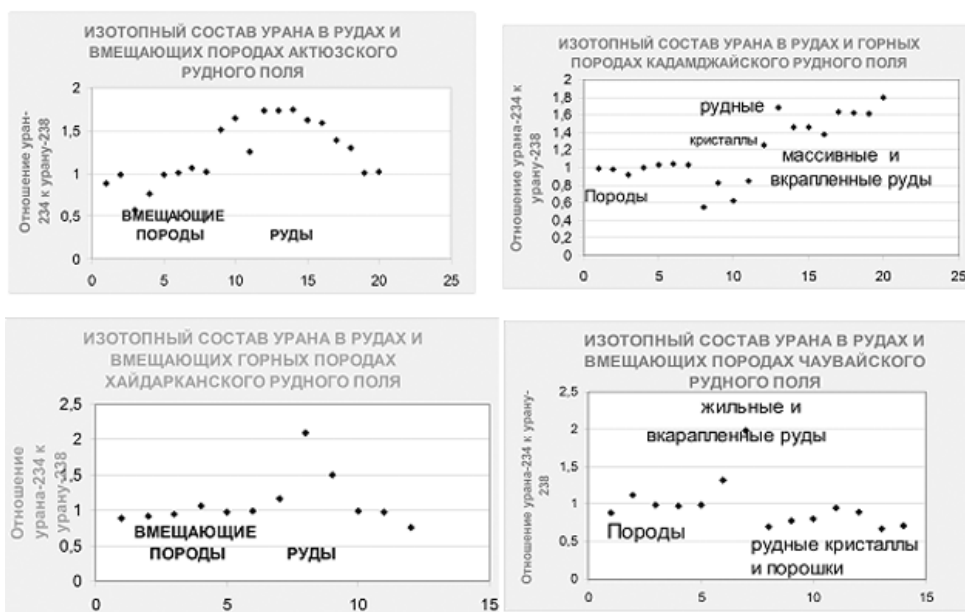


Рис. 2. Изотопный состав урана в горных породах и рудах различных месторождений с возрастом образования более двухсот миллионов лет

тка его исходного вещества от нарушенных ядром отдачи альфа-распада дефектных областей, содержащих уран-234, которые выталкиваются в соседние области, где формируется избыток урана-234. Это массивные и вкрапленные руды. Общий вид распределения изотопов урана в различных горных породах, метасоматитах, рудах и минералах показано на рис. 3. Подземные воды, омывая руды, будут существенно обогащаться ураном-234, что наблюдается на различных рудных месторождениях, рудных полях в различных регионах [6].

Если такой процесс одноразовый, и протекает только в период образования месторождения, тогда, после истечения срока радиоактивного равновесия изотопов урана, в рудах и кристаллах эффект фракционирования изотопов урана не будет наблюдаться. В связи с тем, что показанное неравновесие дочернего и материнского изотопов урана во многих образцах различных месторождений и отсутствие такового в горных породах дает основание считать о фракционировании изотопов урана в результате постоянной перекристаллизации и преобразовании рудного вещества. В горных породах этот процесс настолько замедлен, что эффекта фракционирования изотопов урана в кристаллических системах не наблюдается. Полученные данные указывают, что рудное вещество в современных условиях постоянно преобразуется со скоростями, сравнимыми с периодом полураспада урана-234 (250000 лет). Это явление существенно изменяет наши представления о рудных процессах, а наши представления о состоянии рудных месторождений в прошлом вряд ли можно считать удовлетворительным. Фракционирование изотопов урана в кристаллических рудах так же объясняет явление образования аномального избытка урана-234 в природных водах рудных месторождений.

В связи с тем, что скорость распада урана-238 известна, так же известна область нарушения кристаллической решетки минералов ядром отдачи, появляется возможность производить оценку скорости преобразования рудного вещества по состоянию изотопов урана в различных компонентах руд.

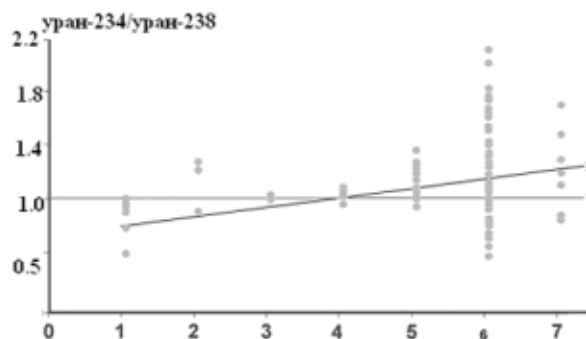


Рис. 3. Распределение изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в кристаллических структурах горных породах, метасоматитах, рудах и минералах: 1 — слюдистые и актинолитовые сланцы; 2 — песчаники; 3 — известняки; 4 — граниты; 5 — метасоматиты; 6 — руды; 7 — минералы

Литература

1. Чалов П. И., Киселев Г. П. и др. Закономерности пространственного распределения избытка урана-234 в природных водах Южно-Ферганского ртутно-сурьмяного пояса // *Геохимия*, № 10. 1992. С. 1512—1518.
2. Чалов П. И., Киселев Г. П. и др. Избыток урана-234 в природных водах Южно-Ферганского рудного пояса, дренирующих различные горные породы // *Изотопы в гидросфере*. Пятигорск, 1993. С. 196.
3. Чалов П. И., Киселев Г. П. и др. Характерные особенности уран-изотопного состава природных вод, омывающих различные типы оруденения // *Изотопы в гидросфере*. Пятигорск, 1993. С. 196.
4. Чалов П. И., Киселев Г. П., Тихонов А. И., Светличная Н. А. О пространственной корреляции аномального избытка ^{234}U в подземных водах и ртутно-сурьмяного оруденения телетермального типа // *ДАН СССР*, 1990. Т. 312, № 3. С. 380—383.
5. Богданов Р. В., Озерная С. А., Питлак А. А., Липпмаа Э. Т. Выявление компонента диктионемового сланца, существенно обедненного ураном-234 // *Геохимия*, 1994. № 11. С. 1626—1632.
6. Киселев Г. П. Четные изотопы урана в геосфере. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 220 с.

ВОЛНОВАЯ ПРИРОДА ДИМОРФИЗМА: МУЖСКОЕ И ЖЕНСКОЕ НАЧАЛА И ПОЯВЛЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНОСТИ

Г. Г. Кочемасов
ИГЕМ РАН, Москва, Россия

На предыдущих семинарах “Минералогия и жизнь” (1996, 2000) было показано, что тектонические секторность Восточного полушария и дихотомия Земли волновой природы находят отпечаток в антропосфере. Четырем секторам Восточного полушария — поднятым Африканскому (++) и Азиатскому (+) и опущенным Евразийскому (-) и Индоокеанскому (-) — соответствуют 4 большие расы человека: негроиды, монголоиды, европеоиды и австралоиды (рис. 1). Как в твердых сферах, так и в биосфере (антропосфере) регулятором служит угловой момент вращающейся планеты: опущенные сектора уменьшенного планетарного радиуса требуют увеличенной массы (плотности), поднятые сектора увеличенного планетарного радиуса, наоборот, требуют уменьшенной массы (плотности). В литосфере это базальтовые океаны и в среднем андезитовые континенты, в антропосфере — массивные европеоиды и более грацильные негроиды. С опусканием блоков связана европеоидность (австралоидность), с поднятием — негроидность (монголоидность). Еще более отчетливо обратная зависимость между радиусом и плотностью проявлена в тектонической дихотомии планеты. В целом опущенному западному Тихоокеанскому сегменту противостоит в целом поднятый восточный континентальный сегмент. На первом сформировались более плотные, на втором — в среднем менее плотные субъекты (рис. 1). Полинезийцы, алеуты, индейцы имеют 350—450 граммов на 1 см рос-

та, негроиды — 300—350 г/см (европеоиды плотнее — 350—400 г/см — так как обитают на опущенном секторе).

Волновое структурирование действует и в ином аспекте. Так как оно пронизывает все природные масштабы — от микро- до макромира, от уровня атома, ДНК и клетки до Вселенной, то уже исходя из этого можно полагать, что и такое фундаментальное свойство живой природы, как парность полов, диморфизм имеет волновую природу. Закрученность молекулы ДНК, 4 аминокислоты в ее строении, XX и XY хромосомы — вероятные индикаторы все проникающих волн, интерференция которых — универсальный способ создания симметричных и антисимметричных структур.

Интерференция волн четырех направлений (именно 4 направления ярко проявлены в структурах природы) приводит к созданию поднимающихся (4+, 2+), опускающихся (4-, 2-) и нейтральных (0) блоков, всего 5 разновидностей. Все 16 возможных вариантов сложения укладываются в 2 принципиальных типа структур, названных нами “мужским” и “женским” типами (рис. 2, верхний ряд). Отличаются они количеством и взаимным расположением конструктивных (+, -) и деструктивных (0, третья составная часть единого целого) блоков. В мужском варианте два нейтральных блока (0) разделяют две антисимметричные области, состоящие из двух контрастных блоков (4+ и 4-), окруженных двумя умеренными блоками (2+ и 2-). В женском варианте четыре нейтральных блока (0) раз-

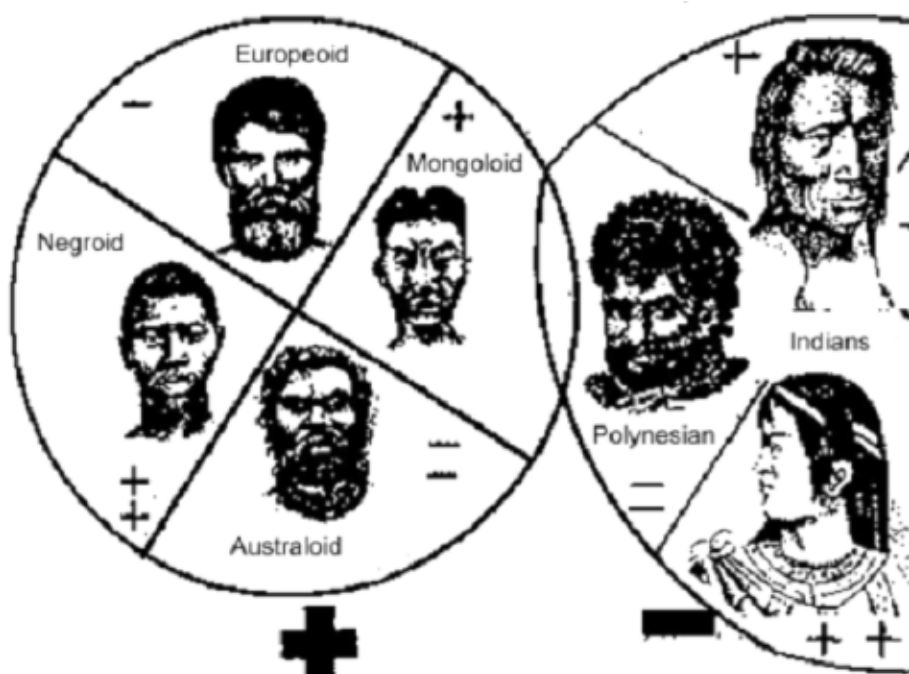


Рис. 1. Тектоноантропологическая схема больших рас человека

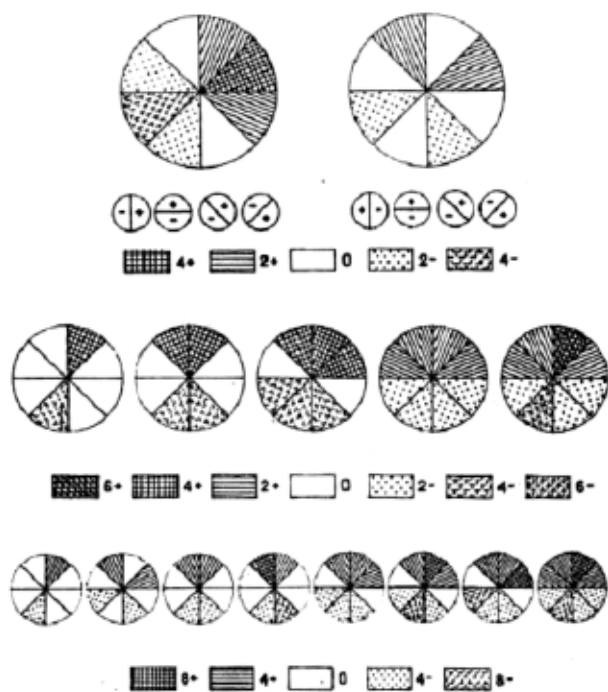


Рис. 2. Волновая схема образования полового диморфизма и закономерного появления нейтральных структур

деляют четыре антисимметричные области, состоящие только из умеренно поднятых и опущенных блоков (2+ и 2-).

Принципиальная разница между двумя типами сложения заключается в повышенной гетерогенности, контрастности, дисперсии, неуровненности, энтропии мужского и большей гомогенности, устойчивости, меньшей контрастности и энтропии женского. Принципиальная волновая схема, как мы видим, довольно полно отражает существенные черты (физические, духовные и моральные) двух полов. Мужская резкость, неуровненность, способность к поиску и взаимодействию со средой с целью приобретения новых полезных качеств и женская мягкость, уравновешенность, консервативность, нацеленная на сохранение приобретенных полезных качеств — все это природа вложила в два пола, разделяя их функции и в то же время объединяя эти две дополняющие друг друга структуры. Более устойчивая женская структура (даже морфология ее с более низким центром тяжести говорит об этом) является и более долгоживущей.

Волновые схемы двух “начал” — контрастного мужского и рассредоточенного женского — позволяют их складывать, скрещивать (совмещение двух фигур со всеми возможными вариантами поворотов относительно друг друга). Итог сводится только к 5 вариантам структур (рис. 2, средний ряд), в которых

“мужской” и “женский” типы с разной степенью контрастности и участием до 50 % нейтральных секторов узнаются в четырех вариантах (хотя и на ином уровне — появляются более контрастные блоки 6+ и 6-). Пятый вариант (крайний левый) является принципиально новым — в нем уже 75 % структуры нейтрально. “Ни мужчина — ни женщина”. Таких случаев 20 % — естественный исход нормального развития, в котором основная масса (80 %) потомков обладают явными половыми признаками.

