

Отчет по программе фундаментальных исследований
Президиума РАН №15

**«Происхождение биосферы и эволюция
гео-биологических систем»**

Подпрограмма №1

Координатор

академик Э.М. Галимов

2009 г.

г. Москва

I. Реконструкция химических и геологических условий на ранней Земле

ДЕГАЗАЦИЯ РАННЕЙ ЗЕМЛИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И ФОРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЯДРА ПЛАНЕТЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ <i>А.А. Кадик</i>	7
РАЗРАБОТКА ДВУМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ СТРУКТУРЫ ПРОТОПЛАНЕТНОГО ДИСКА И МЕХАНИЗМА РАЗВИТИЯ ГРАВИТАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ <i>М.Я. Маров</i>	18
ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ЛУНЫ: ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА МОДЕЛИ СОСТАВА И ТЕПЛООВОГО РЕЖИМА ПО ГЕОФИЗИЧЕСКИМ ДАННЫМ <i>О.Л. Кусков</i>	29
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ПРОТОПЛАНЕТНОГО ДИСКА СОЛНЦА <i>Т.М. Энеев, К.В. Брушлинский</i>	38
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАНЕТНОЙ СИСТЕМЫ ЗЕМЛЯ-ЛУНА <i>А.М. Кривцов</i>	48
ФОРМИРОВАНИЕ ЗЕМЛИ И ПЛАНЕТ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ И ИХ РАННЯЯ ЭВОЛЮЦИЯ <i>В.В. Адушкин</i>	56
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СИЛИКАТ – МЕТАЛЛ ПРИ ЧАСТИЧНОМ ПЛАВЛЕНИИ И ТЕРМОВОССТАНОВЛЕНИИ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ <i>А.А. Арискин</i>	60
РЕКОНСТРУКЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЕРВИЧНОЙ ВОДНОЙ ФАЗЫ ЗЕМЛИ <i>Б.Н. Рыженко</i>	67
РЕКОНСТРУКЦИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОТОКОРЫ РАННЕЙ ЗЕМЛИ И ЕЕ РОЛИ В ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА ПЕРВИЧНЫХ АТМОСФЕРЫ И ГИДРОСФЕРЫ <i>С.А. Силантьев</i>	77
ВРЕМЯ ЗАРОЖДЕНИЯ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ КОРЫ В РАННЕЙ ИСТОРИИ ЗЕМЛИ: ИЗОТОПНОЕ И ГЕОХИМИЧЕСКОЕ (U-TH-Pb, HF, O, REE) ИЗУЧЕНИЕ ТЕРРИГЕННЫХ ЦИРКОНОВ АРХЕЙСКИХ МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД <i>Е.В. Бибикова, Ю.А. Костицын</i>	87
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДВИЖЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОНИКЕЛЕВЫХ, СУЛЬФИДНЫХ И СИЛИКАТНЫХ ФАЗ В ЧАСТИЧНО РАСПЛАВЛЕННОМ СИЛИКАТНОМ МОДЕЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЕ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СИЛИКАТНОГО КАРКАСА <i>Е.Б. Лебедев</i>	94
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛЕВОГО СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ ПРИ ЗАРОЖДЕНИИ ПЕРВЫХ ОРГАНИЗМОВ <i>Н.Н. Баранова</i>	101
II. Теоретические и экспериментальные исследования предбиологических химических систем	
ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ СИНТЕЗА ПЕПТИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ СМЕСЕЙ АМИНОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭВОЛЮЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ <i>С.Д. Варфоломеев</i>	107
ИССЛЕДОВАНИЕ К/НА СООТНОШЕНИЯ В ЖИДКОСТЯХ ВНУТРЕННЕЙ СРЕДЫ МНОГОКЛЕТОЧНЫХ ЖИВОТНЫХ <i>Ю.В. Наточин</i>	129
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АБИОГЕННОГО СИНТЕЗА РЯДА ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ, АДЕНОЗИНТРИФОСФАТА (АТФ) И ДРУГИХ КОФЕРМЕНТОВ, И АНАЛИЗ ИХ ВОЗМОЖНЫХ ФУНКЦИЙ В ПРИМИТИВНОМ МЕТАБОЛИЗМЕ <i>М.С. Крицкий</i>	135
АТФ-ЗАВИСИМЫЙ СИНТЕЗ ПЕПТИДОВ <i>Э.М. Галимов</i>	143

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭВОЛЮЦИИ ОБЪЕКТОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО МИРА НА РАННИХ СТАДИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА: ВЫЯВЛЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ СТРЕЛЫ ПРЕИМУЩЕСТВЕННОГО РАЗВИТИЯ ПРИ ПОЯВЛЕНИИ ГЕНЕТИЧЕСКОГО КОДА И САМОВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ <i>Л.А. Грибов</i>	151
АГЛОМЕРАТЫ ПОРФИРИНОВ И ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – УЧАСТНИКИ СИНТЕЗА ПЕРВИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЗЕМЛЕ <i>Г.Г. Комиссаров</i>	159
ХИМИЧЕСКИЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В ФОТОМОДЕЛЯХ СИНТЕЗА АТФ <i>О.С. Неделина</i>	168
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЯХ И ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИОННОЙ РОЛИ ФЕРМЕНТОВ <i>В.А. Дементьев</i>	177
РАЗРАБОТКА ИЗОТОПНЫХ МЕТОДОВ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГЕНЕЗИСА ВНЕЗЕМНОГО ВЕЩЕСТВА <i>В.А. Алексеев, В.С. Севастьянов</i>	185
ОБОСОБЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АДЕНОЗИНТРИФОСФАТА В ПРЕБИОТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ <i>Н.В. Бовин</i>	189
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА АТФ В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ОБСТАНОВКУ НА РАННЕЙ ЗЕМЛЕ <i>В.М. Лупатов</i>	197
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КОСМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ И МИНЕРАЛОВ НА АБИОГЕННЫЙ СИНТЕЗ И УСТОЙЧИВОСТЬ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Е.А. Кузичева</i>	201
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЗАРОЖДЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ ПРОТОМЕТАБОЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ГЛУБОКОВОДНЫХ ГИДРОТЕРМАХ <i>С.А. Маракушев</i>	207
АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕТИ РЕАКЦИЙ МЕТАБОЛИЗМА КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ ГЕНОМА <i>А.Г. Малыгин</i>	215
ИЗУЧЕНИЕ ПРИНЦИПОВ САМООРГАНИЗАЦИИ И ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНО- ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ КОМБИНАТОРНОЙ СЛОЖНОСТИ <i>В.А. Аветисов</i>	219
ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ СТАДИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ПРОЧНОСВЯЗАННЫЕ СТОПЧНЫЕ АГРЕГАТЫ НУКЛЕИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ <i>В.Л. Рапопорт</i>	223
АБИОГЕННЫЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ УДАРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПЛАНЕТАХ И МАЛЫХ ТЕЛАХ В СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЕ <i>М.В. Герасимов</i>	238
НОВЫЙ МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАЗМЕННОМ ФАКЕЛЕ СВЕРХВЫСОКОСКОРОСТНОГО (СВС) УДАРА НА РАННЕЙ ЗЕМЛЕ И В МЕЖЗВЁЗДНЫХ ОБЛАКАХ <i>Г.Г. Манагадзе</i>	243
III. События и факторы эволюции биосферы	
САМООРГАНИЗАЦИЯ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ОСНОВА ЭВОЛЮЦИИ БИОСИСТЕМ: ОТ МОДЕЛЬНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ К СЛОЖНЫМ ГИБРИДНЫМ БИООРГАНИЧЕСКИМ И БИОЛОГИЧЕСКИМ ОБЪЕКТАМ <i>А.И. Коновалов</i>	251
БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТРЕНДЫ ДРЕВНЕЙ БИОСФЕРЫ <i>М.А. Федонкин</i>	262
КОВАРИАЦИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИОТИЧЕСКИХ И АБИОТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ БИОСФЕРЫ, ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПАНСИЯ ПРОКАРИОТ И ЭВКАРИОТ <i>М.А. Семихатов</i>	269

ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИЕ И БИОГЕОЦЕНОТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В БАССЕЙНАХ ВНУТРЕННИХ МОРЕЙ КАК ОТРАЖЕНИЕ ГЛОБАЛЬНЫХ СОБЫТИЙ ПЛЕЙСТОЦЕНА И ГОЛОЦЕНА <i>Г.Г. Матишов</i>	276
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ЖИВЫХ СИСТЕМАХ НА ПРИМЕРЕ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЕМЫХ И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ КЛЕТКАМИ МИКРООРГАНИЗМОВ, СТОЯЩИМИ НА РАЗНЫХ СТУПЕНЯХ ЭВОЛЮЦИОННОГО РАЗВИТИЯ <i>И.С. Кулаев</i>	286
СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ СИСТЕМА ПЕРИГЛЯЦИАЛЬНЫХ АНТАРКТИЧЕСКИХ ОЗЁР КАК АНАЛОГ ОБСТАНОВОК ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ В ПЕРИОДЫ ОЛЕДЕНЕНИЙ В ПРОТЕРОЗОЕ <i>М.А. Левитан</i>	290
ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ И ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЛОБАЛЬНЫХ ЭКОСИСТЕМНЫХ СОБЫТИЙ МЕЗОЗОЯ И КАЙНОЗОЯ В РАЗЛИЧНЫХ ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИХ ОБСТАНОВКАХ СРЕДНИХ И ВЫСОКИХ ШИРОТ ЕВРАЗИИ <i>М.А. Ахметьев</i>	298
ФАНЕРОЗОЙСКИЕ МОРСКИЕ ЭКОСИСТЕМЫ БОРЕАЛЬНОГО ПОЯСА: ВЛИЯНИЕ НА ИХ ЭВОЛЮЦИЮ КОСМИЧЕСКИХ, КЛИМАТИЧЕСКИХ, ЭВСТАТИЧЕСКИХ, ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ, ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ И ДРУГИХ АБИОТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ <i>Ю.Б. Гладенков, В.А. Захаров</i>	306
БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ И ИХ ИЗМЕНЕНИЯ <i>Е.А. Романкевич</i>	313
СТАНОВЛЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОКЕАНА. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ ПЛАНКТОННЫХ СООБЩЕСТВ <i>А.Л. Верещака</i>	317
ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИЕ АНАЛОГИ ФЕНОМЕНА «ШУНЬГА» <i>М.М. Филиппов</i>	325
РЕКОНСТРУКЦИЯ ЭТАПОВ РАЗВИТИЯ ДРЕВНИХ МИКРООРГАНИЗМОВ И СРЕДЫ ИХ ОБИТАНИЯ В ПОЗДНЕМ ПРОТЕРОЗОЕ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ <i>В.Н. Подковыров</i>	335
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКЕАНСКИХ И АТМОСФЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА КОЛЕБАНИЯ ЗЕМНОЙ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА РАЗЛИЧНЫХ ВРЕМЕННЫХ МАСШТАБАХ МАСШТАБАХ <i>С.К. Гулев</i>	341
ИССЛЕДОВАНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ РИТМОВ ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНОГО РАВНОВЕСИЯ ВОД МИРОВОГО ОКЕАНА В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ ПРОШЛОМ <i>П.Н. Маккавеев</i>	357
ЭВОЛЮЦИЯ МЕТАЛЛОНОСНОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦЕВ В СВЯЗИ С БИОПРОДУКТИВНОСТЬЮ И ИСТОЧНИКАМИ МЕТАЛЛОВ <i>Г.Н. Батулин</i>	363
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СРЕДЫ НА РАЗВИТИЕ И ЭВОЛЮЦИЮ ОРГАНИЗМОВ ОКЕАНА <i>М.С. Бараш</i>	368
СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОВРЕМЕННОЙ ФАУНЫ В МОРЯХ И ОКЕАНАХ КАК РЕЗУЛЬТАТ СТАНОВЛЕНИЯ ГЛОБАЛЬНОЙ КАЙНОЗОЙСКОЙ ТЕРМОГАЛИННОЙ ЦИРКУЛЯЦИИ ВОД И СИСТЕМЫ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ <i>О.Н. Зезина</i>	379

ДЕГАЗАЦИЯ РАННЕЙ ЗЕМЛИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И ФОРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЯДРА ПЛАНЕТЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Научный руководитель: проф. А.А. Кадик

Исполнители: Ю.А. Литвин, О.А. Луканин, В.В. Колтышев, Е.Б. Крюкова, Т.И. Цехоня,
Н.А. Куровская

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Проблема

Дегазация ранней восстановленной мантии Земли в результате существенного разогрева и плавления глубинного вещества с образованием магматического океана рассматривается в качестве главной причины переноса летучих компонентов из недр планеты к ее поверхности и формирования ранней атмосферы Земли. Предполагается восстановленный характер мантии, который определяется химическим равновесием ее силикатного вещества с металлической фазой Fe и металлическим ядром. В рамках этих представлений газовый режим ранней Земли должен быть связан с особенностями растворения летучих компонентов в магматических расплавах в условиях весьма низких значений летучести кислорода (fO_2), которые во многом остаются малоизученными.

Немногочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о существенном влиянии fO_2 на взаимодействие летучих соединений водорода и углерода с силикатными расплавами, на пропорции «окисленных» (H_2O , CO_2 , OH , CO_3^{2-}) и «восстановленных» (H_2 , CH_4 N–Si, S–C, Si–H, Me–C) форм водорода и углерода в них. Это позволяет предполагать особый режим переноса летучих компонентов при плавлении ранней восстановленной мантии Земли по сравнению с магматическими процессами более поздних геологических времен [Kadik, et al., 2004; Кадик и др., 2006]. Такая же ситуация ожидается и для другого важнейшего летучего компонента Земли – азота [Miyazaki, et al., 2004; Libourel, et al., 2003; Roskosz, et al., 2006; Kadik and Litvin, 2007].

Данный проект в продолжении предыдущих экспериментальных исследований [Kadik, et al., 2004; Кадик и др., 2006; Кадик 2008] направлен на установление особенностей совместного растворения азота, углерода и водорода.

Небольшое число экспериментальных данных по растворимости азота в магматических расплавах позволяет предполагать двойной характер поведения азота при его взаимодействии с силикатными жидкостями, который определяется режимом fO_2 . Обнаруживается, что при умеренных значениях fO_2 современной мантии растворимость азота в расплавах весьма невелика ввиду молекулярного характера вхождения N_2 структуру силикатной жидкости, тогда как при низких значениях fO_2 , соответствующих равновесию силикатов с металлической фазой железа, азот обнаруживает высокую растворимость за счет его химического взаимодействия с компонентами силикатной жидкости. Это, как следует ожидать, определило геохимическую специфику поведения азота на ранних этапах формирования мантии. Многие особенности растворения азота в восстановленных расплавах остаются неясными. К ним относится влияние fO_2 , водорода и углерода на образование N–N, N–Si, N–H, N–O, N–C связей, комплексов азота NH_3 , NH_4^+ , Si_3N_4 , CN^- , которое могло бы определить образование ранних магматических расплавов и продуктов их дегазации с высокой концентрацией летучих соединений азота.

Предлагаемый экспериментальный проект сосредоточен на изучении этой проблемы. Планируется проведение экспериментов в силикатных системах, содержащих азот, углерод и водород при 1.5 и 4 ГПа, 1400-1600°C, заданных химических активностях кислорода, водорода и углерода.

Конкретной задачей 2009 года явилось экспериментальное исследование системы модельный расплав (FeO+NaAlSi₃O₈) + C (графит) + H+ N при 1.5 и 4 ГПа, 1400-1600 °C и значениях fO₂, которые ожидаются на ранних этапах формирования мантии в присутствии металлической фазы железа, а именно, при ΔlogfO₂(IW) в интервале от -2 до -5 логарифмических единиц, где ΔlogfO₂(IW) значения fO₂ в системе относительно буферного равновесия железо-вюстит (IW). Задачей экспериментов является выяснение особенностей *совместного растворения летучих соединений азота, водорода и углерода* в восстановленных магматических расплавах, равновесных с расплавленной металлической фазой железа, выяснение влияния водорода, углерода и кислорода на формирование в продуктах плавления ранней мантии Земли азота и его комплексов (NH₃, NH₄⁺, Si₃N₄, CN⁻ и др.), оценка влияния fO₂ на смену механизмов растворения азота в магмах при эволюции окислительно-восстановительного режима мантии Земли.

Для выяснения механизмов растворения азота использованы инфракрасная (ИК) спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) стекол – продуктов закалки восстановленных расплавов. Выбор модельного силикатного компонента в виде соединения NaAlSi₃O₈ определяется необходимостью закалки силикатной жидкости в виде стекла, которое используется для определения форм растворения водорода, углерода и азота в расплавах методами ИК и Раман спектроскопии.

Экспериментальные и аналитические исследования

Стекло альбитового состава (NaAlSi₃O₈) было приготовлено из реагентов SiO₂, Al₂O₃ и Na₂CO₃. Смесь окислов, взятых в стехиометрической пропорции, отвечающей составу альбита, тонко измельчалась в агатовой ступке со спиртом в течение 3 часов и затем плавилась при 1400°C, 1 атм в токе аргона в тигле из стеклографита в течение 3–4 часов. Закалка образцов проводилась на воздухе со скоростью порядка 100–200°C/мин. Анализировались, по крайней мере, 3 различных фрагмента стекла для проверки на гомогенность. Синтезированное альбитовое стекло измельчалось до размера 20 мкм. К нему добавлялись порошкообразные SiC, Si₃N₄ и FeO в соответствующих пропорциях, высушенные при 200°C в течение 24 часов. Химический состав исходных смесей представлен в таблице 1.

Таблица 1. Исходная смесь NaAlSi₃O₈ (альбит) + FeO + Si₃N₄, использованная в экспериментах (% мас.)

Номер смеси	Исходная смесь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	Si	N
L5	99% AbFeO+1% Si ₃ N ₄	54.4	15.4	19.8	9.4	0.6	0.4
L6	97% AbFeO+3% Si ₃ N ₄	53.3	15.1	19.4	9.2	1.8	1.2
L7	95% AbFeO+5% Si ₃ N ₄	52.2	14.8	19.0	9.0	3.0	2.0
L8	93% AbFeO+7% Si ₃ N ₄	51.1	14.5	18.6	8.8	4.2	2.8

Эксперименты при высоких давлениях проведены на установке anvильного типа при давлении 4 ГПа и 1550–1600 °C и на установки типа цилиндр-поршень при 1.5 ГПа и 1400°C в условиях контролируемой летучести водорода [Литвин, 1981; Kadik, et al., 2004]. Для установки anvильного типа пространство внутри нагревателя составляет 6 см³ и характеризуется распределением температуры в пределах ± 5 °C и давления в пределах ± 0.1 ГПа. Образец помещался в запаивную Pt капсулу 10 мм в диаметре и 5 мм по высоте.