Переходим от детей к внукам (нижний ряд). Перебирая все многочисленные варианты скрещивания 5 разновидностей (средний ряд) удастся получить только 8 принципиально отличающихся друг от друга рисунков (нижний ряд). Среди них рисунки женского и мужского начал, хотя и на ином уровне (появляются 8+ и 8-), обнаруживаются в 7 из 8 случаев. Один случай — крайний левый (13 %) — преимущественно нейтральный.

Итак, закономерным итогом нормального размножения являются потомки двух полов (но с разной степенью выраженности “мужественности” и “женственности”, что и наблюдается на самом деле в человеческой среде) и потомки с невыраженными половыми качествами, более нейтральные, гомогенные, “ни то, ни се”, гермафродиты, гомосексуалы, бисексуалы. Таких может быть 13—20 %, и это совершенно нормально для популяции, состоящей преимущественно из разных полов. Интересно, что этот теоретический процент примерно отвечает количеству реально наблюдаемых людей нетрадиционной сексуальной ориентации в настоящее время.

Обращают на себя внимание количества типов в разных поколениях: 1, 1, 2, 3, 5, 8 (1 — мужское начало; 1 — женское начало; 2 — их сумма; 3 — количество типов блоков в структуре: +, —, 0; 5 — дети; 8 — внуки). В этом ряду узнаваемо начало ряда Фибоначчи! Таким образом, математическая гармония, “золотые отношения” присутствуют в рассматриваемом половом развитии волновой природы, и его неотъемлемой частью является третий “нейтральный” элемент. Признавая изрядную долю искусственных половых извращений, сопровождающих это явление, тем не менее, нужно четко сознавать, что само явление запланировано природой полового развития, закономерно и имеет право на существование. В то же время, этим явлением не предусмотрено продолжения рода, что противоречит смыслу существования живого. В этой связи знаменательно, что блоки “+” и “-”, являющиеся символами и сутью полов, в физике волн называются конструктивными, а блок “0”, где + и — взаимно уничтожаются, деструктивным.

К ВОПРОСУ ГЕНЕЗИСА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА И СВИНЦА В РОССЫПЯХ

Н. Г. Куимова, Л. И. Рогулина, В. Г. Моисеенко

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

Интерметаллические соединения золота и свинца обнаружены в россыпях Северо-Востока, в кимберлитах трубки Мир, в золотоносных россыпях Эфиопии [1, 2]. Состав Au-Pb непостоянный и является промежуточным между фазами $AuPb_3$ и $AuPb_2$. Существование в природе минерала $AuPb_2$, названного анойитом, подтверждено находками его в аллювиальных россыпях Северо-Востока [3]. Интерметаллические соединения золота и свинца недостаточно изучены, спорными остаются вопросы их генезиса.

Целью выполненных исследований явилось изучение свойств интерметаллидов, обнаруженных в россыпях и отвалах Октябрьского района, экспериментальное доказательство возможного участия микроорганизмов в генезисе золотосвинцовых агрегатов.

Методы исследования

Материал для минералогических и биологических исследований отобран в россыпях и отвалах переработки золота на участках Б. Джелтулак, Джелтулак-1 Октябрьского золотоносного узла (Амурская область). Изучены формы нахождения золота, выполнен спектральный (СТЭ-1) и химический анализы (Hitachi-180-50) материала. Рентгено-структурный анализ самородного золота и интерметаллидов, отобранных из россыпей и отвалных хвостов переработ-

ки золота, производился на дифрактометре ДРОН-3 и в камере Дебая—Шеррера рентгеноструктурной установки УРС-2.0. Электронно-микроскопические исследования выполнены на приборе JSM 35С. Образцы сняты в режиме SEI.

Результаты исследований

Минералогическое исследование проб, отобранных из россыпей и отвалных хвостов переработки золота Октябрьского района (ручей Джелтулак) показало присутствие губчатых агрегатов матово-черного цвета с тусклым блеском, имеющих комковатую, столбчатую, чечевицеобразную форму (рис. 1, А, Б).

Преобладающий размер зёрен $0,1 \times 0,25 - 0,1 \times 0,5$ мм. Микрхимическими реакциями матово-черного материала определено присутствие в нем Pb, Fe, Ag, Au, Sb. При обработке его азотной кислотой в нерастворимый осадок, кроме солей свинца, выделялось микрогубчатое золото. Количество интерметаллического соединения не превышало 2 % от объема золота. Результаты исследований с применением спектрального, рентгено-структурного и атомно-адсорбционного методов позволили рассматривать новообразования матово-черного цвета как интерметаллические соединения свинца и золота, близкие по составу к $AuPb_2$.

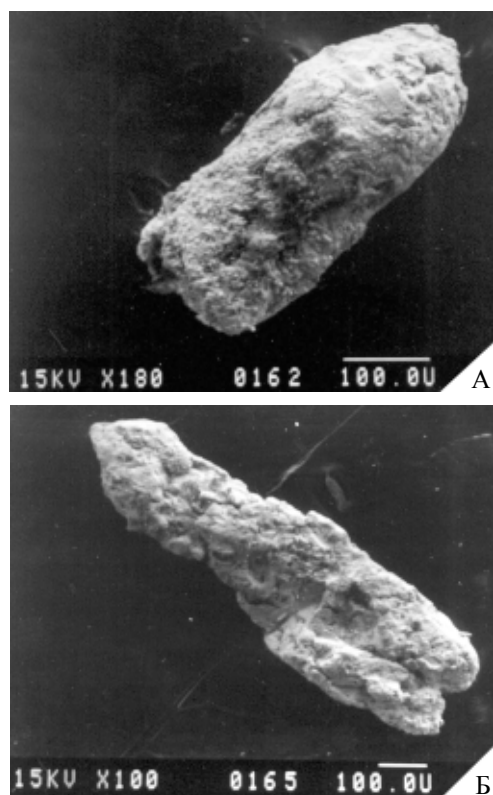


Рис. 1. Губчатые агрегаты матово-черного цвета, обнаруженные в россыпи ручья Джелтулак

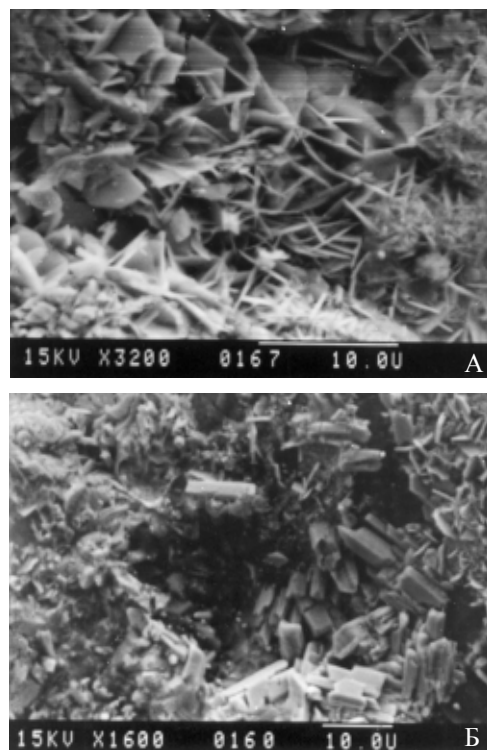


Рис. 2. Многочисленные отложения двойниковых сростков двух типов: пластинчатые (А) и призматические (Б) на поверхности золотосвинцовых агрегатов

Методом сканирующей электронной микроскопии установлена рыхлая пористая структура золотосвинцовых агрегатов, на поверхности новообразований обнаружены многочисленные отложения кристаллов золота в виде двойниковых сростков двух типов: пластинчатые и призматические (рис. 2, А, Б).

В природных условиях подобные выделения могут быть образованы как в результате химического, так и в результате биогенного осаждения ионного золота из растворов. Доказательством возможного участия микроорганизмов в процессе осаждения золота являются выполненные ранее эксперименты по перекристаллизации ионного золота на биомассе *P. luteum* [4]. Биогенные пластинчатые (треугольные, шестигранные) кристаллы золота в рыхлых золотоорганических агрегатах (рис. 3, А, Б) по размерам и форме идентичны тем, что обнаружены на поверхности природных зерен интерметаллидов.

На поверхности зерен обнаружены многочисленные биоморфные структуры: короткие овальные палочки и кокки, по форме и размерам (0,5—2,0 мкм) соответствующие клеткам бактерий, а также микоплазмоподобные структуры.

При обсуждении вопросов генезиса предлагается гипотеза участия микроорганизмов в формировании золотосвинцовых соединений. Вблизи россыпей Октябрьского рудного района не известны рудопроявления свинца и термальные минерализованные подземные воды, с деятельностью которых можно связать отложения свинца. Выявленная золотосвинцовая

фаза, вероятно, является вторичной, образованной путем высаживания металлов (Au, Pb) из растворов на границе раздела фаз с участием физико-химических и биогенных механизмов. К биогенным механизмам относятся окислительно-восстановительная деятельность микроорганизмов в зоне окисления, а также аккумуляция высвобождающихся элементов клетками микроорганизмов и биологически активными соединениями. В настоящее время в литературе достаточно много данных о возможностях бактерий, микроскопических грибов, водорослей сорбировать тяжелые металлы, в том числе и свинец. Экспериментально показана возможность биогенного минералообразования золота в условиях низкотемпературного гипергенеза [5—7].

С целью установления возможного участия микроорганизмов в образовании интерметаллических новообразований нами выделены микромицеты из почвогрунтов и отвалов и проведена серия экспериментов по биосорбции металлов из многокомпонентных растворов, содержащих элементы — геохимические спутники золота: Ag, Cu, Zn, Pb, Fe, Mn, Co, Ni. По степени осаждения металлов из гетерогенных растворов на биомассе двух видов пенициллов можно составить ранжированный ряд предпочтительной биосорбции:

P. chrysogenum

Au > Ag > Fe > Pb > Cu > Co > Ni > Mn > Zn

P. paxilli

Au > Ag > Fe > Pb > Cu > Co > Zn > Mn > Ni.

На долю благородных металлов (Au, Ag) приходится 54 % от общей емкости биомассы. После благородных металлов и железа в ряду сорбции строит свинец и медь, на долю которых в сумме приходится 18 % от общей емкости биосорбентов. Сорбция остальных металлов — Co, Zn, Mn, Ni составляет около 10 %. Таким образом, результаты экспериментальных исследований показали высокую селективность биосорбции благородных металлов при температуре 15—20 °С и pH 5. Кроме золота и серебра наибольшим сродством к биомассе обладают железо и свинец. При условии незначительного содержания железа в растворе наибольшим сродством к биомассе (после благородных металлов) обладает свинец. О предпочтительной сорбции Pb^{2+} биомассой микроскопических грибов (*Rhizopus arrhizus*) показано в работе [8, 9].

Изучена активность аккумуляции Pb^{2+} микроскопическими грибами из раствора (10,0 мг Pb^{2+} /л). Через 2 ч взаимодействия 87 % металла от его исходного содержания в растворе сорбировалась на поверхности клеточной стенки. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано отложение рыхлых агрегатов свинца на поверхности клеток мицелия.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований позволяют сделать вывод, что микроорганизмы, наряду с физико-химическими факторами, служат биокаталитическими центрами аккумуляции и кристаллизации золота и сопутствующих металлов в зоне гипергенеза золоторудных месторождений, в рос-

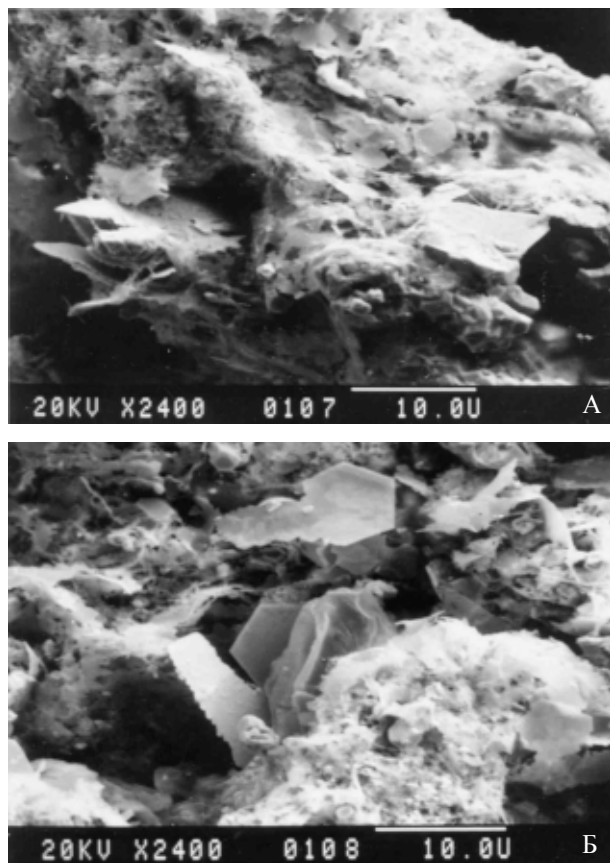


Рис. 3. Пластинчатые кристаллы золота в рыхлых золотоорганических агрегатах, полученных в эксперименте

сыпях и отвалах. В зоне коры выветривания на границе раздела фаз наряду с благородными металлами происходит активный процесс биогенного осаждения тяжелых металлов, в том числе свинца, обладающих большим сродством к биомассе, что может способствовать образованию интерметаллидов.