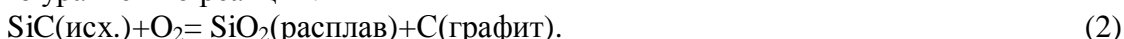
От стенок Pt ампулы образец изолировался вольфрамовой фольгой толщиной 0.05 мм для исключения взаимодействия между железосодержащим расплавом и Pt. Температура измерялась Pt30%Rh/Pt6%Rh термопарой в радиальной позиции с ее положением в центре ячейки ансамбля (между двумя капсулами). Точность измерения температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$ при 1500°C и близко к $\pm 10^\circ\text{C}$ при 1600°C . Давление при высоких температурах калибровалось с использованием кварц-коэситового перехода [Bohlen, Voettcher, 1982]. Воспроизводимость давления в экспериментах оценивается как ± 0.1 ГПа. 1.

На установке типа цилиндр–поршень [Слуцкий, 1962] в качестве среды, передающей давление, использовался флюорит с небольшим коэффициентом внутреннего трения. Температура контролировалась Pt–Pt10Rh термопарой с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$, неопределенность в измерении давления составляла ± 0.1 ГПа. Образец весом около 200 мг помещался в Pt ампулу диаметром 5 мм, высотой 15 мм и толщиной 0.2 мм. Сверху образца помещался графитовый диск толщиной 0.2 мм. От стенок Pt ампулы образец изолировался вольфрамовой фольгой толщиной 0.05мм для исключения взаимодействия между железосодержащим расплавом и Pt. Продолжительность опытов составляла 120 минут. Закалка продуктов опытов проводилась на воздухе путем отключения электропитания нагревателя с подачей давления в процессе охлаждения для предотвращения разрыва ампулы вследствие декомпрессии. Начальная скорость закалки составляла $\sim 200^\circ\text{C}/\text{мин}$.

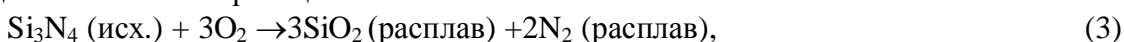
Метод буферирования $f\text{H}_2$, используемый в экспериментах, подробно описан в [Kadik, et al., 2004]. Летучесть водорода контролировалась ансамблем нагревательного устройства при значениях $f\text{O}_2$, которые соответствуют буферному равновесию IW. Величины $f\text{H}_2$ в твердом ансамбле установки обуславливаются реакциями следов H_2O с элементами ансамбля. При заданных T, P и $f\text{O}_2$ отношение $f\text{H}_2\text{O}/f\text{H}_2$ в O–H–системе вне ампулы приобретает фиксированное значение. Внутри Pt ампулы значения $f\text{O}_2$ контролируются равновесием между графитом, H_2 , буферизуемым извне, и компонентами железосодержащего силикатного расплава. Последний восстанавливается с высвобождением O_2 и образованием металлической фазы железа согласно уравнению реакции:



Исходный SiC неустойчив в условиях эксперимента и полностью расходуется согласно уравнению реакции:



Исходный Si_3N_4 также был неустойчив в условиях экспериментов и полностью расходовался согласно реакции:



с последующим участием азота в реакциях с водородом и компонентами силикатного расплава.

Равновесия (1–3) определяют значения $f\text{O}_2$ в системе во время опытов. **Экспериментальные значения $f\text{O}_2(\text{exp})$** были представлены относительно $f\text{O}_2$ буферного равновесия IW как

$$\Delta \log f\text{O}_2(\text{IW}) = \log f\text{O}_2(\text{IW}) - \log f\text{O}_2(\text{exp}), \quad (4)$$

где $f\text{O}_2(\text{IW})$ и $f\text{O}_2(\text{exp})$ представляют собой летучести кислорода буферного равновесия IW и летучести кислорода в экспериментах, соответственно. Величины $\Delta \log f\text{O}_2(\text{IW})$ могут быть оценены исходя из содержаний Fe и FeO в металлической фазе и силикатном расплаве соответственно [e.g. Drake et al., 1989]:

$$\Delta \log f\text{O}_2(\text{IW}) = 2 \log(a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}) \quad (5)$$

где a_{FeO} – активности FeO и в железосодержащем силикатном расплаве, a_{Fe} – активность Fe в металлической фазе при условиях экспериментов. Активности могут быть рассчитаны исходя из значений коэффициентов активности (γ) и мольной доли компонентов (x) согласно зависимости $a = x \cdot \gamma$. Отсюда следует

$$\Delta \log f\text{O}_2(\text{IW}) = 2 \log(x_{\text{FeO}}/x_{\text{Fe}}) + 2 \log(\gamma_{\text{FeO}}/\gamma_{\text{Fe}}) \quad (6).$$

Экспериментальные значения $fO_2(\text{exp})$, как функции температуры и состава расплава, рассчитывались на основании эмпирической зависимости [Арискин А.А. и др., 1992]

$$\log fO_2(\text{exp}) = 2\log(X_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}}) - h/T(\text{K}) - \sum dX_i, \quad (7)$$

где h и d – параметры регрессии, X_i – компоненты силикатных расплавов в виде окислов (% мол.). Эмпирическая зависимость (7) основывается на экспериментальных данных по равновесию между фазой железа и силикатными расплавами, как в природных, так и модельных магматических системах.

При оценках $\Delta \log fO_2(\text{IW})$ значения $fO_2(\text{IW})$ определены согласно экспериментальным данным O'Neill and Pownceby [1993].

Результаты экспериментов

Продукты опытов представляют собой желтоватые и бесцветные стекла (в зависимости от fO_2 во время опытов), которые содержат капли Fe размером 30–100 мкм со структурой распада, возникшей при закалке жидкой металлической фазы. Капли Fe концентрируются, главным образом, на дне образца. Сферическая форма фазы Fe позволяет заключить, что она была жидкой во время экспериментов.

Электронный микронзондовый анализ стекла и металлической фазы Fe был осуществлен в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН с использованием приборов фирмы Cameca (Camebax-microbeam и Cameca SX100). Главной особенностью химического состава стекла является понижение концентрации FeO от 18 % мас., которая соответствует содержанию FeO в исходном материале, до 2 % мас. при наиболее низких значениях $\Delta \log fO_2(\text{IW}) = -3.9$. Это свидетельствует о восстановлении FeO в расплаве с образованием жидкой фазы Fe.

Содержание Fe в W фольге и в Pt капсуле ниже 0.1 % мас., содержание Pt в W и W в Pt также весьма низко (ниже 0.1–1 % мас.). Эти данные свидетельствуют о весьма ограниченном влиянии стенок Pt капсулы и W фольги на извлечение Fe из железосодержащего расплава во время экспериментов.

Концентрации азота в стеклах, определенные с использованием микронзонда, составляют 0.4–1.9 % мас.

Таблица 2. Химический состав стекол (% мас.)* после экспериментов при 4 ГПа и 1550°C

Опыт	$\Delta \log fO_2(\text{IW})$	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	N	Total
L5	-2.2	9.21 (12)	62.17 (28)	15.56 (7)	8.47 (7)	0.36 (7)	95.77 (29)
L6	-2.4	8.58 (11)	64.12 (35)	15.64 (12)	8.74 (11)	1.22 (6)	98.30 (50)
L7	-3.1	4.02 (9)	68.84 (13)	15.57 (15)	8.14 (13)	1.57 (9)	98.14 (31)
L8	-3.9	2.45 (37)	70.45 (10)	15.58 (13)	8.51 (15)	1.86 (14)	98.85 (43)

*Приведено среднее из 10 определений. В скобках показано стандартное отклонение.

Измерения $^1\text{H}^+ / ^{30}\text{Si}^+$ отношений в стеклах проведены с использованием ионного микронзонда Cameca IVS 3f (Ярославский филиал ФТИАН). Аншлифы образцов прошли ультразвуковую очистку и были покрыты золотом. Интенсивность пиков $^1\text{H}^+$ и $^{30}\text{Si}^+$ измерена при бомбардировке пучка O_2^- интенсивностью 10–15 нА и размером 10 μm при разрешении масс 1200 и энергии фильтрации 100 ± 20 eV. Измерения свидетельствуют о присутствии в стеклах водорода в концентрациях 0.2–0.4 % мас.

Образование N–H–O и C–H–O комплексов в расплавах согласно спектральным данным

Исследования КР и ИК спектров стекол, продуктов закалки расплавов после экспериментов при высоких давлениях, лежат в основе определения характера связей азота и водорода в расплавах и, следовательно, механизмов совместного растворения Н и N в силикатном расплаве как функции fO_2 . Измерения спектров КР проводились в конфигурации рассеяния под углом 180° на тройном спектрографе T-64000 (Jobin Yvon), оснащенный CCD приемником, охлаждаемым жидким азотом. Возбуждающее излучение от Spectra Physics Ar^+ -лазера с длиной волны 514.5 нм фокусировалось на поверхности образца через микроскоп с 50-кратным объективом в пятно диаметром 2 мкм, рассеянное излучение собиралось тем же микроскопом. Точность определения положения полос была не хуже 1 см^{-1} .

Для измерения ИК спектров пропускания продуктов закалки были приготовлены тонкие плоскопараллельные пластинки с площадью поперечного сечения от 1 до 200 мм^2 , оптически отполированные с двух сторон. Толщина стекол определялась с точностью до $\pm 3\text{ мкм}$ с использованием микрометрических возможностей оптического микроскопа и составляла от 80 до 140 мкм. ИК измерения проводились на вакуумном Фурье-спектрометре «Bruker IFS-113v», совмещенным с оптическим микроскопом «IR Microscope A590», который позволяет фокусировать на различных включениях проходящее через исследуемые образцы излучение в пятно диаметром от 50 до 400 мкм. Глубина вакуума оптической системы составила 5 мбар с тем, чтобы исключить паразитное атмосферное поглощение, которое может так или иначе исказить или экранировать узкие и слабоинтенсивные полосы исследуемого образца. Спектры пропускания регистрировались в области частот от 350 до 5000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} и уровнем шума не хуже 0.1%. Накопление и последующее усреднение спектров проводилось по 128 сканам, после чего из полученных результирующих спектров пропускания для каждого типа продукта закалки стекол рассчитывались их спектры поглощения с учетом нормировки на толщину образца.

На рис. 1. приведены КР спектры образцов в области $0\text{--}4200\text{ см}^{-1}$. В области $1500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ они обнаруживают ряд пиков, которые могут быть приписаны N–H, N–N, C–H, H–H и O–H связям в стекле.

O–H связи. КР спектры при $\Delta\log fO_2(IW) = -2.2$ и -2.4 содержат широкую и ассиметричную полосу на 3544 см^{-1} и 3570 см^{-1} , соответственно. Положение и форма этой полосы подобна той, которая была найдена для водосодержащих алюмосиликатных стекол [Mysen, Virgo, 1986; Luth, et al., 1987]. Она соответствует колебаниям O–H связей в молекуле H_2O или в OH⁻ группах в структуре силикатных расплавов. Отмечается уменьшение интенсивности этой полосы с понижением fO_2 . Слабый пик на $1634\text{--}1625\text{ см}^{-1}$, наблюдаемый в образцах, соответствует деформационному колебанию молекул H_2O , растворенных в стекле [Dianov, et al., 2005]. При $\Delta\log fO_2(IW) = -3.9$ полоса, соответствующая колебанием O–H связей в стекле, отсутствует.

H–H связи. Слабая полоса на 4135 см^{-1} для $\Delta\log fO_2(IW) = -2.2$ и -3.9 , соответственно принадлежит молекулярному водороду, H_2 , растворенному в стекле [Luth, et al., 1987].

КР спектры в области $2000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ характеризуются наличием ряда острых интенсивных пиков, которые, судя по исследованиям КР спектров молекул NH_3 [Touray, et al., 1985] и азотсодержащих стекол [Roskosz, et al., 2006], соответствуют колебаниям связей типа N–H и N–N в структуре силикатных стекол.

N–H связи. Острый интенсивный пик на 3287 см^{-1} для всех значений fO_2 во время экспериментов, как предполагается, может принадлежать молекуле NH_3 в стекле и, возможно, аммониевому катиону NH_4^+ . С понижением fO_2 пропадает широкий пик OH⁻ на $3400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, растет интенсивность пика 3287 см^{-1} и появляются новые пики 3315 см^{-1} и 3400 см^{-1} .

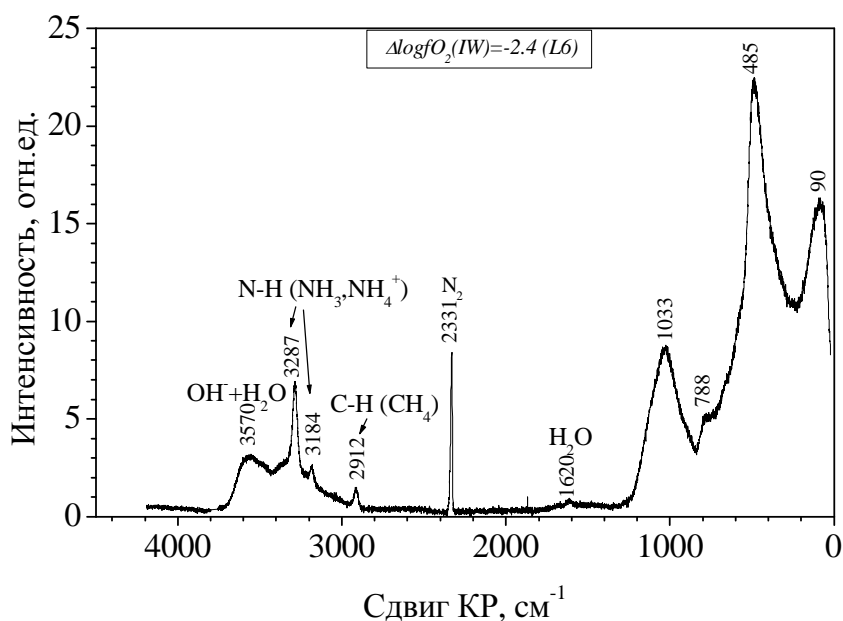


Рис. 1. Формы нахождения водорода и азота в силикатных расплавах, равновесных с металлической фазой (Fe) при 4 ГПа и 1550°C, согласно КР спектроскопии стекол (OH, H₂, H₂O, NH₃, NH₄⁺, N₂)

N–N связи. Острый и узкий пик на 2331 см⁻¹ принадлежит молекулярному азоту, N₂, в стекле. При нормальном давлении главное колебание молекулы N₂ соответствует 2331 см⁻¹. Для стекла этот пик колебания N₂ не столь острый и более широкий. Аналогичный острый пик N₂ в стекле после изучения растворимости азота в расплаве состава при 3 ГПа и 1300–1700°C наблюдался в работе [Roskosz et al., 2006].

C–H связи. КР спектроскопия стекол обнаруживает небольшие острые пики на 2914–2915 см⁻¹ для ΔlogfO₂(IW)= -2.2 и -2.4. Они лежат в области колебания C–H связей. Как и в работе [Kadik et al., 2004] предполагается, что они принадлежат молекуле CH₄ растворенной в стекле. Углерод не является компонентом исходной смеси для опытов. Считается, что он является продуктом диффузии некоторого количества углерода от графитового нагревателя через стенки платиновой ампулы во время экспериментов. Полосы частот в области 0–1200 см⁻¹ на 1030–1120 см⁻¹, 784–798 см⁻¹, 490–483 см⁻¹ и 80–93 см⁻¹ соответствуют полосам частот, найденным в алюмосиликатных стеклах алюмосиликатах в областях 900–1200 см⁻¹, 800–850 см⁻¹ и 500–600 см⁻¹ [Neuvillie, Mysen, 1996; Mysen, 1998]. Полоса на 1030–1120 см⁻¹, табл. 4, интенсивно сдвигается в сторону более низких частот по мере увеличения концентрации азота и уменьшения концентрации FeO в стеклах. Предполагается, что понижение частот пиков в области 1030–1120 см⁻¹ может отражать вхождение азота в структуру расплавов с формированием связи типа N–Si, как это было установлено [Schrimpf and Frischat, 1983] при исследованиях растворимости Si₃N₄ в расплавах состава CaO–Na₂O–SiO₂. Следует отметить, что в стеклах не обнаружены полосы частот, характерные для Si₃N₄ [Wada, et al., 1981; Muraki, et al., 1977], что свидетельствует об отсутствии подобной молекулы в расплаве в условиях наших опытов.

ИК спектры N–H-содержащих стекол для образцов L5, L6, L7, L8 в области 4000–1000 см⁻¹ приведены на рис. 2. Примечательной особенностью высокочастотной области спектра стекол (выше 3000 см⁻¹) является наличие нескольких полос, которые свидетельствуют о присутствии в них связей типа N–H, OH. Пик на 1630–1615 см⁻¹ свидетельствует о присутствии в стеклах молекулярной воды.

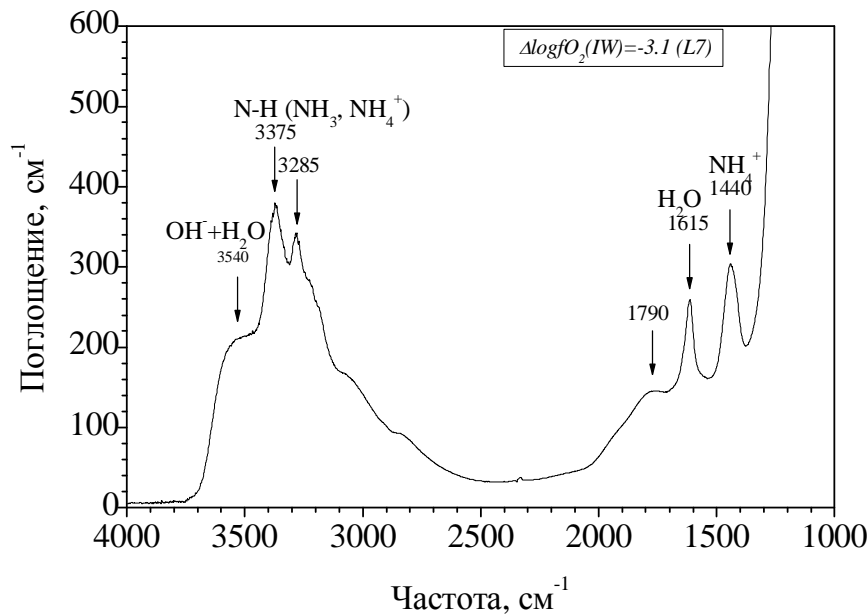


Рис. 2. Формы нахождения водорода и азота в силикатных расплавах, равновесных с металлической фазой (Fe) при 4 ГПа и 1550°С, согласно ИК спектроскопии стекол (ОН, Н₂, Н₂О, NH₃ NH₄⁺, N₂)

О–Н связи. Широкая полоса поглощения на 3518 см⁻¹, 3538 см⁻¹ и 3543 см⁻¹ для $\Delta\log fO_2(IW) = -2.2$, $\Delta\log fO_2(IW) = -2.4$ и $\Delta\log fO_2 = -3.1$ является результатом валентных колебаний групп ОН⁻ и молекул Н₂О [Stolper, 1982; Newman et al., 1986; Kadik et al., 2004]. По мере понижения fO_2 в экспериментах интенсивность полосы поглощения уменьшается и при $\Delta\log fO_2 = -3.9$ она не обнаруживается. Острый пик на 1626–1632 см⁻¹ соответствует, как известно, деформационному колебанию молекул Н₂О [Dianov et al., 2005].