Литература

1. Некрасов И. Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991. 302 с.
2. Вознесенский С. Д., Золотова Н. Г. Современное минералообразование в золотой россыпи // Записки Всесоюз. Минеролог. Общества. 1986. Ч. СХV. Вып. 3. С. 301—309.
3. Разин Л. В., Сидоренко Г. А. Анюит — AuPb_2 новый интерметаллид золота и свинца // Минерал. журнал, 1989. Т. 11, № 4. С. 88—92.
4. Куимова Н. Г., Моисеенко В. Г. Биогенная минерализация золота в природе и эксперименте // Литосфера, 2006. № 3. С. 83—95.
5. Куимова Н. Г., Жилин О. В. Биогенная кристаллизация ионного золота микромицетами // ДАН, 2002. Т. 386. № 6. С. 809—812.
6. Куимова Н. Г. Аккумуляция и кристаллизация золота микроорганизмами, выделенными из рудных и россыпных месторождений. Владивосток: Дальнаука, 2005. 135 с.
7. Маракушев С. А. Геомикробиология и биохимия золота. М.: Наука, 1991. 109 с.
8. Ho S. J., Seog K. D., Won Y. J. et al. Process of Pb^{2+} accumulation in *Saccharomyces cerevisiae* // Biotechnol. Lett. 1998. V. 20. № 2. P. 153—156.
9. Kapoor A., Viraraghavan T. Fungal biosorption — an alternative treatment option for heavy-metal bearing wastewaters. Review // Biores. technol., 1995. V. 53, № 3. P. 195—206.

РОЛЬ ИОНА АММОНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ ЗОЛОТОРУДНЫХ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ СИНИЛЬГА, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

Н. В. Сокерина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

В последнее время в литературе накоплен огромный фактический материал о гидротермальных золоторудных объектах, закономерностях их размещения, температурных и геохимических условиях становления золоторудной минерализации. Основной средой переноса золота являются гидротермальные растворы. Но растворимость золота в горячей воде невелика. Это наводит на мысль, что золото может переноситься в виде комплексных соединений. Состав этих соединений обсуждался различными исследователями [1—4, и др.]. На многих месторождениях золота различных формационных типов гидротермальные растворы, судя по анализу водных вытяжек и наблюдениям твердых фаз в вакуолях рудных и жильных минералов, обычно содержат хлориды и углекислые соли щелочных и щелочноземельных металлов [5]. В хлоридных окислительных условиях содержание металла увеличивается с ростом кислотности. Альтернативой хлорауратам являются сернистые соединения золота, поскольку сера вездесуща и распространена на всех месторождениях, в количествах, намного превосходящих хлор. Прочные комплексы, устойчивые в широком диапазоне условий, золото образует с органическими соединениями, роль лиганда здесь играет $\text{C}_{\text{орг}}$ [6].

Некоторые авторы [7, 3, 4, и др.] придают большое значение комплексным соединениям золота с аммонием. Известно, что азот и азотсодержащие соединения являются составной частью рудоносных флюидов, формировавших многие эндогенные месторождения, в том числе и золоторудные. Кроме того, азот — сильный комплексообразователь, комплексы золота с уча-

стием иона аммония устойчивее хлоридных и сульфидных [8]. Анализ данных по ряду золотосульфидных месторождений показывает прямую корреляцию между содержанием NH_4^+ в слюдах и содержанием золота в породе [3]. Это свидетельствует в пользу активной роли аммиака в формировании золоторудных месторождений.

Таким образом, процесс формирования золоторудной минерализации очень сложен. Возможно, что в образовании одного месторождения золота могут участвовать несколько видов комплексных соединений в зависимости от термодинамических условий, состава вмещающих пород и т. д.

Рудопроявление Синильга. Анализ водных вытяжек (ВВ) жильного кварца рудопроявления Синильга показал, что для них характерен кальциево-гидрокарбонатный состав (таблица). Установлено, что наибольшая степень минерализации характерна для кварца согласных жил, что может быть связано с влиянием состава вмещающих пород.

В анионной части водных вытяжек из кварца секущих жил ведущим является HCO_3^- , в меньших количествах присутствуют SO_4^{2-} , Cl^- . Эти анионы присутствуют в следующих пропорциях: SO_4^{2-} почти всегда уступает HCO_3^- , его концентрация в 0.73—10.5 раз ниже концентрации HCO_3^- . Значение отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ изменяется в пределах 0—4.29, в большинстве случаев — больше 1. Нитраты и нитриды представлены в очень малых количествах и их относительное количество обычно не превышает 1%. В составе водных вытяжках из секущих (золоторудных) и согласных жил на-

**Результаты комплексного химического анализа состава водных вытяжек
из жильного кварца рудопроявления Синильга**

№	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ _a
Кварц секущих жил 1 генерации												
4094	6.45	1.71	0.7	0.03	0.07	1.31	0.16	0.54	0.13	1.1	0.32	6.07
4206	6.3	2.19	0.54	0.02	0.06	0	0.03	0.43	0.13	0.65	0.15	4.19
4208	6.3	1.22	0.36	0.02	0.06	1.1	0.08	0.27	0.13	0.86	0.32	4.41
4068	6.15	1.71	0.69	0.02	0.06	2.35	0.14	0.6	0.17	1.1	0.12	6.95
4374	6.15	1.95	0.68	0.02	0.06	1.62	0.16	0.49	0.13	0.58	0.1	5.79
Среднее	6.27	1.76	0.59	0.02	0.06	1.28	0.11	0.47	0.14	0.58	0.20	5.20
%		32.03	10.84	0.35	1.1	23.3	2.1	8.5	2.5	0.58	3.69	
К.вар, %	2.00	20.48	24.62	32.66	6.00	67.10	51.55	27.08	12.96	42.03	54.05	
Кварц секущих жил 2 генерации												
C-111	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0.16	0.1	0.25	1.11	0.008	
Кварц согласных жил 1 генерации												
4210	6.6	2.44	0.34	0.01	0.07	1.46	0.02	0.6	0.34	1.08	0.2	6.56
4212	6.3	1.46	0.32	0.02	0.06	1.1	0.03	0.27	0.21	1.08	0.15	4.69
4215	6.5	3.17	1.68	0.02	0.07	0.68	0.07	0.98	0.3	1.39	0.47	8.82
4215а	6.7	3.9	0.27	0.02	0.09	0.37	0.14	0.22	0.09	2.23	0.52	7.85
Среднее	6.525	2.74	0.65	0.02	0.07	0.90	0.06	0.52	0.24	1.45	0.34	6.98
%		39.30	9.35	0.23	1.00	12.93	0.89	7.42	3.37	20.71	4.80	
К.вар, %	2.62	38.00	105.08	7.99	19.18	52.86	90.99	67.91	47.19	37.60	55.82	

Примечание. Σ — минерализация водных вытяжек.

блюдаются некоторые отличия. В водных вытяжках секущих жил наблюдается значительное увеличение содержания SO₄²⁻ и некоторое увеличение содержания Cl⁻, на фоне понижения роли HCO₃⁻. Можно предположить, что процесс переноса и отложения золота происходил при активном участии сульфидных комплексов.

В катионной части водных вытяжек ведущим является Ca²⁺, на втором месте по значимости находится K⁺. Значение отношения Ca²⁺/K⁺ изменяется в пределах 1.42—11.0. Значение отношения K⁺/Na⁺ — 0.4—4.15, но почти всегда больше 1. В процессе работы были проанализированы составы ВВ из кварцев секущих жил (1 генерация, 2 генерация) и согласных жил. Выявлены некоторые отличия. Для согласных (более ранних) жил характерно некоторое повышение содержания доли щелочноземельных металлов по сравнению с щелочными. В секущих жилах значение этого отношения увеличивается в направлении от раннего кварца (кварц 1 генерации) к позднему (кварц 2 генерации), что характерно при переходе от ранних стадий образования золоторудных жил к поздним. По значению отношения (Ca²⁺+Mg²⁺)/(Na⁺+K⁺) в золоторудных кварцевых жилах, содержащих разновозрастные генерации кварца можно проследить температурный режим минералообразования, максимальные значения отношения соответствуют более низкотемпературному кварцу продуктивной стадии (Вальд и др., 1984; Моисеенко и др., 1978). Повышенное значение отношения NH₄⁺/(Ca²⁺+Mg²⁺+Na⁺+K⁺) наблюдается в ВВ из кварца 2 генерации в секущих жилах и достигает 0.12. Для некоторых золоторудных кварцевых жил,

расположенных в черных сланцах на территории Енисейского кряжа, это значение изменяется в пределах 0.07—0.14, составляя в среднем 0.1 [7]. Кварцевые жилы, рудопроявления Синильга расположены в черных сланцах пуйвинской свиты, которые могли быть источником иона аммония. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ион аммония играл активную роль в образовании продуктивных кварцевых жил и его повышенное содержание в составе водной вытяжки может быть использовано в качестве поискового признака.

Состав ВВ анализировался в экоаналитической лаборатории "Экоаналит" Института биологии Коми НЦ УрО РАН, аналитики: Ситникова В. В., Юрищева Е. В., Сытарь Т. С., Адамова Л. И.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант НШ-5191.2006.5

Литература

1. Летников Ф. А., Вилор Н. В. Золото в гидротермальном процессе. М.: Недра, 1981. 224 с.
2. Ли Л. В., Шохина О. В. и др. Распределение золота в породах вмещающей толщи месторождений золото-кварцевой формации // Геохимия, 1979. № 6. С. 941—945.
3. Матяш И. В., Багмут Н. Н. Азотсодержащие парамагнитные центры в калиевых полевых шпатах и их прикладное значение // Основные проблемы теоретической и прикладной минералогии: Тез. докл. М., 1985. С. 221—222.
4. Матяш И. В., Некрасов И. В., Багмут Н. Н. Азотсодержащие парамагнитные центры в калиевых полевых шпатах

тах из золоторудных месторождений // Минер. журн., 1988. Т. 10. № 1. С. 91—93.

5. Павлунь Н. Н. Газометрические модели // Термобаро-геохимия золота. Львов: Свит, 1995. С. 189—191.

6. Летников Ф. А., Вилор Н. В. Золото в гидротермальном процессе. М.: Недра, 1981. 224 с.

7. Геохронология и проблемы рудообразования. М.: Наука, 1977. 211 с.

8. Королев М. Е. Разработка критериев прогнозной оценки золоторудных полей Южно-Енисейского золотоносного района с определением доли легкообогатимых золото кварцевых руд на основе изучения газово-жидких включений жильного кварца методом водных вытяжек (Рыбинская рудная зона и др.). Казань, 1989. 86 с.

9. Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. 259 с.

СОСТАВ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК РУДОПРОЯВЛЕНИЯ КАРАВАННОЕ, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

Н. В. Сокерина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Проявление Караванное относится к золото-полиметаллическим рудопроявлениям золотосульфидного формационного типа. Оруденение представлено минерализованными зонами с прожилково-вкрапленными рудами, приуроченными к сложно-дислоцированным толщам пуйвинской свиты среднего рифея. Проявление находится в верховьях р. Пелингичей, в северной части региона в пределах Росомахинской рудной зоны, контролируемой крупными тектоническими нарушениями Северо-Восточного простирания. Наряду с северо-восточными, отмечаются дизъюнктивные нарушения Северо-Западного простирания. Вмещающие породы представлены кварц-хлорит-серпентитовыми, альбит-кварц-хлоритовыми сланцами пуйвинской свиты среднего рифея. Восточнее проявления они прорваны интрузивными телами габбро-диоритов, габбро-диабазов парнукского комплекса и гранитоидами кожимского комплекса. Там же прослеживаются кварцевые конгломераты и кварцито-песчаники обеизской свиты раннего ордовика, которые перекрываются отложениями пуйвинской свиты. Вдоль тектонических нарушений наблюдаются хлоритизация, серпентизация и карбонатизация вмещающих пород. На территории проявления развиты многочисленные кварцевые жилы.

Рудная минерализация наложена на метасоматиты и кварцевые жилы. Они имеют линзовидную, линзовидно-четковидную, плитовидную формы, сложены крупно-гигантозернистым и мелкозернистым кварцем. Мощность их не превышает 1.5—2 м. Контакты с вмещающими породами резкие, часто нарушенные. Рудными минералами является сфалерит, галенит, пирротин, пирит, халькопирит, борнит, золото. В ассоциации с ними находятся карбо наты, хлорит, мусковит, рутил, анатаз. Особенностью данного проявления является то, что рудный этап начался уже после формирования кварцевых жил и отложения вдоль трещин карбонатов, хлорита и мусковита.

Состав водных вытяжек. Анализ водных вытяжек жильного кварца рудопроявления Караванное показал, что для них характерен кальциево-гидрокарбонатный состав (таблица). Вторым по значимости компонентом в анионной части ВВ является Cl^- . Значение отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ изменяется в пределах 0.01—1.46, но почти всегда больше 1. Относительные содержания компонентов в ВВ из золоторудных и незолоторудных кварцевых жил отличаются друг от друга. Возможно, это вызвано малой представительностью выборки по кварцу из нерудных зон (1 проба).

В анионной части водных вытяжек из кварца рудных зон наблюдается несколько повышенное содержание HCO_3^- и относительно пониженное количество других компонентов, что не характерно для золоторудных кварцевых жил. Нитраты и нитриды представлены в очень малых количествах — не больше 0.06 %.

В катионной части водных вытяжек ведущим является Ca^{2+} . На втором месте в ряду убывания концентраций обычно расположен Na^+ . Значение отношения $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ изменяется в пределах 0.85—38.18, отношения K^+/Na^+ — 0.3—2.6, но обычно меньше 1. Содержание NH_4^+ обычно незначительно, отношение $\text{NH}_4^+ / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+)$ для кварца безрудных зон равно 0.1, для кварца рудной зоны 0.02. Большое количество HCO_3^- и явное преобладание в ВВ щелочноземельных металлов позволяет отнести их к низкотемпературным образованиям, что подтверждается и данными по гомогенизации включений. Кварц рудных и безрудных зон несколько отличается по составу ВВ, но это отличие, скорее всего, не связано с наложенной рудной минерализацией.

Состав ВВ анализировался в экоаналитической лаборатории “Экоаналит” Института биологии Коми НЦ УрО РАН, аналитики: Ситникова В. В., Юрищева Е. В., Сытарь Т. С., Адамова Л. И.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант НШ-5191.2006.5.

**Результаты комплексного химического анализа водных вытяжек
из жильного кварца рудопроявления Караванное**

№	pH ед.pH	HCO ₃ ⁻ мг/дм ³	Cl ⁻ мг/дм ³	NO ₂ ⁻ мг/дм ³	NO ₃ ⁻ мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ мг/дм ³	NH ₄ ⁺ мг/дм ³	K ⁺ мг/дм ³	Na ⁺ мг/дм ³	Ca ²⁺ мг/дм ³	Mg ²⁺ мг/дм ³	Σ мг/дм ³
Золоторудный кварц												
Г-113-6	7.69	15.5	0.12	0.006	0.029	0.076	0.06	0.14	0.11	4.2	0.02	20.26
Г-113-7/1	7.75	17.8	0.14	0.007	0.009	0.08	0.132	0.115	0.18	5	0.022	23.49
Г-113-7/2	7.6	21.27	0.08	0.007	0.011	0.09	0.132	0.13	0.05	5.1	0.052	26.92
Г-113-8	7.5	16.8	0.48	0.006	0.017	0.145	0.143	0.12	0.35	5.8	0.008	23.87
Г-113-9	4.97	0.94	0.73	0.003	0.005	0.63	0.087	0.112	0.36	1.15	0.033	4.05
Г-117	7.86	36	1.33	0.01	0.013	0.7	0.125	0.222	0.6	10.8	0.102	49.90
Среднее	7.23	<u>18.05</u>	<u>0.48</u>	<u>0.01</u>	<u>0.01</u>	<u>0.29</u>	<u>0.11</u>	<u>0.14</u>	<u>0.28</u>	<u>5.34</u>	<u>0.04</u>	24.75
%		72.94	1.94	0.03	0.06	1.16	0.46	0.57	1.11	21.58	0.16	
К.вар, %	15.40	62.35	101.64	34.74	59.76	102.78	28.64	29.72	73.69	58.64	86.10	
Незолоторудный кварц												
Г-118	6.3	<u>3</u>	<u>0.48</u>	<u>0.003</u>	<u>0.001</u>	<u>0.08</u>	<u>0.087</u>	<u>0.11</u>	<u>0.37</u>	<u>0.4</u>	<u>0.006</u>	<u>4.537</u>
%		66.12	10.58	0.07	0.02	1.76	1.92	2.42	8.16	8.82	0.13	

Примечание. Σ — минерализация водных вытяжек.

МИНЕРАЛОГИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ СЕВЕРА УРАЛА

В. Д. Тихомирова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

На месторождениях медистых песчаников на севере Урала зоны окисления развиты не значительно. Они охватывают выходы на поверхность медных руд и не прослежены на глубину. Большое разнообразие минералов и парагенетических ассоциаций является характерной чертой окисленных медных руд. На самых крупных объектах формации медистых песчаников Моллюдовожском, Косьюнском, Падьягинском месторождениях главными минералами первичных руд являются халькозин, борнит и халькопирит. Минералогия зон окисления этих объектов также представлена схожими минералами, но соотношения этих минералов, а также специфические черты выделяют каждое месторождение (см. таблицу).

Основным классом минералов, распространенным в значительных количествах на всех объектах, являются карбонаты, причем широко представлен именно малахит. **Малахит** является главным минералом зоны окисления на Косьюнском месторождении. В отдельных пробах его количество достигает 9000 г/т. Малахит развит в виде пленок, корочек, примазок на медных сульфидах в отдельных случаях так обильно, что придает руде зеленый цвет. Кроме того, часто он об-

разует радиально-лучистые или сноповидные агрегаты, которые выстилают раковины ангарел, встречающиеся в песчанике, или почковидные образования с концентрически-зональным строением. В рудах Моллюдовожского рудопроявления малахиты встречаются в виде корочек и примазок на рудных минералах, достигая в отдельных пробах 3000 г/т. На Падьягинском месторождении малахит присутствует еще в меньшем количестве, хотя его содержание в пробе поднимается до 1200 г/т. Изумрудно-зеленые корочки, примазки, иногда почковидные агрегаты характеризуют малахит этого месторождения. Кроме широко распространенных призматических кристаллов встречаются двойникованные кристаллы, в единичных случаях отмечаются кристаллы ромбоэдрического облика.

Химический состав малахитов является стандартным, и не выявил каких-либо отклонений. Спектральный полухимический анализ дает интересную картину в распределении примесей. Малахиты Косьюнского месторождения содержат только Mn, Ag, Ba и Ti., Моллюдовожского, кроме того, Be, Bi, Mo, Pb, Ni, Cr, V, Zr, Y, на Падьягинском присутствуют еще и Zn и Sb. Этот набор отражает состав гипогенной минерализа-

Распределение минералов гипергенных руд по месторождениям

Минералы	Косьюнское	Падьягинское	Моллюдовожское
Карбонаты			
Малахит $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	6-9020	1-1230	1-3140
Азурит $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	ред.	сред.	оч. ред.
Церуссит PbCO_3	-	ред.	-
Смитсонит ZnCO_3	-	ред.	-
Сульфаты			
Брошантит $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	ред.	сред.	0-2600
Англерит $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	оч. ред.	-	-
Лангит $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	оч. ред.	-	оч. ред.
Халькантит $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	оч. ред.	-	оч. ред.
Англезит PbSO_4	-	ред.	-
Вудвардит $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot (2-4)\text{H}_2\text{O}$	-	ред.	-
Фосфаты и арсенаты			
Псевдомалахит $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	0-4700	ред.	сред.
Райхенбахит $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	сред.	-	-
Либетснит $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$	ред.	ред.	оч. ред.
Корнетит $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$	оч. ред.	-	-
Оливенит $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	оч. ред.	-	оч. ред.
Молибдаты			
Вульфенит PbMoO_4	-	оч. ред.	-
Силикаты			
Хризокolla $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	оч. ред.	оч. ред.	-
Гидрослюда	-	-	оч. ред.
Оксиды			
Куприт Cu_2O	оч. ред.	оч. ред.	оч. ред.
Гетит FeOOH	сред.	ред.	ред.
Самородные элементы			
Медь Cu	оч. ред.	оч. ред.	оч. ред.
Золото Au	ред.	ред.	ред.
Серебро Ag	ред.	ред.	ред.

Примечание. Цифры отмечают содержания минералов в г/т, “-” — минерал не установлен.

ции этих объектов, наиболее сложной и разнообразной на Падьягинском месторождении.

Еще два карбоната: церуссит и смитсонит установлены только на Падьягинском месторождении, где наиболее существенное развитие получили сфалерит-галенитовые руды.

Брошантит является вторым после малахита по распространенности минералом зоны окисления Моллюдовожского рудопоявления, и из всех объектов больше всего брошантит развит здесь. В отдельных пробах его содержание достигает 2600 г/т. Брошантит встречается в виде голубовато-зеленых зерен, порой полупрозрачных, но часто он образует тесные сростания с другими минералами медной зелени. На Косьюнском месторождении брошантит распространен незначительно, и тоже обычно в сростаниях. Брошантит на Падьягинском месторождении встречается до-

вольно часто, но в тонких переслаиваниях с другими сульфатами.

Псевдомалахит и его полиморфная модификация **райхенбахит** встречаются в природе не часто. В окисленных рудах Косьюнского месторождения, где содержание псевдомалахита в отдельных пробах достигает 4700 г/т, он образует корочки на халькозине, но чаще линзообразные и прожилковидные выделения в кварце иногда с гидроксидами Fe. Минерал нарастает на стенки каверн в виде сферолитовых агрегатов, образует шарики диаметром до 5 мм, корочки толщиной до 2 мм. Обычно минерал скрытокристаллический, в почковидных агрегатах — концентрически-зональный. Редкие минералы окисленных руд описаны ранее [3].

По мнению С. С. Смирнова [2] сульфаты могут накапливаться только в специфических условиях изменения пиритовых руд или в условиях очень сухого

климата. Обстановка образования брошантита на Моллюдовском рудопроявлении не отвечает ни одному из этих условий. Исследователи Удоканского медного месторождения [4] предполагают, что широкое развитие сульфатов обусловлено локализацией минерализации в многолетнемерзлых породах. Л. К. Яхонтова [6] рассматривает образование здесь брошантита в условиях вымораживания водных растворов, т.е. нехватки воды. Возможно, что и на Моллюдовском месторождении, находящемся на довольно больших относительных отметках, с низким уровнем грунтовых вод именно этот фактор — недостаток воды в условиях холодного климата, благоприятствует накоплениям брошантита. Судя по относительно небольшому числу минералов на этом месторождении, можно сделать вывод о непродолжительном времени развития коры в сравнении с другими объектами. А вот факт обнаружения в окисленных рудах Падыягинского месторождения редкого сульфата меди и алюминия — вудвардита, напротив, свидетельствует, по нашему мнению, о более глубоком и долгом процессе преобразования, когда окислению подверглись не только рудные минералы, но и вмещающие породы.

По данным Яхонтовой [5] на месторождениях сульфидных руд распространены семейства серных или тионовых бактерий, окисляющие сульфиды. Особенно это характерно для верхних горизонтов профилей окисленных руд. В проведенных экспериментах по окислению халькозина [7] с использованием бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* было извлечено 14 % содержащегося в сульфиде металла. Эксперименты по выщелачиванию медных руд с использованием бактерий на халькозин-борнитовых рудах Удоканского месторождения показали, что при отрицательной температуре ($-1\text{ }^{\circ}\text{C}$) в первой половине эксперимента выще-

лачивание идет более интенсивно, чем при $+35\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]. Имеются данные, что *Thiobacillus ferrooxidans* установлены в медно-никелевых рудах Норильского и Кольского районов. Возможно, что в процессах окисления руд на медных месторождениях севера Урала также принимают участие тионовые бактерии.

Особенности минералогии зон окисления медных руд на месторождениях медистых песчаников обусловлены набором факторов: 1) различающимся минеральным составом гипогенных руд, 2) гипсометрическим уровнем объекта, 3) разными стадиями развития зоны окисления и 4) возможно, деятельностью тионовых бактерий.

Литература

1. Птицын А. Б., Трифонова Н. А., Зарубина Р. Ф., Ефимова А. Н. Роль бактерий в низкотемпературном выщелачивании медных руд // Геология и геофизика, 1990. № 5. С. 143—145.
2. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 331 с.
3. Тихомирова В. Д. Редкие минералы окисленных руд медистых песчаников севера Урала // Вестник Института геологии, 2001. № 3. С. 6—8.
4. Юргенсон Г. А. Зона окисления в многолетнемерзлых породах // Записки ВМО, 1997. Ч. 126. Вып. 5. С. 15—27.
5. Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. 336 с.
6. Яхонтова Л. К., Лебедев В. Л., Гусейнов М. А. и др. Сульфаты меди из криогенной зоны гипергенеза Удоканского месторождения // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, 1988. № 5. С. 38—43.
7. Яхонтова Л. К., Нестерович Л. Г. О механизме химического и бактериального окисления халькозина // Геохимия, 1978. № 8. С. 1276—1281.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Aoki Kazuhiro	193	Данилова Э. В.	42
Asada Ryuji	197	Дойникова О. А.	216
Chijimatsu Masakazu	193	Дорофеева В. А.	12
Fujisawa Akiko	199	Дымков Ю. М.	216
Kitagawa Yuka	197		
Okuno Masayuki	197	Ельников В. Ю.	94
Sugita Yutaka	193		
Tazaki Kazue	193, 197, 199	Жангуров Е. В.	13
Tsyganko Vladimir	140	Жданова Л. Р.	172
		Жегалло Е. А.	124, 127
Абакумов Е. В.	43	Журавлев С. В.	94
Аганов А. В.	79		
Азимов Г. Ф.	79	Зайцева Л. В.	91
Алексеев В. А.	16	Здобин Д. Ю.	43
Алёшин А. П.	216	Зорина М. Л.	123
Анищенко Л. А.	62	Зузук Ф. В.	173
Астахова И. С.	153		
Асхабов А. М.	19	Иванова В. Л.	96
Аухатов Я. Г.	97	Игнатъев В. Д.	218
Афанасьева Т. Б.	96	Изатулина А. Р.	175
		Изотов В. Г.	63, 79, 89, 97
Багмут Н. Н.	159		
Баева Е. Э.	204	Каздым А. А.	99
Балуховский А. Н.	145	Калиниченко А. М.	159
Баренбаум А. А.	35, 36	Карабцов А. А.	96
Баринов Н. Н.	96	Кариев А. Р.	176
Бархутова Д. Д.	42	Карпов Г. А.	124, 127
Бейсеев А. О.	154, 157	Каткова В. И.	101, 178
Бейсеев О. Б.	154, 157	Каширцев В. А.	45
Бельская Л. В.	81, 188	Киселев Г. П.	220
Блинов С. М.	137	Киселева Д. В.	87, 131
Богдасаров А. А.	83	Клименко А. П.	159
Богдасаров М. А.	83, 84, 149	Ковалевский В. В.	48
Борисов С. Ю.	166, 168, 170	Колониченко Е. В.	103
Боровкова Е. В.	178	Кольчугин А. Н.	52
Брик А. Б.	159, 209	Конторович А. Э.	45
Букина Т. Ф.	86, 118	Корнилова Т. А.	65
		Королев Э. А.	52, 105
Валяева О. В.	62	Корытов Ф. Я.	22
Васильев Г. И.	215	Косачев И. П.	63
Васильев С. Г.	215	Костровский В. Г.	204
Вдовыкин Г. П.	16	Котельникова Е. Н.	201
Ветошкина О. С.	38	Котова О. Б.	107, 202
Витязев А. В.	11	Кочемасов Г. Г.	222
Войтеховский Ю. Л.	20	Кочетков О. С.	49
Волков В. Т.	39	Кривоносов А. В.	83
Волкова Н. Н.	39	Крибари Г. А.	52
Вотяков С. Л.	87	Кринов Д. И.	216
		Кузьмина М. А.	94
Галеев А. А.	105, 132	Куимова Н. Г.	224
Галявич А. С.	89		
Герасименко Л. М.	91, 124, 127		
Гилинская Л. Г.	161, 162	Лаврушин В. Ю.	119
Глухов Ю. В.	93	Ламанова Л. М.	108, 179
Голованова О. А.	81, 94, 165, 175, 181, 188	Лапина Л. Э.	207
Голохваст К. С.	166, 168, 170	Лемешева С. А.	181
Голубев Е. А.	41	Леонова Л. В.	105, 132
Городилов Р. В.	181	Литвинов С. Д.	204
Грибова И. С.	71	Литвинова Т. В.	36, 54, 55
Григорьева Т. Н.	161	Лосева Э. И.	110
Гузей В. В.	206	Лупкина Е. Г.	124
Гусев В. В.	204	Лысюк А. Ю.	22