Н–Н связи. Полосы ИК поглощения стекол для $\Delta\log fO_2(IW) = -2.2$ на 3318 см⁻¹ и 3194 см⁻¹, для $\Delta\log fO_2(IW) = -2.4$ и -3.1 на 3373 и 3287 см⁻¹, для $\Delta\log fO_2(IW) = -2.2$ и $\Delta\log fO_2 = -3.1$ на 3374 и 3306 см⁻¹ и 1430–1440 см⁻¹ лежат в области значений волновых чисел, которые характерны для спектров соединений, содержащих N–Н связи [Keller and Halford, 1949; France et al., 1984; Harlov et al., 2001; Busigny et al., 2004]. Интенсивный и узкий пик на 3300 см⁻¹ обнаруживается в стеклах после растворения Si₃N₄ в расплавах состава CaO–Na₂O–SiO₂ при 1400 °С и нормальном давлении [Mulfinger, 1966]. ИК спектроскопия силикатных соединений, которые имеют в своей структуре группу NH₄, например, тобелит [NH₄]Al₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂, обнаруживает полосы поглощения в области 2800–3300 см⁻¹, которые принадлежат деформационным колебаниям молекулы NH₄⁺ [Harlov et al., 2001]. Им соответствуют пики на 3300 см⁻¹, 3175 см⁻¹, 3035 см⁻¹ и 2825 см⁻¹. Частотами собственных колебаний свободной аммониевой молекулы являются 3145 см⁻¹, 3040 см⁻¹, 1680 см⁻¹ и 1430 см⁻¹ [Nakamoto, 1978;]. Предполагается, что в N–Н содержащих стеклах – продуктах наших экспериментов полосы поглощения ИК спектров связаны с колебательными движениями как молекулы NH₄⁺, так и NH₃.

Влияние fO_2 на формирование соединений водорода и азота в расплаве

Результаты исследований стекол методами ИК и КР спектроскопии свидетельствуют о том, что примечательными чертами взаимодействия N и H с восстановленным силикатным расплавом является двойной механизм растворения азота в виде молекулы N_2 и комплексов со связью типа N–H (NH_3 , NH_4^+). Возможно, некоторое количество азота образует в расплаве связи типа N–Si по одному из механизмов, предложенных [Mulfinger, 1966]. Растворимость водорода сопровождается также образованием в расплаве гидроксильной группы OH^- и молекулы воды H_2O . Некоторое количество водорода растворено в расплаве в виде молекулы H_2 . Судя по интенсивности полос поглощения ИК спектров стекол, уменьшение fO_2 в системе приводит к снижению концентрации водорода в расплаве в виде OH^- и H_2O .

Магматический перенос соединений водорода, углерода и азота в условиях многостадийной эволюции металлического ядра Земли

При использовании результатов экспериментов для выяснения условий дегазации ранней восстановленной мантии особое внимание уделяется анализу воздействия на магматический перенос летучих компонентов из глубин планеты к ее поверхности в условиях многостадийной эволюции металлического ядра Земли [Galimov, 2005]. Новая серия экспериментов при высоких давлениях, выполненная в 2009 году, была направлена на расширение полученной в 2007-2008 годах физико-химической информации об условиях формирования H–N–O H–C–O комплексов в восстановленных магматических расплавах ранней мантии как функции fO_2 , так и общего давления. Целью является получение количественных характеристик растворения C–N–H–O компонентов в силикатных жидкостях, которые позволят перейти к построению моделей ранней магматической дегазации в присутствии металлической фазы в областях образования магм.

Формирование металлического ядра и сопряженное с ним крупномасштабное плавление силикатной части Земли являются ранними механизмами химической дифференциации мантии, которые оказали влияние на окислительно-восстановительное состояние и состав летучих компонентов планетарного вещества. Понимание природы этих процессов имеет исключительное значение для выяснения условий переноса летучих компонентов восстановленной мантии к поверхности Земли и формирования ее ранней восстановленной атмосферы.

Главными факторами, которые контролируют перенос летучих компонентов из недр к поверхности планеты, являются растворимость летучих соединений в магмах и окислительно-восстановительное состояние их мантийного источника. В теориях формирования Земли состав газов, извлеченных первичными планетарными магмами, связывают с крупномасштабным плавлением ранней мантии, которое происходило в присутствии металлической фазы. Расплавленная металлическая фаза Fe и расплавленное силикатное вещество были подвержены гравитационной миграции, что оказало влияние на формирование металлического ядра планеты. Одновременно в зонах крупномасштабного плавления ранней Земли должно было происходить и формирование летучих соединений, состав определялся взаимодействием H, C и N с силикатными и металлическими расплавами, – процесс, во многом остающийся не ясным.

Очевидной особенностью раннего магматического переноса летучих компонентов по сравнению с более поздним магматизмом является весьма низкие значения летучести кислорода, определяемые равновесием силикатных расплавов с металлической фазой железа.

Небольшое число экспериментальных данных [Miyazaki et al., 2004; Libourel, et al., 2003; Roskosz et al., 2006; Kadik, Litvin, 2007; 2008] позволяет ожидать значительное влияние fO_2 на растворимость азота в магматических расплавах. Обнаруживается, что при умеренных значениях fO_2 современной мантии, близких к fO_2 буферного равновесия FMQ, растворимость азота в базальтовых расплавах весьма невелика ввиду молекулярного характера вхождения N_2 в структуру силикатной жидкости и составляет доли ppm. При значениях летучести кислорода ниже fO_2 буферного равновесия IW растворимость азота резко возрастает и достигает несколько сот ppm. Это связано со сменой механизма растворения азота, который при низких значениях fO_2 вступает в химическое взаимодействие с кремнекислородными ионами расплавов с формированием нитридных и других ионов (химическое растворение).

Природа химической растворимости азота в силикатных жидкостях во многом остается малоизученной. Это относится и к случаю, когда взаимодействие азота с компонентами силикатных расплавов происходит в присутствии водорода и углерода – двух главных газообразующих элементов Земли. Природа химической растворимости азота в силикатных жидкостях во многом остается малоизученной. Это относится и к случаю, когда взаимодействие азота с компонентами силикатных расплавов происходит в присутствии водорода и углерода – двух главных газообразующих элементов Земли.

Азот является главным летучим элементом земной атмосферы и, таким образом, является весьма важным определением его химической активности при взаимодействии с глубинным веществом мантии для того, чтобы понять процессы, которые контролируют обмен между твердой Землей и атмосферой. [Javoy, 1997; Tolstikhin, Marty, 1998; Marty, Dauphas, 2003].

Формирование N-H связей в расплавленном силикатном веществе приводит к существенному увеличению растворимости азота, которая достигает 2 вес.% для $\Delta \log fO_2(IW) = -(3-4)$. Таким образом, ранние продукты плавления Земли должны характеризоваться более высокими концентрациями азота по сравнению с содержанием азота в базальтах более поздних геологических эпох при значениях fO_2 более высоких, чем fO_2 буферного равновесия IW. В последнем случае растворимость азота в виде молекулы N_2 составляет $n \times 10^{-4}$ % мас. [Miyazaki et al., 2004; Libourel et al., 2003].

Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что глобальное повышение химического потенциала кислорода в теле планеты на заключительной стадии образования ядра при его взаимодействии силикатной мантией [Galimov, 2005] явилось причиной существенного изменения форм растворения углерода, водорода и азота в продуктах плавления мантии, в которых стали преобладать H_2O , CO_2 при подчиненных количествах CH_4 , H_2 , NH_3 .

Литература

1. Арискин А.А., Борисов А.А., Бармина Г.С., 1992. Моделирование равновесия железо-силикатный расплав в базальтовых системах. Геохимия, № 9, с.1231-1240.
2. Кадик А.А., Литвин Ю.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г., 2006 Растворимость водорода и углерода в восстановленных магмах ранней мантии Земли. Геохимия, № 1, с. 38-53.
3. Кадик А.А., 2008 Дегазация мантии Земли при плавлении и формировании металлического ядра планеты: результаты экспериментального моделирования В кн.: Проблемы зарождения биосферы. Ред.Э.М.Галимов. М.: Кн.дом «Либроком», 2008. 367-379.
4. Литвин Ю.А., 1981. К методике исследования при высоком давлении фазовых равновесий с участием железосодержащих магматических расплавов. Геохимия, № 8, с. 1234-1242.