Лысюк Г. Н.	113	Симонов А. Н.	25
Лютюев В. П.	115	Синегрибов В. А.	26
Майдль Т. В.	116	Ситдикова Л. М.	63, 79, 89, 97
Мальков Б. А.	13, 147	Ситников П. А.	202
Мамин Г. В.	79, 89	Скибицкая Н. А.	74
Маракушев А. А.	57	Скирда В. Д.	79, 215
Маракушев С. А.	57	Сметанников А. Ф.	26
Медведева Л. М.	118	Смирнова Н. Л.	27
Мельник Н. Н.	16	Снытников В. Н.	25
Митюшева Т. П.	119	Сокерина Н. В.	226, 228
Моисеенко В. Г.	224	Солоненко А. П.	188
Моргунова О. В.	20	Сорока Е. И.	132
Мороз Т. Н.	31	Станевич А. М.	65
Морозов В. П.	52	Стенина А. С.	119
Морякова С. С.	215	Степенщиков Д. Г.	20
Мурзина И. А.	116	Судакова Т. В.	204
Мусихин П. В.	206	Сухих Ю. И.	39
Намсараев Б. Б.	42	Татаринов А. В.	135
Нечелюстов Г. Н.	143	Тимофеева М. Г.	20
Новиков П. Ю.	26	Тихомирова В. Д.	229
Оборин А. А.	121, 122	Трофимова Л. Б.	161
Озаровская О. В.	123	Тугарова М. А.	67
Орлеанский В. К.	91, 124, 127	Ушатинская Г. Т.	68, 87, 91
Орлинский С. Б.	79, 89	Файзиев А. Р.	176
Осипов Г. А.	71	Федонкин М. А.	70
Пармон В. Н.	25	Филиппов В. Н.	41, 110, 147
Патова Е. Н.	119	Франк-Каменецкая О. В.	94
Перверт С. С.	105	Хайруллин Р. Н.	79, 89
Первушина К. А.	71	Хмурчик В. Т.	121, 137
Пестунова О. П.	25	Хузин И. А.	105
Петраков А. П.	206	Целуйко С. С.	166, 168, 170
Печерникова Г. В.	11	Цыганко В. С.	138
Пинский Э. М.	59	Чайковский И. И.	141
Пискунова Н. Н.	207	Чельшев Ю. А.	79, 89
Платонов М. В.	67	Чередниченко Н. В.	87, 131
Плоскова С. И.	13, 129	Черкасов Р. Ф.	29
Плоткина Ю. В.	94	Чистякова Н. И.	143
Полякова Е. В.	183	Шабалин В. В.	143
Понарядов А. В.	107	Шайдуллин И. А.	52
Потапов С. С.	184	Шакирова Г. С.	157
Прокопчук С. И.	135	Шанина С. Н.	26, 31, 41
Пунин Ю. О.	175	Шатохина С. Н.	143
Радчук В. В.	159, 209	Швецова И. В.	147
Разворотнева Л. И.	161	Шеховцова Н. В.	71
Разумова С. Н.	143	Штарберг М. А.	166, 168, 170
Ракин В. И.	130	Штукенберг А. Г.	175
Расулов А. Т.	131	Шумилова Т. Г.	211
Рихванов Л. П.	39	Шушков Д. А.	202
Роголина Л. И.	224	Щербакова Е. П.	31
Родионов А. А.	79, 89	Юдина Т. Б.	26
Розанов А. Ю.	61, 87	Юшкин Н. П.	5
Рубинштейн Л. М.	121	Яковлев М. Ю.	71
Рудина Н. А.	162	Яковлева О. П.	74
Рябинкина Н. Н.	62	Яловик Л. И.	135
Садьков С. А.	31	Яночкина З. А.	86
Салахов М. Х.	79, 89		
Сергеевич А. А.	166, 168, 170		
Силкин Н. И.	79, 89		
Симакова Ю. С.	186		

СОДЕРЖАНИЕ

МИНЕРАЛЬНЫЙ МИР И БИОСФЕРА: МИНЕРАЛЬНЫЙ ОРГАНИЗМОБИОЗ, БИОМИНЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, КОЭВОЛЮЦИЯ <i>Н. П. Юшкин</i>	5
---	---

ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКАЯ ЗЕМЛЯ

СОСТАВ МЕЖЗВЕЗДНЫХ ГАЗА, ПЫЛИ И ИЗЛУЧЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТЯХ ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ <i>А. В. Витязев, Г. В. Печерникова</i>	11
РОЛЬ РЕАКЦИИ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ В ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ТИТАНА <i>В. А. Дорофеева</i>	12
ЭВКРИТ ПОМОЗДИНО — КОСМИЧЕСКИЙ РОВЕСНИК ЗЕМЛИ <i>Б. А. Мальков, С. И. Плоскова, Е. В. Жангуров</i>	13
ИЗУЧЕНИЕ МЕТЕОРИТНОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА <i>Г. П. Вдовыкин, В. А. Алексеев, Н. Н. Мельник</i>	16

РОЛЬ МИНЕРАЛОВ В ПРОИСХОЖДЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ И БИОСФЕРЫ

КВАТАРОНЫ КАК ПРОТОБИОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕМЕНТОВ ЖИВОЙ МАТЕРИИ <i>А. М. Асхабов</i>	19
ФУЛЛЕРЕНЫ В СТРУКТУРАХ БИОЛОГИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ <i>Ю. Л. Войтеховский, Д. Г. Степеничиков, М. Г. Тимофеева, О. В. Моргунова</i>	20
ЭНЕРГЕТИКА ЗЕМЛИ И БИОСФЕРА <i>Ф. Я. Корытов</i>	22
АТМОЭЛЕКТРОГЕННЫЙ СИНТЕЗ ПИРОБИТУМОВ И БЕЛКОВЫХ АМИНОКИСЛОТ В ФИТОФУЛЬГУРИТЕ <i>А. Ю. Лысюк</i>	22
ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕБИОТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МОЛЕКУЛ <i>О. П. Пестунова, А. Н. Симонов, В. Н. Снытников, В. Н. Пармон</i>	25
ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДНОЙ МАТРИЦЫ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОЛЯНЫХ ПОРОДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ <i>А. Ф. Сметанников, С. Н. Шанина, В. А. Синегрибов, Т. Б. Юдина, П. Ю. Новиков</i>	26
ПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК В КОСНОЙ И ЖИВОЙ ПРИРОДЕ <i>Н. Л. Смирнова</i>	27
О ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ПЕРВООСНОВАХ ЖИЗНИ <i>Р. Ф. Черкасов</i>	29
АМИНОКИСЛОТЫ В ГОРЕЛЫХ ОТВАЛАХ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА: ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ <i>Е. П. Щербакова, С. Н. Шанина, С. А. Садыков, Т. Н. Мороз</i>	31

КОЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ МИРОВ

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ И ГАЗА КАК СЛЕДСТВИЕ БИОСФЕРНОГО КРУГОВОРОТА УГЛЕРОДА <i>А. А. Баренбаум</i>	35
СВЯЗЬ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ И ЖИЗНИ НА ПРИМЕРЕ ВЕНДСКО-КЕМБРИЙСКОЙ БИОТИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ <i>А. А. Баренбаум, Т. Л. Литвинова</i>	36
СТЕПЕНЬ ВЛИЯНИЯ БИОГЕННОГО ФАКТОРА НА ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА СИДЕРИТА <i>О. С. Ветошкина</i>	38

НАНОБАКТЕРИЯ КАК МИНЕРАЛЬНО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР И ЕЕ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ НОВООБРАЗОВАНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ <i>В. Т. Волков, Л. П. Рихванов, Ю. И. Сухих, Н. Н. Волкова</i>	39
НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГЕНЕЗИСУ ВЫСШЕГО АНТРАКОЛИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАКЫРЧИК, ВОСТОЧНЫЙ КАЗАХСТАН <i>Е. А. Голубев, С. Н. Шанина, В. Н. Филиппов</i>	41
ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ ВОСТОЧНЫХ САЯН <i>Э. В. Данилова, Д. Д. Бархутова, Б. Б. Намсараев</i>	42
ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИБРЕЖНО-МОРСКИХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ГРУНТОВ <i>Д. Ю. Здобин, Е. В. Абакумов</i>	43
РЕГУЛЯРНЫЕ И ДЕМЕТЛИРОВАННЫЕ ГОПАНЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ПЕРМСКИХ ПОРОД, УГЛЕЙ, НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ <i>В. А. Каширцев, А. Э. Конторович</i>	45
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ КОМПОНЕНТ В ШУНГИТОВЫХ ПОРОДАХ <i>В. В. Ковалевский</i>	48
О МИКРОФОССИЛИЯХ В РИФЕРИЙСКИХ СЛАНЦАХ ТИМАНА И ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА <i>О. С. Кочетков</i>	49
БИОГЕННЫЙ АУТИГЕНЕЗ — ИНДИКАТОР ФЛЮИДОДИНАМИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ <i>Г. А. Кринари, А. Н. Кольчугин, Э. А. Королев, В. П. Морозов, И. А. Шайдуллин</i>	52
ПЛАСТОВЫЕ ФОСФОРИТЫ — ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНОЕ СООБЩЕСТВО ПРОШЛОГО <i>Т. В. Литвинова</i>	54
СТРОМАТОЛИТОВЫЕ ПОСТРОЙКИ КАК РЕЗУЛЬТАТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИОЦЕНОЗА И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ <i>Т. В. Литвинова</i>	55
УГЛЕВОДОРОДНО-ОРГАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ БИОСФЕРЫ <i>А. А. Маракушев, С. А. Маракушев</i>	57
ДИНАМИКА КОЭВОЛЮЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО МИРОВ <i>Э. М. Пинский</i>	59
МИКРОБНЫЙ МИР ПРОШЛОГО И СПЕЦИФИКА НЕКОТОРЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ <i>А. Ю. Розанов</i>	61
ПАЛЕОЭКОЛОГИЯ РАННЕГО КАРБОНА ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА (ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ) <i>Н. Н. Рябинкина, Л. А. Анищенко, О. В. Валяева</i>	62
КОНАТИВНОЕ ЭВОЛЮЦИОНИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ СОСТАВА ЗОН ДЕСТРУКЦИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА ТАТАРСКОГО СВОДА <i>Л. М. Ситдикова, И. П. Косачев, В. Г. Изотов</i>	63
“СИМБИОЗ” МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ В ОТЛОЖЕНИЯХ ПОЗДНЕГО ДОКЕМБРИЯ <i>А. М. Станевич, Т. А. Корнилова</i>	65
СЕДИМЕНТАЦИОННО-БИОГЕННЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОД НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ <i>М. А. Тугарова, М. В. Платонов</i>	67
УЧАСТИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПОСМЕРТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОРГАНИКИ — ОСНОВНОЙ ФАКТОР СОХРАНЕНИЯ ПРИЖИЗНЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ИСКОПАЕМОМ СОСТОЯНИИ <i>Г. Т. Ушатинская</i>	68
РОЖДЕНИЕ МУЗЫКИ ЖИЗНИ — HARD ROCK ИЛИ HEAVY METAL? <i>М. А. Федонкин</i>	70
ОБ ИНФОРМАТИВНОСТИ СТРУКТУРЫ ПОДЗЕМНЫХ МИКРОБИОЦЕНОЗОВ, РЕКОНСТРУИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА БИОМАРКЕРОВ В ЛИПИДНЫХ ПРОФИЛЯХ ПОРОД <i>Н. В. Шеховцова, Г. А. Осипов, К. А. Первушина, М. Ю. Яковлев, И. С. Грибова</i>	71
О ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ВЗАИМОСВЯЗИ РИФОГЕННОГО БИОМИНЕРАЛЬНОГО ПОРОДООБРАЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА И НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ <i>О. П. Яковлева, Н. А. Скибицкая</i>	74

БИОМИНЕРАЛЫ И БИОГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ И БИОМИНЕРАЛОВ В X- И W-ДИАПАЗОНАХ	
<i>А. В. Аганов, Г. Ф. Азимов, В. Г. Изотов, Г. В. Мамин, С. Б. Орлинский, А. А. Родионов, М. Х. Салахов, Н. И. Силкин, Л. М. Ситдикова, В. Д. Скирда, Р. Н. Хайруллин, Ю. А. Чельшиев</i>	79
ОСОБЕННОСТИ АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ЗУБНЫХ И СЛЮННЫХ КАМНЕЙ	
<i>Л. В. Бельская, О. А. Голованова</i>	81
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ ПРОЯВЛЕНИЯ “ПЕСЧАНОЕ”	
<i>А. А. Богдасаров, М. А. Богдасаров, А. В. Кривоносов</i>	83
МИНЕРАЛОГИЯ И ХИМИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ СРЕДНЕАЗИАТСКОЙ СМОЛОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ	
<i>М. А. Богдасаров</i>	84
БИОГЕННАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЗМОВ ПРИГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СООБЩЕСТВ ТРИАСА МАНГЫШЛАКА, ПРИКАСПИЯ, ЗАПАДНОЙ СИБИРИ	
<i>Т. Ф. Букина, З. А. Яночкина</i>	86
МУЛЬТИЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В БИОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	
<i>С. Л. Вотяков, Д. В. Киселева, А. Ю. Розанов, Н. В. Чередниченко, Г. Т. Ушатинская</i>	87
МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ В АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКОЙ БЛЯШКЕ	
<i>А. С. Галявич, В. Г. Изотов, Г. В. Мамин, С. Б. Орлинский, А. А. Родионов, М. Х. Салахов, Н. И. Силкин, Л. М. Ситдикова, Р. Н. Хайруллин, Ю. А. Чельшиев</i>	89
ОБРАЗОВАНИЕ ДОЛОМИТА В ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНОМ МАТЕ	
<i>Л. М. Герасименко, Л. В. Зайцева, В. К. Орлеанский, Г. Т. Ушатинская</i>	91
ДИАТОМЕИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА ИЗ СОВРЕМЕННЫХ ВОДОТОКОВ	
<i>Ю. В. Глухов</i>	93
СТРУВИТ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА: МОРФОЛОГИЯ, ИЗОМОРФИЗМ И УСЛОВИЯ СИНТЕЗА	
<i>В. Ю. Ельников, С. В. Журавлев, М. А. Кузьмина, О. В. Франк-Каменецкая, О. А. Голованова, Ю. В. Плоткина</i>	94
СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ БИОМИНЕРАЛЫ В ЗОНАХ ПРИБРЕЖНО-МОРСКОГО ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ	
<i>В. Л. Иванова, Н. Н. Баринов, А. А. Карабцов, Т. Б. Афанасьева</i>	96
ТИПОМОРФИЗМ ФРАМБОИДАЛЬНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ ПИРИТА ФЛЮИДОУПОРОВ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	
<i>В. Г. Изотов, Л. М. Ситдикова, Я. Г. Аухатов</i>	97
ТЕХНОГЕНЕЗ И ПРОБЛЕМЫ БИОМИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ	
<i>А. А. Каздым</i>	99
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ УЧАСТИИ ASPERGILLUS NIGER	
<i>В. И. Каткова</i>	101
ЖИВОЕ И КОСНОЕ ВЕЩЕСТВО. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТОВ В СОСТАВЕ ЧЕЛОВЕКА	
<i>Е. В. Колониченко</i>	103
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАТЕЧНЫХ КАЛЬЦИТОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ БИОГЕННОГО И АБИОГЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ (НА ПРИМЕРЕ СЮКЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БИТУМОВ)	
<i>Э. А. Королев, И. А. Хузин, С. С. Перверт, Л. В. Леонова, А. А. Галеев</i>	105
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПРОЦЕССЫ В БИОМИНЕРАЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ	
<i>О. Б. Котова, А. В. Понарядов</i>	107
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ В АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКИХ БЛЯШКАХ КАК ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ	
<i>Л. М. Ламанова</i>	108
ПЕРВЫЙ ОПЫТ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПАНЦИРЕЙ ИСКОПАЕМЫХ ДИАТОМЕЙ	
<i>Э. И. Лосева, В. Н. Филиппов</i>	110
ПРОЦЕССЫ БИОГЕННОГО МАРГАНЦЕОБРАЗОВАНИЯ НА ДНЕ ОКЕАНА	
<i>Г. Н. Лысюк</i>	113
ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ В АГАТОВЫХ СЕКРЕЦИЯХ ПО ДАННЫМ ЭПР	
<i>В. П. Лютеев</i>	115

СТРУКТУРЫ МИКРОКОДИУМ В СОВРЕМЕННЫХ ТРАВЕРТИНАХ <i>Т. В. Майдль, И. А. Мурзина</i>	116
О ВОЗМОЖНОМ СПОСОБЕ ЗАПОЛНЕНИЯ МИОСПОР АМОРФНЫМ КРЕМНЕЗЕМОМ В ПЕРМСКИХ ОСАДКАХ СЕВЕРА РУССКОЙ ПЛИТЫ <i>Л. М. Медведева, Т. Ф. Букина</i>	118
БИОМИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ НА СЕРОВОДОРОДНЫХ ИСТОЧНИКАХ ГРЯДЫ ЧЕРНЫШЕВА <i>Т. П. Митюшева, Е. Н. Патова, А. С. Стенина, В. Ю. Лаврушин</i>	119
УЧАСТИЕ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩЕГО БАКТЕРИАЛЬНОГО ФИЛЬТРА ЗЕМЛИ В БИОГЕННОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ <i>А. А. Оборин, В. Т. Хмурчик, Л. М. Рубинштейн</i>	121
НЕФТЬ — САМЫЙ УНИКАЛЬНЫЙ ПРИРОДНЫЙ БИОМИНЕРАЛ <i>А. А. Оборин</i>	122
ИЗУЧЕНИЕ БИОГЕННОГО АПАТИТА КОСТНОЙ ТКАНИ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ <i>О. В. Озаровская, М. Л. Зорина</i>	123
ГЕЙЗЕРИТ И ЦИАНОБАКТЕРИИ <i>В. К. Орлеанский, Е. А. Жегалло, Г. А. Карпов, Е. Г. Лупкина, Л. М. Герасименко</i>	124
БИОГЕННО-КРЕМНИСТЫЕ ПОСТРОЙКИ ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ И ИХ ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ <i>В. К. Орлеанский, Г. А. Карпов, Е. А. Жегалло, Л. М. Герасименко</i>	127
ЭКСПОЗИЦИЯ “КОНКРЕМЕНТЫ ЧЕЛОВЕКА” В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ МУЗЕЕ ИМЕНИ А. А. ЧЕРНОВА <i>С. И. Плоскова</i>	129
РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ БИОМИНЕРАЛОВ <i>В. И. Ракин</i>	130
ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КАРБОНАТОВ, СЛАГАЮЩИХ СТРОМАТОЛИТЫ И ПЛАСТЫ В РАЗРЕЗЕ РИФЕЯ БАКАЛЬСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ <i>А. Т. Расулов, Н. В. Чередниченко, Д. В. Киселева</i>	131
ЭПР-СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ОБРАЗОВАНИЙ УРАЛА <i>Е. И. Сорока, Л. В. Леонова, А. А. Галеев</i>	132
БАКТЕРИАЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ БАЙКАЛЬСКОГО РИФТА <i>А. В. Татаринов, Л. И. Яловик, С. И. Прокопчук</i>	135
БИОГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В МЕСТАХ САМОИЗЛИВА КИСЛЫХ ШАХТНЫХ ВОД <i>В. Т. Хмурчик, С. М. Блинов</i>	137
МОРФОЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС СТЕРЕОПЛАЗМАТИЧЕСКИХ КОРОК У ПАЛЕОЗОЙСКИХ КОРАЛЛОВ РУГОЗ <i>В. С. Цыганко</i>	138
MORPHOLOGY AND ORIGIN OF STEREOPLASMATIC CRUSTS OF PALEOZOIC RUGOSE CORALS <i>V. Tsyganko</i>	140
НОВЫЙ ТИП БИОМИНЕРАЛЬНЫХ ЭКОСИСТЕМ ПЕРМСКОГО ПРИКАМЬЯ <i>И. И. Чайковский</i>	141
СООТНОШЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ ЧЕЛОВЕКА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗРАСТА <i>С. Н. Шатохина, С. Н. Разумова, В. В. Шабалин, Г. Н. Нечелюстов, Н. И. Чистякова</i>	143
ПРОБЛЕМА БИОГЕННОГО КАРБОНАТОНАКОПЛЕНИЯ (ОПЫТ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА) <i>А. Н. Балуховский</i>	145
КОРАЛЛОВИДНОЕ ЗОЛОТО ИЗ РОССЫПИ ИЧЕТЬЮ НА СРЕДНЕМ ТИМАНЕ <i>Б. А. Мальков, В. Н. Филиппов, И. В. Швецова</i>	147
МИНЕРАЛОГИЯ И ХИМИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ ЗАКАВКАЗСКОЙ СМОЛОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ <i>М. А. Богдасаров</i>	149

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ БИОЭКОЛОГИИ, МЕДИЦИНСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

ЗЕЛЕННЫЕ САМОЦВЕТЫ В КУЛЬТУРЕ И МЕДИЦИНЕ ВОСТОКА <i>И. С. Астахова</i>	153
БИОМИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ КАЗАХСТАНА: ТИПЫ, СВОЙСТВА, РЕСУРСЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ, ВЕТЕРИНАРИИ, ЮВЕЛИРНОМ ДЕЛЕ И СТРОЙИНДУСТРИИ <i>О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев</i>	154
ЦЕОЛИТЫ КАЗАХСТАНА, ИХ СВОЙСТВА, РЕСУРСЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ, ВЕТЕРИНАРНЫХ, БИО- И ЭКОЗАЩИТНЫХ, АГРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ И В СТРОЙИНДУСТРИИ <i>О. Б. Бейсеев, А. О. Бейсеев, Г. С. Шакирова</i>	157
ИССЛЕДОВАНИЯ БИОМИНЕРАЛОВ, ЛОКАЛИЗОВАННЫХ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА, В СВЯЗИ С РЕШЕНИЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И МЕДИЦИНСКИХ ПРОБЛЕМ <i>А. Б. Брик, В. В. Радчук, А. П. Клименко, А. М. Калинин, Н. Н. Багмут</i>	159
О ПРИРОДЕ ЛЕЧЕБНЫХ СВОЙСТВ ГОЛУБЫХ ГЛИН <i>Л. Г. Гилинская, Т. Н. Григорьева, Л. И. Разворотнева, Л. Б. Трофимова</i>	161
ПАТОГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА <i>Л. Г. Гилинская, Н. А. Рудина</i>	162
ОСОБЕННОСТИ ПАТОГЕННОГО КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА <i>О. А. Голованова</i>	165
АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ВАНГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ИНГАЛЯЦИОННОМ ПУТИ ВВЕДЕНИЯ <i>К. С. Голохваст, С. С. Целуйко, М. А. Штарберг, С. Ю. Борисов, А. А. Сергеевич</i>	166
ИММУНОМОДУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ВАНГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ ПРИ ИНГАЛЯЦИОННОМ ПУТИ ВВЕДЕНИЯ <i>К. С. Голохваст, М. А. Штарберг, С. С. Целуйко, С. Ю. Борисов, А. А. Сергеевич</i>	168
СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ КУЛИКОВСКОГО И ВАНГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИ ИНГАЛЯЦИОННОМ ПУТИ ВВЕДЕНИЯ В СОЧЕТАНИИ С НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ <i>К. С. Голохваст, М. А. Штарберг, С. С. Целуйко, С. Ю. Борисов, А. А. Сергеевич</i>	170
О ЦЕЛЕБНЫХ СВОЙСТВАХ ЯНТАРЯ <i>Л. Р. Жданова</i>	172
ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ЖЕЛЧНЫХ КАМНЯХ <i>Ф. В. Зузук</i>	173
ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОКСАЛАТНЫХ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ <i>А. Р. Изатулина, О. А. Голованова, Ю. О. Пунин, А. Г. Штукенберг</i>	175
МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ ТАДЖИКИСТАНА И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ <i>А. Р. Кариев, А. Р. Файзиев</i>	176
ПИГМЕНТНЫЕ ХОЛЕЛИТЫ <i>В. И. Каткова, Е. В. Боровкова</i>	178
ХАРАКТЕРНЫЕ ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА В УРОЛИТАХ <i>Л. М. Ламанова</i>	179
ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ ЧЕЛОВЕКА ПРИ КОКСАРТРОЗЕ <i>С. А. Лемешева, О. А. Голованова, Р. В. Гордилов</i>	181
СТРОНЦИЙ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА <i>Е. В. Полякова</i>	183
РЕЗОРБИЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЗУБНЫХ КАМНЕЙ <i>С. С. Потапов</i>	184
ВЛИЯНИЕ АНТРОПОГЕННОГО ЗАСОЛЕНИЯ НА МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЧВ <i>Ю. С. Симакова</i>	186
ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ЗУБНЫХ КАМНЕЙ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТА <i>А. П. Солоненко, Л. В. Бельская, О. А. Голованова</i>	188

БИОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И БИОМАТЕРИАЛЫ

MICROBIAL ANALYSIS OF THE THERMO-HYDRO-MECHANICAL EXPERIMENTS AT KAMAISHI MINE, NORTHEAST JAPAN <i>Kazuhiro Aoki, Yutaka Sugita, Masakazu Chijimatsu, Kazue Tazaki</i>	193
STRUCTURAL CHANGE OF NON-CRYSTALLINE BIOGENIC SILICA OF DIATOMS BY HEAT TREATMENT <i>Masayuki Okuno, Yuka Kitagawa, Ryuji Asada, Kazue Tazaki</i>	197
ACCUMULATION OF RADIOACTIVE ELEMENTS BY FERRINHYDRITE AND MICROORGANISMS <i>Kazue Tazaki, Akiko Fujisawa</i>	199
МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОГЕННЫХ ПАРАФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ <i>Е. Н. Котельникова</i>	201
НАНОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ АНАЛЬЦИМА И БИОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ <i>О. Б. Котова, П. А. Ситников, Д. А. Шушков</i>	202
МОДИФИКАЦИЯ АПАТИТ-ПОЛИМЕРНОГО БИОМАТЕРИАЛА <i>С. Д. Литвинов, В. В. Гусев, В. Г. Костровский, Т. В. Судакова, Е. Э. Баева</i>	204
РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ <i>А. П. Петраков, В. В. Гузей, П. В. Мусихин</i>	206
МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ <i>Н. Н. Пискунова, Л. Э. Латина</i>	207
ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ И ОТЖИГА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНАТНЫХ РАДИКАЛОВ В БИОГЕННОМ И СИНТЕТИЧЕСКОМ ГИДРОКСИАПАТИТЕ <i>В. В. Радчук, А. Б. Брик</i>	209
ПРИРОДНЫЙ КАРБИНОПОДОБНЫЙ УГЛЕРОД <i>Т. Г. Шумилова</i>	211