5. *Слуцкий А.Б.* 1962. Установка для геохимических исследований в условиях сверхвысоких давлений и повышенных температур. В сб. Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во Академии наук СССР. С. 212–215.
6. *Bohlen S.R., Boettcher A.L.*, 1982. The quartz-coesite transformation: a precise determination and the effects of other components. *Jour. of Geophys. Res.*, 87(B8), 7073-7078.
7. *Busigny, V., Cartigny, P., Philippot, P. and Javoy, M.*, 2004. Quantitative analysis of ammonium in biotite using infrared spectroscopy. *Amer. Miner.*, 89, 1625-1630.
8. *Dianov, E. M., Koltashev V.V., Klyamkin S.N., Malosiev A.R., Medvedkov O.I., Plotnichenko, V.G., Rybaltovskii, A.A., Rybaltovskii, A.O., Sokolov, V.O. & Vasiliev S.A.*, 2005. Hydrogen diffusion and ortho-para conversion in absorption and Raman spectra of germanosilicate optical fibers hydrogen-loaded at 150-170MPa. *Jour. of Non-Crystalline Solids*, 351 (49-51), 3677–3684.
9. *Drake M.J., Newsom H.E., Capobianco C.J.*, 1989. V, Cr, and Mn in the Earth, Moon EPB and SPB and the origin of the Moon: experimental studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2101-2111.
10. *France et al.*, 1984 *France, P.W., Carter, S.F., Williams, J.R.*, 1984. NH⁺₄ absorption in fluoride glass infrared fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 67 (11), p. 243-244.
11. *Galimov, E.M.*, 2005. Redox Evolution of the Earth Caused by a Multistage Formation of Its Core. *Earth and Planetary Science Letters*, 233, 263-276.
12. *Harlov, D.E., Andrut, M., Melzer, S.*, 2001. Characterisation of NH₄-phlogopite (NH₄) (Mg₃) [AlSi₃O₁₀] (OH)₂ and ND₄- phlogopite (ND₄) (Mg₃) [AlSi₃O₁₀] (OD)₂ using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra. *Phys. Chem. Miner.*, 28 (2), 77-78.
13. *Javoy, M.*, 1997. The major volatile elements of the Earth: origin, behavior, and fate. *Geophys. Res. Lett.*, 24 (2), 177-180.
14. *Kadik, A.A., Pineau, F., Litvin, Yu.A., Jendrzewski, N., Martinez, I., Javoy, M.*, 2004. Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity during fluid-absent melting of carbon-bearing mantle. *Jour. Petrol.*, 45 (7), 1297-1310.
15. *Kadik, A.A. and Litvin Yu.A.*, 2007. Magmatic transport of carbon, hydrogen and nitrogen constituents from reduced planetary interiors. *Lunar Planet. Sci. XXXVIII. LPI Contrib. No. 1338*, 1020
16. *Kadik A.A. and Litvin Yu.A.*, 2008 The role of the hydrogen and oxygen fugacity on the incorporation of nitrogen in reduced magmas of the early Earth's mantle. *LPS XXXIX. 2008*. 1037
17. *Keller, W.E. and Halford, R.S.*, 1949. Motions of Molecules in condensed systems. IV. The infra-Red Spectra for Ammonium Nitrate and Thallous Nitrate. *Jour. Chem.Phys.*, 17 (1), 26-30.
18. *Libourel G., Marty B., Humbert F.*, 2003. Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 4123-4135.
19. *Luth, R. W., Mysen, B.O. & Virgo, D.*, 1987. Raman Spectroscopic Study of the Solubility Behavior of H₂ in the System Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂. *Amer. Miner.*, 72, 481-486.
20. *Marty, B. and Dauphas, N.*, 2003. The nitrogen record of crust-mantle interaction and mantle convection from Archean to Present. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 206, 397-410.
21. *Miyazaki, A. Hiyagon, H. Sugiura, N., Hirose, K. & Takahashi, E.*, 2004. Solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts under various oxygen fugacities: Implications for the origin and degassing history of nitrogen and noble gases in the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 387-401.
22. *Mulfinger, H.O.*, 1966. Physical and chemical solubility of nitrogen in lass melts. *Jour. Amer. Ceramic Soc.*, 49, 462-467.
23. *Muraki, N., Katagiri, G., Sergo, V., Pezzotti, G. & Nishida T.*, 1977. Mapping of residual stresses around an indentation in -Si₃N₄ using Raman spectroscopy. *Jour. Mater. Sci.*, 32, 5419-5423.

24. Mysen, B.O., 1998. Transport and configurational properties of silicate melts: Relationship to melt structure at magmatic temperatures. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 107, 23-32.
25. Mysen, B.O. and Virgo, D., 1986. Volatiles in Silicate Melts at High Pressure and Temperature: 2. Water in Melts along the Join NaAlO₂-SiO₂ and a Comparison of Solubility Mechanisms of Water and Auorine. *Chem. Geol.*, 57, 333-358.
26. Nakamoto, K., 1978. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds (3rd ed.). New York: John Wiley and Sons.
27. Neuville, D.R. and Mysen, B.O., 1996. Role of aluminium in silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO₂-NaAlO₂. *Geochim.Cosmochim. Acta*, 60, 1727-1737.
28. Newman, S, Stolper, E.M and Epstein, S., 1986. Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique. *Amer.Mineral.*, 71, 1527-1541
29. Roskosz M., Mysen B.O., Cody G.D., 2006. Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 2902-2918.
30. Schrimpf, C., Frischat, G.H., 1983. Property-composition relations of N₂-containing Na₂O-CaO-SiO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 56, 153-160.
31. Stolper, E., 1982. The speciation of water in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2609-2620.
32. Tolstikhin, I.N. and Marty, B., 1998. The evolution of terrestrial volatiles: a view from helium, neon, argon and nitrogen isotope modeling. *Chemical Geology*, 147, 27-52.
33. Wada, H. and Pehlke, R., 1981. Nitrogen solubility in liquid Fe-V and Fe-Cr-Ni-V alloys. *Metal. Trans.*, 12B, 333-339.

РАЗРАБОТКА ДВУМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ СТРУКТУРЫ ПРОТОПЛАНЕТНОГО ДИСКА И МЕХАНИЗМА РАЗВИТИЯ ГРАВИТАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Научный руководитель: академик М.Я. Маров

Исполнители: А.В. Колесниченко, А.Б. Макалкин, В.А. Дорофеева, И.Н. Зиглина,
А.В. Чернов, А.Е. Королев, А.А. Самылкин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Введение

Реконструкцию геохимических и физических условий на ранней Земле, на которой стало возможным зарождение жизни, необходимо рассматривать, начиная с допланетной стадии формирования Солнечной системы и ее ранней эволюции. В числе актуальных проблем - механизм изначальной фрагментации протопланетного облака, его последующее уплотнение и образование вследствие гравитационной неустойчивости первичных пылевых сгущений – зародышей будущих планет, аккумулировавших в зонах кольцевого сжатия оставшийся материал. Понимание этих процессов возможно на пути математического моделирования с использованием современных многопроцессорных вычислительных комплексов, исходя из основополагающих принципов классической механики, физики, космохимии и геодинамики, с учетом ограничений, накладываемых имеющимися наблюдательными данными о структуре, химическом составе и эволюции дисков у других звезд, а также экспериментальными данными о составе и свойствах метеоритов.

Построение моделей связано с решением ряда ключевых вопросов исследования термогидродинамики природных явлений и объектов, развития теории нестационарных систем, физико-химической кинетики, турбулентных сред, динамического хаоса. Важнейшее значение имеет изучение эволюции химического, фазового и изотопного состава вещества в аккреционном диске, предопределившие термодинамические и геохимические условия на ранней Земле, температуру ее поверхности, состав ядра и твердых оболочек, окислительно-восстановительный режим в мантии и на поверхности, состав первичной и вторичной атмосферы, гидросферы и т.п. Решение этих задач в огромной степени связано с пониманием вклада в тепловой бюджет ранней Земли процессов распада радиоактивных элементов (в частности, короткоживущих изотопов), импактных процессов и разогрева недр Луной, находившейся на более низкой орбите.

Исследования термодинамической эволюции газопылевой среды в аккреционном диске, последовательность фазовых переходов с выделением высоко- и низкотемпературных конденсатов и твердых минеральных ассоциаций одновременно дают подход к решению другой чрезвычайно важной проблемы планетной эволюции - поиску причин формирования принципиально отличных природных комплексов на Земле и соседних планетах земной группы – Венере и Марсе. Это позволяет, в частности, исследовать пределы регуляционных механизмов, обеспечивающих устойчивость природных комплексов, в частности, регулирующей роли биоты на Земле, и дает ключ к распознаванию возможных неблагоприятных трендов в эволюции земной биосферы.

В рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и её эволюции» в период 2006-2008 гг. был

проведен комплекс теоретических исследований и модельных расчетов по проблеме образования и эволюции протопланетных газопылевых аккреционных дисков на основе методов механики гетерогенных сред. Основное внимание уделялось моделированию двумерной термической структуры диска при его формировании внутри аккреционной оболочки протосолнца и на последующей стадии эволюции молодого Солнца, а также динамической эволюции пылевого субдиска, образованию пылевых сгущений вследствие гравитационной неустойчивости и оценкам их массы. При этом не учитывались магнитогидродинамические (МГД) процессы. Между тем, такой учет принципиально важен, поскольку формирование и эволюция диска происходят в магнитном поле протосолнца, газ является частично ионизованной плазмой, а при соударениях пылевых частиц возникают электростатические заряды и генерируются локальные магнитные поля, в свою очередь взаимодействующие с центральным полем. Как следствие, электродинамические эффекты могут играть важную роль в физико-химическом структурировании вещества и его предбиологической эволюции.