ОТКРЫТАЯ ПРОБЛЕМАТИКА

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ КОМПОНЕНТ НЕФТИ МОРДОВО-КАРМАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН <i>Г. И. Васильев, С. С. Морякова, С. Г. Васильев, В. Д. Скирда</i>	215
Zr-НАСТУРАН ИЗ ХИАГДИНСКОГО U-МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЗАБАЙКАЛЬЕ <i>Ю. М. Дымков, О. А. Дойникова, Д. И. Кринов, А. П. Алёшин</i>	216
ОБЪЕМЫ АТОМОВ <i>В. Д. Игнатьев</i>	218
ИЗОТОПЫ УРАНА КАК ИНДИКАТОРЫ ПОСТОЯННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА <i>Г. П. Киселев</i>	220
ВОЛНОВАЯ ПРИРОДА ДИМОРФИЗМА: МУЖСКОЕ И ЖЕНСКОЕ НАЧАЛА И ПОЯВЛЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНОСТИ <i>Г. Г. Кочемасов</i>	222
К ВОПРОСУ ГЕНЕЗИСА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА И СВИНЦА В РОССЫПЯХ <i>Н. Г. Куимова, Л. И. Роголина, В. Г. Моисеенко</i>	224
РОЛЬ ИОНА АММОНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ ЗОЛОТОРУДНЫХ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ СИНИЛЬГА, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ <i>Н. В. Сокерина</i>	226
СОСТАВ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК РУДОПРОЯВЛЕНИЯ КАРАВАННОЕ, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ <i>Н. В. Сокерина</i>	228
МИНЕРАЛОГИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ СЕВЕРА УРАЛА <i>В. Д. Тихомирова</i>	229
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	233

CONTENTS

MINERAL WORLD AND BIOSPHERE: MINERAL ORGANISMOBIOSIS, BIOMINERAL INTERACTIONS, AND COEVOLUTION <i>Yushkin N. P.</i>	5
---	---

PREBIOLOGICAL EARTH

COMPOSITION OF INTERSTELLAR GAS, DUST, AND RADIATION IN THE NEIGHBOURHOOD OF FORMING SOLAR SYSTEM <i>Vityazev A. V., Pechernikova G. V.</i>	11
ROLE OF SERPENTINIZATION REACION IN TITAN PREBIOLOGICAL HISTORY <i>Dorofeeva V. A.</i>	12
POMOZDINO EUCRITE — SPACE COEVAL WITH THE EARTH <i>Mal'kov B. A., Ploskova S. I., Zhangurov E. V.</i>	13
METEORITE CARBON STUDY BY LIGHT COMBINATIONAL SCATTERING <i>Vdovykin G. P., Alekseev V. A., Mel'nik N. N.</i>	16

THE ROLE OF MINERALS IN BIOLOGICAL SYSTEM AND BIOSPHERE ORIGIN

QUATARONES AS PROTOBIOLOGICAL STRUCTURES AND LIVING MATTER ELEMENT PRECURSORS <i>Askhabov A. M.</i>	19
FULLERENES IN THE STRUCTURES OF BIOLOGICAL AND MINERAL OBJECTS <i>Voitekhovskiy Yu. L., Stepenshchikov D. G., Timofeeva M. G., Morgunova O. B.</i>	20
EARTH ENERGETICS AND BIOSPHERE <i>Korytov F. Ya.</i>	22
ATMOELECTROGENIC SYNTHESIS OF PYROBITUMENS AND ALBUMINOUS AMINO ACIDS IN PHYTOFULGURITE <i>Lysiuk A. Yu.</i>	22
NATURAL MINERALS AS CATALYSTS OF BIOLOGICALLY IMPORTANT MOLECULE PREBIOTIC SYNTHESIS <i>Pestunova O. P., Simonov A. N., Snytnikov V. N., Parmon V. N.</i>	25
CHLORIDE MATRIX INFLUENCE ON PRECIOUS METAL ORGANIC COMPOUNDS IN SALIFEROUS ROCKS AND PRODUCTS OF THEIR PROCESSING <i>Smetannikov A. F., Shanina S. N., Sinegribov V. A., Yudina T. B., Novikov P. Yu.</i>	26
ORDER AND DISORDER IN INERT AND ANIMATED NATURE <i>Smirnova N. L.</i>	27
ABOUT GEOLOGICAL-MINERALOGICAL FUNDAMENTAL LIFE PRINCIPLES <i>Cherkasov R. F.</i>	29
AMINO ACIDS IN CHELYABINSK COAL BASIN BURNT PILES: FIRST DATA <i>Shcherbakova E. P., Shanina S. N., Sadykov S. A., Moroz T. N.</i>	31

COEVOLUTION OF THE MINERAL AND BIOLOGICAL WORLDS

OIL AND GAS ORIGIN AS A RESULT OF BIOSPHERIC CARBON CIRCULATION <i>Barenbaum A. A.</i>	35
CONNECTION BETWEEN MINERAL FORMATION AND LIFE BY THE EXAMPLE OF VENDIAN-CAMBRIAN BIOTIC REVOLUTION <i>Barenbaum A. A., Litvinova T. V.</i>	36
DEGREE OF BIOGENIC FACTOR INFLUENCE ON ISOTOPE COMPOSITION OF SIDERITE OXYGEN <i>Vetoshkina O. S.</i>	38
NANOBACTERIUM AS A MINERAL-BIOLOGICAL FACTOR AND ITS ROLE IN NEOGENESIS FORMATION IN DRINKING WATER <i>Volkov V. T., Rikhvanov L. P., Sukhikh Yu. I., Volkova N. N.</i>	39

NEW DATA ON BAKYRCHIK, EAST KAZAKHSTAN, HIGHER ANTHRAXOLITE GENESIS <i>Golubev E. A., Shanina S. N., Filippov V. N.</i>	41
GEOCHEMICAL ACTIVITY OF MICROORGANISMS IN THE EAST SAYAN MINERAL SPRINGS <i>Danilova E. V., Barkhutova D. D., Namsaraev B. B.</i>	42
THE CHARACTERISTICS OF LITTORAL ORGANO-MINERAL GROUND ORGANIC SUBSTANCE <i>Zdobin D. Yu., Abakumov E. V.</i>	43
REGULAR AND DEMETHYLATED HOPANES IN THE ORGANIC SUBSTANCE OF THE PERM ROCKS, COALS, OILS, AND NATURAL BITUMENS OF THE SIBERIAN PLATFORM <i>Kashirtsev V. A., Kontorovich A. E.</i>	45
ABOUT INTERACTION BETWEEN ORGANIC AND MINERAL COMPONENTS IN SHUNGITE ROCKS <i>Kovalevsky V. V.</i>	48
ABOUT MICROFOSSILS IN THE TIMAN AND YENISEI RANGE RIPHEAN SHALES <i>Kochetkov O. S.</i>	49
BIOGENIC AUTHIGENESIS — HYDROCARBON FLUID DYNAMICS INDICATOR <i>Krinari G. A., Koltchugin A. N., Korolev E. A., Morozov V. P., Shaidullin I. A.</i>	52
FORMATION PHOSPHORITES — CYANOBACTERIAL COMMUNITY OF THE PAST <i>Litvinova T. V.</i>	54
STROMATHOLITHIC CONSTRUCTIONS AS A RESULT OF INTERACTION BETWEEN BIOGENESIS AND MINERAL FORMATION <i>Litvinova T. V.</i>	55
HYDROCARBON-ORGANIC MODEL OF BIOSPHERE FORMATION <i>Marakushev A. A., Marakushev S. A.</i>	57
DYNAMICS OF MINERAL AND BIOLOGICAL WORLD COEVOLUTION <i>Pinsky E. M.</i>	59
THE MICROBIC WORLD OF THE PAST AND THE SPECIFIC CHARACTER OF SOME GEOLOGICAL AND MINERALOGICAL PROCESSES <i>Rozanov A. Yu.</i>	61
SUBPOLAR URAL EARLY CARBON PALEOECOLOGY (ACCORDING TO GEOCHEMICAL DATA) <i>Ryabinkina N. N., Anishchenko L. A., Valyaeva O. V.</i>	62
CONATIVE EVOLUTIONEERING OF THE TATAR ARCH CRYSTALLINE BASEMENT DESTRUCTION ZONE COMPONENTS <i>Sitdikova L. M., Kosachev I. P., Izotov V. G.</i>	63
“SYMBIOSIS” OF MINERAL AND ORGANIC FORMS IN LATE PRECAMBRIAN DEPOSITS <i>Stanevitch A. M., Kornilova T. A.</i>	65
SEDIMENTARY-BIOGENIC FACTORS OF LOWER PALEOZOIC TERRIGENOUS ROCK CHEMICAL COMPOSITION FORMATION IN LENINGRAD REGION <i>Tugarova M. A., Platonov M. V.</i>	67
PARTICIPATION OF MICROORGANISMS IN ORGANIC CHEMISTRY POSTMORTEM MINERALIZATION — THE MAJOR FACTOR OF LIFETIME ORGANIC STRUCTURE PRESERVATION IN A FOSSILIZED CONDITION <i>Ushatinskaya G. T.</i>	68
BIRTH OF LIFE MUSIC — HARD ROCK OR HEAVY METAL? <i>Fedonkin M. A.</i>	70
ABOUT STRUCTURE INFORMATIVITY OF UNDERGROUND MICROBOCENOSES, RECONSTRUCTED ON THE BASIS OF BIOMARKER ANALYSIS IN LIPIDIC ROCK PROFILES <i>Shekhovtsova N. V., Osipov G. A., Pervushina K. A., Yakovlev M. Yu., Gribova I. S.</i>	71
ABOUT GENETIC CORRELATION BETWEEN REEF BIOMINERAL ROCK-FORMING SUBSTANCE AND OIL HYDROCARBONS <i>Yakovleva O. P., Skibitskaya N. A.</i>	74

BIOMINERALS AND BIOGENIC MINERAL FORMATION

EPR-SPECTROSCOPY OF MINERALS AND BIOMINERALS IN X-AND W-BANDS <i>Aganov A. V., Azimov G. F., Izotov V. G., Mamin G. V., Orlinsky S. B., Rodionov A. A., Salakhov M. Kh., Silkin N. I., Sitdikova L. M., Skirda V. D., Khairullin R. N., Chelyshev Yu. A.</i>	79
AMINO ACID COMPOSITION PECULIARITIES OF DENTAL AND SALIVARY STONES <i>Belskaya L. V., Golovanova O. A.</i>	81
STRUCTURAL PECULIARITIES AND MATERIAL COMPOSITION OF DEPOSIT “PESCHANOE” FOSSIL RESINS <i>Bogdasarov A. A., Bogdasarov M. A., Krivososov A. V.</i>	83
MINERALOGY AND CHEMISTRY OF THE MIDDLE ASIAN RESINIFEROUS PROVINCE FOSSIL RESINS <i>Bogdasarov M. A.</i>	84
ORGANISM BIOGENIC MINERALIZATION OF HYDROTHERMAL TRIASSIC ASSEMBLAGES OF MANGYSHLAK, CASPIAN SEE REGION, AND WESTERN SIBERIA <i>Bukina T. F., Yanochkina Z. A.</i>	86
MULTIELEMENTAL ANALYSIS BY WEIGHT SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY CONNECTED PLASMA IN BIOMINERALOGICAL RESEARCHES <i>Votyakov S. L., Kiselyova D. V., Rozanov A. Yu., Cherednichenko N. V., Ushatinskaya G. T.</i>	87
MINERAL DEPOSITIONS IN AN ATHEROMA <i>Galyavitch A. S., Izotov V. G., Mamin G. V., Orlinsky S. B., Rodionov A. A., Salakhov M. Kh., Silkin N. I., Sitdikova L. M., Khairullin R. N., Chelyshev Yu. A.</i>	89
DOLOMITE FORMATION IN CYANOBACTERIAL MATE <i>Gerasimenko L. M., Zaitseva L. V., Orleansky V. K., Ushatinskaya G. T.</i>	91
DIATOMS ON THE SURFACE OF GOLD FROM MODERN WATER-CURRENTS <i>Glukhov Yu. V.</i>	93
STRUVITE IN PEOPLE’S ORGANISM: MORPHOLOGY, ISOMORPHISM, AND SYNTHESIS CONDITIONS <i>Yelnikov V. Yu., Zhuravlev S. V., Kuzmina M. A., Frank-Kamenetskaya O. V., Golovanova O. A., Plotkina Yu. V.</i>	94
SULFURCONTAINING BIOMINERALS IN LITTORAL SEDIMENTATION ZONES <i>Ivanova V. L., Barinov N. N., Karabtsov A. A., Afanasyeva T. B.</i>	96
TYPOMORPHISM OF OIL DEPOSIT IMPERMEABLE BED PYRITE FRAMBOIDAL SEGREGATIONS <i>Izotov V. G., Sitdikova L. M., Aukhatov Ya. G.</i>	97
TECHNOGENESIS AND BIOMINERAL FORMATION PROBLEMS <i>Kazdym A. A.</i>	99
MINERAL FORMATION WITH THE HELP OF ASPERGILLUS NIGER <i>Katkova V. I.</i>	101
ALIVE AND INERT SUBSTANCE. COMPARATIVE ANALYSIS OF PEOPLE’S MAKE-UP ELEMENTS <i>Kolonichenko E. V.</i>	103
INCRUSTED CALCITE STRUCTURAL PECULIARITIES AS A RESULT OF BIOGENIC AND ABIOGENIC MINERAL FORMATION (BY THE EXAMPLE OF THE SYUKKEVSKY BITUMEN DEPOSIT) <i>Korolev E. A., Khuzin I. A., Pervert S. S., Leonov L. V., Galejev A. A.</i>	105
EXTERNAL PROCESSES IN BIOMINERAL NANODIMENSIONAL SYSTEMS <i>Kotova O. B., Ponaryadov A. V.</i>	107
CRYSTAL DEPOSITIONS IN ATHEROMAS AS POLYMINERAL OBJECTS <i>Lamanova L. M.</i>	108
FIRST EXPERIENCE IN STUDYING FOSSIL DIATOM FRUSTULE ELEMENTAL MAKE-UP <i>Loseva E. I., Fillipov V. N.</i>	110
BIOGENIC MANGANESE FORMATION PROCESSES AT THE BOTTOM OF AN OCEAN <i>Lysiuk G. N.</i>	113
ORGANIC RADICALS IN AGATE SECRETIONS ACCORDING TO EPR <i>Lutoev V. P.</i>	115
MIKROKODIUM STRUCTURES IN MODERN TRAVERTINES <i>Maidl T. V., Murzina I. A.</i>	116
ABOUT POSSIBLE WAY OF MIOSPORE FILLING UP WITH AMORPHOUS SILICA IN THE PERM DEPOSITS OF THE RUSSIAN PLATFORM NORTH <i>Medvedeva L. M., Bukina T. F.</i>	118