Глава 1. Основы МГД моделирования околосолнечного диска

Газ в околосолнечном протопланетном диске на начальном этапе эволюции представляет собой частично ионизованную плазму, степень ионизации которой достаточна для развития различного рода плазменных неустойчивостей, в частности, гидромагнитной сдвиговой неустойчивости (*Sano, Miyama, 1999; Sano u др., 2000; Velikhov, 1959*). В приложении к астрофизическим дискам эту неустойчивость называют магниторотационной неустойчивостью Бальбюса-Хаули (*Hawley, Balbus, 1991*). Она возникает, когда существует компонента магнитного поля, перпендикулярная плоскости вращения диска, и угловая скорость вращения уменьшается с расстоянием. В результате развивается большое число неустойчивых мелкомасштабных мод, которые эффективно генерируют турбулентность в дифференциально-вращающемся диске (*Альвен, Арпенниус, 1979; Brandenburg u др., 1996; Bisnovatyi-Kogan, Lovelace, 2001; Armitage u др. 2001*).

Существование даже слабого магнитного поля ($|\overline{\mathbf{B}}|^2/4\pi\mu\rho \leq c_s^2$) существенно усложняет гидродинамические течения в гравитационном поле протосолнца. Действующие на проводящие слои диска крупномасштабные магнитные силы заметно влияют на динамику происходящих в них процессов, таких как перенос углового момента на периферию диска, характер и темп аккреции из окружающей диффузной среды (или с теряющего массу спутника звезды), струйные истечения из МГД-активного верхнего слоя (короны, толщина которой порядка толщины диска), замагниченного вращающегося ветра и т.п. Вероятно, во внутренних областях протопланетного диска (при малых значениях ϖ) на раннем этапе образования и в верхних его слоях (при больших z) присутствуют хаотические магнитные поля, генерируемые механизмом турбулентного динамо или привнесенные аккрецирующей межзвездной плазмой. Естественно предположить, что эти поля, энергия которых могла быть сопоставима с энергией гидродинамической турбулентности, перемешиваемые благодаря дифференциальному вращению слабо ионизованного вещества диска и испытывающие пересоединения на его границе, вносят значительный вклад в турбулентную вязкость, как во внутренней области диска, так и в короне. Пересоединение, как фундаментальный физический процесс в космической плазме, ответственный за многие проявления ее активности, связано с развитием в плазме разрывной (тиринг) неустойчивости, которая, в конечном счете, и приводит к перезамыканию силовых линий и переходу избыточной энергии магнитного поля в кинетическую или тепловую энергию плазмы (*Кадоццев, 1987*). От магнитного пересоединения существенно зависит эффективность МГД турбулентности, как механизма диссипации.

В развитие исследований (Колесниченко, 2001, 2004; 2005 Колесниченко, Маров, 2006; 2007, 2008; Marov, Kolesnichenko, 2002; 2006) авторами разработан подход к решению проблемы математического моделирования дисковой турбулизованной среды, учитывающей совместное влияние магнитогидродинамических эффектов и гидродинамической турбулентности на динамику и процессы тепло- и массопереноса в дифференциально- вращающейся космической газопылевой плазме, инерционные свойства полидисперсной примеси твердых частиц, процессы коагуляции и излучения, а также ряд дополнительных эффектов, возникающих при турбулентных движениях плазмы в магнитном поле на самой ранней стадии образования планетной системы, когда происходит аккреция вещества из окружающего космического пространства. Если, например, в диске имеется упорядоченное магнитное поле со значительной перпендикулярной составляющей, то момент количества движения и энергия могут уноситься посредством намагниченных потоков плазмы, движущихся перпендикулярно плоскости диска, что приводит к радиальному перераспределению момента количества движения и дискового вещества, а также к отличию угловой скорости вращения диска от кеплеровской. В свою очередь, магнитные напряжения, создаваемые в короне проводящим диском из-за относительного сдвига в основаниях магнитных силовых линий, приводят как к нагреванию локальных корональных областей за счет механизма турбулентной диссипации, так и оказывают обратное влияние на динамику самого диска.

На этапе 2009 г. проведены исследования допланетного слабо ионизованного диска, предшествующего образованию планетной системы, и получены следующие результаты:

1. Сформулирована базовая система осредненных МГД уравнений для развитой турбулентности, предназначенная для постановки и численного решения задач по заимосогласованному моделированию структуры и эволюции околосолнечного аккреционного диска и связанной с ним короны на ранних этапах эволюции;

2. Разработан новый подход к моделированию коэффициентов турбулентного переноса в проводящем диске, позволяющий учитывать эффекты обратного влияния генерируемого магнитного поля и процессов конвективного переноса тепла на развитие турбулентности в стратифицированном по плотности слое конечной толщины, что позволяет отойти от широко используемого в астрофизической литературе α -формализма (Shakura, Syunyaev, 1973);

3. Проанализированы основные уравнения для осесимметричного диска, описывающие влияние на формирование его структуры, движения и энергетики начального магнитного поля протосолнца и крупномасштабного поля, порождаемого механизмом турбулентного динамо;

4. Предложена математическая модель тонкого (но оптически толстого) проводящего диска, учитывающая магнитное силовое и энергетическое взаимодействие между диском и его короной, диссипацию турбулентности за счет кинематической и магнитной вязкости, непрозрачность среды, действие турбулентного $\alpha \omega$ -динамо на генерацию крупномасштабного магнитного поля, приток вещества, количества движения и энергии (кинетической и гравитационной) из внешней аккреционной оболочки и т.п.

Результаты этих исследований положены в основу численного решения модельных задач дисковой МГД турбулентности, для которых проведены предварительные расчеты.

Глава II. Образование и эволюция допланетных пылевых сгущений

Продолжены аналитические исследования образования и эволюции пылевых сгущений в средней плоскости околосолнечного протопланетного диска - пылегазовом

субдиске для зоны, близкой к области образования Земли ($r \approx 1$ а.е.). Предварительные результаты исследований содержатся в работе (Маров и др., 2008). На этапе 2009 г. получены следующие основные результаты.

1. В линейном приближении исследовано развитие осесимметричной гравитационной неустойчивости в субдиске. При фиксированном $\Omega(r)$ на $r = 1$ а.е. необходимое и достаточное условие гравитационной неустойчивости неравенство $K < 0$, задает область в 6-мерном пространстве параметров $k, h_d, \sigma_d, \sigma_g, c_i, V_d$:

$$K = \left[\Omega^2 - \frac{2\pi Gk}{1 + kh_d} (\sigma_g + \sigma_d) \right] \left[1 + \frac{V_d^2 \sigma_g}{c_i^2 \sigma_d} \right] + k^2 \left(1 + \frac{\sigma_g}{\sigma_d} \right) V_d^2 < 0.$$

Здесь $k = 2\pi / \lambda$ – волновое число, λ – длина волны возмущения, h_d – полутолщина субдиска, σ_d и σ_g – поверхностные плотности пыли и газа в субдиске, c_i – изотермическая скорость звука, V_d – среднеквадратичное значение случайных скоростей пылевых частиц. Для выбранной физической модели турбулентного субдиска и его толщины (Маров и др., 2008) критические значения поверхностной плотности и длины волны возмущения, отвечающие инкременту роста возмущений $\gamma = 0$, получены при варьировании k и σ_d и фиксированных остальных параметров задачи. Рассмотрен случай сильного трения между пылевыми частицами и газом, когда выполняется условие $\Omega \tau_d \ll 1$, где τ_d – характерное время торможения в газе частицы до ~ 20 см. Найдено приближенное решение для инкремента γ в предположении $\gamma \ll \Omega$. Критические значения σ_{cr} и k_{cr} для поверхностной плотности пылевой фазы σ_d и волнового числа k найдены из условий: $\frac{\partial \gamma}{\partial k} = 0$; $\gamma = 0$. Для инкремента роста возмущений в

соответствующей полосе значений k , принято значение плотности $\tilde{\rho}_d = 2.2\rho^*$ ($\rho^* = 3M_s / 4\pi r^3$), при котором $\sigma_d = 2h_d \tilde{\rho}_d = 4.4h_d \rho^*$, отвечающее времени образования сгущений $t \leq 10^3$ лет и $\lambda_{\max} = \beta \lambda_{\min}$, ($\beta \sim$ нескольких единиц). В предположении $\gamma \ll \Omega$ получено, что амплитуда возмущений радиальной скорости газа на ~ 4 порядка меньше амплитуды радиальной скорости пыли, т.е. гравитационная неустойчивость происходит в пыли. Наличие трения в газе почти не изменяет это условие, но сильно замедляет сжатие, поскольку $\frac{\gamma}{\Omega} \sim \Omega \tau_d \ll 1$. Если пренебречь относительной скоростью пыли и газа по сравнению со скоростью их центра масс, то рассчитанное время развития неустойчивости порядка периода оборота вокруг Солнца. В этом случае, при варьировании σ_d и k и фиксированных значениях толщины субдиска критическое значение распределенной плотности пылевой фазы оказывается в ~ 2500 раз больше плотности газа, что нереально. Гораздо реалистичнее для достижения гравитационной неустойчивости случай раздельного движения пыли и газа, так что $\varepsilon_{cr} = \sigma_{cr} / \sigma_g \sim 100$.