BIOMINERALIZATION ON HYDROSULPHURIC SOURCES OF THE TCHERNYSHEV RIDGE <i>Mityushova T. P., Patova E. N., Stenina A. S., Lavrushin V. Yu.</i>	119
PARTICIPATION OF THE HYDROCARBONOXIDATING EARTH BACTERIAL FILTER IN BIOGENIC MINERAL FORMATION <i>Oborin A. A., Khmurchik V. T., Rubinshtein L. M.</i>	121
OIL — THE MOST UNIQUE NATURAL BIOMINERAL <i>Oborin A. A.</i>	122
STUDY OF BONE TISSUE BIOGENIC APATITE BY INFRA-RED SPECTROSCOPY <i>Ozarovskaya O. V., Zorina M. L.</i>	123
GEYSERITE AND CYANOBACTERIAE <i>Orleansky V. K., Zhegallo E. A., Carpov G. A., Lupikina E. G., Gerasimenko L. M.</i>	124
BIOGENIC-SILICEOUS THERMAL FIELD CONSTRUCTIONS AND THEIR LABORATORY MODELLING <i>Orleansky V. K., Carpov G. A., Zhegallo E. A., Gerasimenko L. M.</i>	127
EXHIBITION “PEOPLE’S CONCRETIONS” IN THE GEOLOGICAL MUSEUM NAMED AFTER A. A. CHERNOV <i>Ploskova S. I.</i>	129
DIMENSIONAL EFFECT IN THE TIME OF BIOMINERAL CRYSTAL GROWTH <i>Rakin V. I.</i>	130
MICROELEMENTAL STRUCTURE PECULIARITIES OF CARBONATES COMPOSING STROMATOLITES AND LAYERS IN THE BAIKAL ORE FIELD RIPHEAN SECTION IN THE SOUTHERN URALS <i>Rasulov A. T., Cherednichenko N. V., Kiseleva D. V.</i>	131
EPR-PROPERTIES OF THE ORGANIC COMPONENT OF HIGH-ALUMINOUS URAL FORMATIONS <i>Soroka E. I., Leonova L. V., Galeyev A. A.</i>	132
PRECIOUS METAL BACTERIAL CONCENTRATION IN THERMAL SPRING SEDIMENTATIONS OF THE BAIKAL RIFT <i>Tatarinov A. V., Yalovik L. I., Prokoptchuk S. I.</i>	135
BIOGENIC MINERAL FORMATION IN THE PLACES OF SOUR MINE WATER WELL SPRING <i>Khmutchik V. T., Blinov S. M.</i>	137
MORPHOLOGY AND ORIGIN OF STEREOPLASMATIC CRUSTS OF PALEOZOIC RUGOSE CORALS <i>Tsyganko V.</i>	140
NEW TYPE OF BIOMINERAL ECOSYSTEMS IN THE PERM KAMA REGION <i>Tchaikovsky I. I.</i>	141
CORRELATION BETWEEN PEOPLE’S ORAL LIQUID ORGANIC AND MINERAL COMPONENTS IN RELATION TO AGE <i>Shatokhina S. N., Razumova S. N., Shabalin V. V., Nechelyustov G. N., Chistyakova N. I.</i>	143
BIOGENIC CARBONATE ACCUMULATION PROBLEM (NUMERICAL ANALYSIS EXPERIMENT) <i>Balukhovskiy A. N.</i>	145
CORALLOIDAL ENDOGENOUS GOLD IN THE MIDDLE TIMAN DEPOSIT ICHETYU <i>Mal’kov B. A., Fillipov V. N., Shvetsova I. V.</i>	147
MINERALOGY AND CHEMISTRY OF THE TRANSCAUCASIAN RESINIFEROUS PROVINCE FOSSIL RESINS <i>Bogdasarov M. A.</i>	149

MINERALOGICAL FACTORS OF BIOECOLOGY, MEDICAL MINERALOGY

GREEN GEMS IN THE EASTERN CULTURE AND MEDICINE <i>Astakhova I. S.</i>	153
BIOMINERAL RAW MATERIALS OF KAZAKHSTAN: TYPES, PROPERTIES, RESOURCES, AND PROSPECTS OF THEIR USAGE IN MEDICINE, VETERINARY SCIENCE, JEWELLERY, AND BUILDING INDUSTRY <i>Beiseev O. B., Beiseev A. O.</i>	154
ZEOLITES OF KAZAKHSTAN, THEIR PROPERTIES, RESOURCES, AND PROSPECTS OF THEIR USAGE FOR MEDICAL, VETERINARY, BIO-, ECOPROTECTING, AND AGROCHEMICAL PURPOSES AND IN BUILDING INDUSTRY <i>Beiseev O. B., Beiseev A. O., Shakirova G. S.</i>	157

RESEARCHES OF BIOMINERALS IN PEOPLE'S ORGANISM IN CONNECTION WITH SOLVING ECOLOGICAL AND MEDICAL PROBLEMS <i>Brik A. B., Radchuk V. V., Klimenko A. P., Kalinichenko A. M., Bagmut N. N.</i>	159
ABOUT THE CHARACTER OF BLUE CLAY MEDICAL PROPERTIES <i>Gilinskaya L. G., Grigorieva T. N., Razvorotneva L. I., Trofimova L. B.</i>	161
PATHOGENIC MINERAL FORMATION IN PEOPLE'S ORGANISM <i>Gilinskaya L. G., Rudina N. A.</i>	162
PECULIARITIES OF PATHOGENIC CRYSTALLOGENESIS IN PEOPLE'S ORGANISM <i>Golovanova O. A.</i>	165
ANTIOXIDANT PROPERTIES OF VANGINSKY DEPOSIT ZEOLITES DURING INHALATION <i>Golohvast K. S., Tseluiko S. S., Shtarberg M. A., Borisov S. Yu., Sergeevitch A. A.</i>	166
IMMUNOMODULATORY PROPERTIES OF AMUR REGION VANGINSKY DEPOSIT ZEOLITES DURING INHALATION <i>Golohvast K. S., Shtarberg M. A., Tseluiko S. S., Borisov S. Yu., Sergeevitch A. A.</i>	168
PROPERTIES OF KULIKOVSKY AND VANGINSKY DEPOSIT ZEOLITES DURING INHALATION IN KEPING WITH LOW-ENERGY LASER RADIATION <i>Golohvast K. S., Shtarberg M. A., Tseluiko S. S., Borisov S. Yu., Sergeevitch A. A.</i>	170
ABOUT HEALING PROPERTIES OF AMBER <i>Zhdanova L. R.</i>	172
HEAVY METALS IN GALLSTONES <i>Zuzuk F. V.</i>	173
INFLUENCE OF AMINO ACIDS ON OXALATE RENAL CALCULUS FORMATION <i>Izatulina A. R., Golovanova O. A., Punin Yu. O., Shtukenberg A. G.</i>	175
TAJKISTAN MONTMORILLONITE CLAYS AND PRACTICAL ASPECTS OF THEIR USAGE IN MEDICINE <i>Kariev A. R., Faiziev A. R.</i>	176
PIGMENTARY KHOELITES <i>Katkova V. I., Borovkova E. V.</i>	178
CHARACTERISTIC FORMS OF IRON MINERAL SEPARATION IN UROLITHS <i>Lamanova L. M.</i>	179
STUDY OF PEOPLE'S BONE TISSUE CHANGES DURING COXARTHROSIS <i>Lemesheva S. A., Golovanova O. A., Gorodilov R. V.</i>	181
STRONTIUM IN UNDERGROUND WATERS AND ITS INFLUENCE ON PEOPLE'S ORGANISM <i>Polyakova E. V.</i>	183
RESORPTIONAL THEORY OF DENTAL CALCULUS FORMATION <i>Potapov S. S.</i>	184
ANTHROPOGENOUS SALINIZATION INFLUENCE ON THE MINERALOGICAL STRUCTURE OF SOILS <i>Simakova Yu. S.</i>	186
INFLUENCE OF ORGANIC SUBSTANCES ON THE DENTAL CALCULUS FORMATION PROCESS IN EXPERIMENT CONDITIONS <i>Solonenko A. P., Belskaya L. V., Golovanova O. A.</i>	188

BIOMINERALOGICAL TECHNOLOGIES AND BIOMATERIALS

MICROBIAL ANALYSIS OF THE THERMO-HYDRO-MECHANICAL EXPERIMENTS AT KAMAISHI MINE, NORTHEAST JAPAN <i>Kazuhiro Aoki, Yutaka Sugita, Masakazu Chijimatsu, Kazue Tazaki</i>	193
STRUCTURAL CHANGE OF NON-CRYSTALLINE BIOGENIC SILICA OF DIATOMS BY HEAT TREATMENT <i>Masayuki Okuno, Yuka Kitagawa, Ryuji Asada, Kazue Tazaki</i>	197
ACCUMULATION OF RADIOACTIVE ELEMENTS BY FERRIHYDRITE AND MICROORGANISMS <i>Kazue Tazaki, Akiko Fujisawa</i>	199
BIOGENIC PARAFFIN COMPOSITION MODELLING <i>Kotelnikova E. N.</i>	201
NANOELECTRONIC ANALCIME COMPONENTS AND BIOMINERALOGICAL RESULTS <i>Kotova O. B., Sitnikov P. A., Shushkov D. A.</i>	202

APATITE-POLYMERIC BIOMATERIAL MODIFICATION <i>Litvinov S. D., Gusev V. V., Kostrovsky V. G., Sudakova T. V., Baeva E. E.</i>	204
CELLULOSE STRUCTURE X-RAY DIFFRACTIONAL RESEARCH <i>Petrakov A. P., Guzei V. V., Musikhin R. V.</i>	206
MORPHOLOGICAL STABILITY OF SODIUM CHLORIDE GROWING CRYSTAL SURFACES <i>Piskunova N. N., Lapina L. E.</i>	207
RADIATION AND ANNEALING INFLUENCE ON CARBONATE RADICAL CHARACTERISTICS IN BIOGENIC AND SYNTHETIC HYDROXYAPATITE <i>Radchuk V. V., Brik A. B.</i>	209
NATURAL BARBANLIKE CARBON <i>Shumilova T. G.</i>	211

OPEN PROBLEMATICS

MOLECULAR MOBILITY RESEARCH OF THE REPUBLIC TATARSTAN MORDOVO-KARMALSKY DEPOSIT OIL COMPONENTS <i>Vasilyev G. I., Moryakova S. S., Vasilyev S. G., Skirda V. D.</i>	215
Zr-PITCHBLEND FROM THE KHIAGDINSKY U-DEPOSIT, TRANS BAIKAL <i>Dymkov Yu. M., Doynikova O. A., Krinov D. I., Alyoshin A. P.</i>	216
ATOM SIZES <i>Ignatiev V. D.</i>	218
URANIUM ISOTOPES AS INDICATORS OF ORE SUBSTANCE CONSTANT TRANSFORMATION <i>Kiselyov G. P.</i>	220
DIMORPHISM WAVE NATURE: YANG AND YIN AND NEUTRALITY APPEARANCE <i>Kochemasov G. G.</i>	222
TO THE PROBLEM OF GOLD AND LEAD NONMETALLIC COMPOUND GENESIS IN PLACERS <i>Kuimova N. G., Rogulina L. I., Moiseenko V. G.</i>	224
AMMONIUM ION ROLE IN THE FORMATION OF GOLD ORE QUARTZ VEINS IN THE SINILGA ORE MANIFESTATION, SUBPOLAR URALS <i>Sokerina N. V.</i>	226
STRUCTURE OF WATER EXTRACTS FROM THE KARAVANNOE ORE MANIFESTATION, SUBPOLAR URALS <i>Sokerina N. V.</i>	228
MINERALOGY OF THE NORTHERN URAL OXIDIZED ORES, CUPRIFEROUS SANDSTONES <i>Tikhomirova V. D.</i>	229
AUTHOR INDEX	233

Научное издание

**МИНЕРАЛОГИЯ И ЖИЗНЬ:
ПРОИСХОЖДЕНИЕ БИОСФЕРЫ И КОЭВОЛЮЦИЯ
МИНЕРАЛЬНОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО МИРОВ, БИОМИНЕРАЛОГИЯ**

Материалы IV Международного минералогического семинара

Компьютерная верстка **Г. Н. Каблиса**

Фото на обложке **А. В. Спирина**

В подготовке оригинал-макета принимали участие
**Д. В. Камашев, В. И. Каткова, В. И. Кузванова,
А. Ю. Перетягин, Г. В. Пономарева, В. И. Ракин**

Компьютерный набор. Подписано в печать 10.05.2007
Бумага офсетная. Печать РИЗО

Тираж 250

Усл. п. л. 31.0

Заказ 644



Издательско-информационный отдел Института геологии Коми НЦ УрО РАН
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54.
E-mail: geoprint@geo.komisc.ru