Рассмотрено сжатие первичных сгущений, движущихся с угловой скоростью относительно центра масс $\vec{\omega}_0 = \alpha \vec{\Omega}$ ($\alpha \sim 0.2 - 0.7$ в зависимости от первоначальной формы сгущения). Из условия равновесия силы тяготения и центробежной силы следует

$$\frac{R_1}{R_0} = \frac{\alpha^2 R_0^3 \Omega^2}{m_c G}, \quad \omega_1 = \frac{m_c^2 G^2}{\alpha^3 \Omega^3 R_0^6}. \quad \text{Характерное время сжатия } t_c = 1/\gamma_{\max}, \text{ массы и}$$

плотности сгущений m_c и ρ_c , радиусы сгущений до и после сжатия и угловые скорости сгущений после сжатия, рассчитанные при начальной плотности сгущения $\tilde{\rho}_d = 2.2\rho^*$ и α

= 0.5 показаны в таблице 1. Поверхностная плотность твердых частиц $\sigma_d = 150 \text{ г/см}^2$, полутолщина субдиска на $r=1 \text{ а.е.}$ $h_d=2.4 \times 10^8 \text{ см.}$

Таблица 1.

d (см)	1	2	4	10	20
$m_{\tilde{n}}$ (г)	3.8×10^{20}	3.8×10^{20}	3.2×10^{20}	1.6×10^{20}	6.8×10^{19}
t_c (лет)	190	61	16	1.9	0.3
R_0	$3.35h_d$	$3.35h_d$	$3.05h_d$	$2.15h_d$	$1.4h_d$
R_1/R_0	0.2	0.2	0.18	0.12	0.08
ρ_c (г/см ³)	7.0×10^{-5}	7.0×10^{-5}	3.5×10^{-5}	1.7×10^{-4}	8.3×10^{-4}
ω_1	12.5Ω	15.4Ω	15.4Ω	34.7Ω	78Ω

2. Рассмотрен радиальный дрейф пылевых сгущений к Солнцу за счет трения о газ. Скорость газа, движущегося вокруг Солнца, меньше кеплеровской скорости сгущений на величину $\Delta V = A c_i^2 / V_K$ (с учетом радиального градиента давления газа в диске, частично компенсирующего притяжение Солнца). Из условия $\Omega \tau_d \gg 1$ рассчитана скорость

$$\text{радиального дрейфа сгущений } V_r = -\frac{dr}{dt} = B \left(\frac{r}{1 \text{ а.е.}} \right)^{-p+q/2}, \text{ где } B = 0.2 \frac{\Sigma_{g1}}{m_c^{1/3} \rho_c^{2/3}} \frac{(\Delta V)^2}{c_{i1}}.$$

Для случая диска с размерами частиц $d=10 \text{ см}$, соответствующими параметрами сгущений m_c , ρ_c из таблицы 1, поверхностной плотности на орбите Земли $\Sigma_g = \Sigma_{g1} (r/1 \text{ а.е.})^{-p} = 2500 \text{ г см}^{-2}$ и температуры газа $T = T_1 (r/1 \text{ а.е.})^{-q} = 300 \text{ К}$ при $\mu = 2.4$ получена скорость $V_r = 6.7 (r/1 \text{ а.е.})^{-0.75} \tilde{n} \tilde{n}^{-1}$. Время дрейфа сгущений $\tau_r = \frac{4 r_1}{B} [1 - (r/r_1)^{0.25}]$, что дает время переноса от 1 а. е. до 0.5 а. е. $\tau_r = 4.5 \times 10^4 \text{ а.е.}$, а от 1 до 0.1 а. е. $\tau_r = 1.2 \times 10^5 \text{ а.е.}$

Чтобы пылевые сгущения за время порядка 10^5 лет не покинули зону образования планет и не испарились вблизи Солнца, необходимо, как видно из выражения для B , увеличение их массы и/или уплотнения.

3. Получена оценка характерного времени между столкновениями сгущений $\tau_{\tilde{n}}$, которое, при условии объединения при каждом столкновении, совпадает со временем удвоения их массы. Для приведенных значений V_r и B и при допущении, что на начальной стадии эволюции сгущения движутся практически по круговым орбитам, а также оцененной разности радиальных скоростей для тел разных масс, имеем $\tau_{\tilde{n}} = \frac{k_1 m_c^{2/3} \rho_c^{1/3}}{\xi \sigma_d \Delta V_r}$, ($k_1 \approx 1$). Параметр ξ зависит от соотношения размеров сталкивающихся тел и эффективности объединения при соударении. Для принятого распределения масс при варьировании размера сгущения от половины до полного радиуса R_1 параметр $\xi = 0.5 \div 1.85$. Для оценки $\tau_{\tilde{n}}$, как и для τ_r , приняты значения m_c и ρ_c при размерах частиц $d=10 \text{ см}$ (см. табл. 1) и получена верхняя оценка $\tau_{\tilde{n}} = 2 \times 10^2 \xi^{-1} \text{ а.е.}$, которая на 2-3 порядка меньше характерного времени радиального дрейфа τ_r . Время десятикратного роста массы сгущений, вычисленное из уравнения $dm_c / dt = m_c / \tau_c$, составляет $10^3 \xi$ лет, т.е. на 1÷2 порядка меньше, чем τ_r . С учетом того, что за время $\tau_r = 4.5 \times 10^4 \text{ а.е.}$ масса сгущений увеличивается в 190 раз, радиальная скорость V_r их дрейфа уменьшается в 12 раз даже в отсутствии вероятного уплотнения, которое дополнительно уменьшает V_r .

Таким образом, рост сгущений при объединении происходит без значительного уменьшения радиусов их орбит. Если учесть возможное увеличение относительной скорости сгущений за счет гравитационного взаимодействия, то время между их столкновениями существенно уменьшится, а скорость роста масс увеличится.

4. Рассмотрен радиогенный нагрев субдиска и пылевых сгущений на стадии их образования за счет радиогенного изотопа ^{26}Al , который дает основной вклад в нагрев короткоживущими изотопами в силу преобладания в обилии и энерговыделении. Решалось уравнение теплопереноса, аналогично расчету нагрева за счет диссипации сдвиговой турбулентности (Маров и др., 2008). Массовая доля Al в веществе хондритового состава была принята равной 1.3 вес.%, а массовая доля изотопа ^{26}Al в равной 2.8×10^{-5} из условия начального отношения $10^{-4} \text{ }^{27}\text{Al} = 5 \times 10^{-5}$ и времени образования пылевых сгущений - через 6×10^5 лет после образования кальций-алюминиевых (CAIs) включений с учетом постоянной распада $\lambda = 9.63 \times 10^{-7} \text{ год}^{-1}$. Получена следующая величина энерговыделения в допланетном веществе Земли и планет земной группы на момент эволюции $t = 6 \times 10^5$ лет: $Q = 1.3 \times 10^4 \text{ эрг г}^{-1} \text{ год}^{-1}$ ($1.3 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ год}^{-1}$) = $4.1 \times 10^{-4} \text{ эрг г}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Если учесть, что энергетический вклад от диссипации сдвиговой турбулентности субдиска составляет $W_{\text{тур}} = (\Delta V)^2 \Omega = 3.9 \text{ эрг г}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и приводит к нагреву на 100–150 К в области $r = 1 \text{ а. е.}$, отсюда следует, что нагрев субдиска и образующихся сгущений короткоживущими изотопами незначителен, $Q/W_{\text{тур}} \sim 10^{-4}$. Основной вклад в перенос тела при малых плотностях дает лучистый теплоперенос. Вместе с тем, при сжатии сгущений до плотности $\rho_c \sim 10^{-3} \text{ г см}^{-3}$, если время уплотнения не превышает сотен тысяч - миллиона лет вклад от ^{26}Al должен стать основным.

Глава III. Оценки характерных времен аккумуляции тел астероидных размеров в околосолнечном диске (экспериментальные и модельные данные)

При построении и численной реализации моделей околосолнечного газопылевого диска на ранних этапах его эволюции и формирования в нем тел протопланетных размеров важными ограничениями служат изотопные данные об абсолютном времени аккумуляции родительских тел дифференцированных метеоритов, что, вместе с моделированием дифференциации этих тел, позволяет оценить характерные времена образования тел астероидных размеров в диске. В свою очередь, модели дифференциации требуют привлечения данных об источниках нагрева на ранней стадии их эволюции. На этапе 2009 г. по этим проблемам получены следующие результаты.

1. Проанализированы данные астрофизических наблюдений (в первую очередь, на КА «Spitzer»), которые позволяют предполагать, что время существования газопылевого протопланетного диска вокруг Солнца не превышало $\sim 8\text{-}10$ млн. лет, а время существования в них газа было не более $\sim 10\text{-}30$ млн. лет. В диске внутри «snow line» образовывались тела астероидных размеров (100-300 км), не содержащие летучих (прежде всего, воды), которые успевали продифференцировать в результате внутреннего нагрева и стать родительскими телами дифференцированных метеоритов разных типов. Для оценки времени, необходимого для дифференциации таких тел с учетом их состава и строения, а также источников разогрева, за эталон можно принять родительские тела дифференцированных хондритов.

2. Абсолютный возраст Солнечной системы, уточненный по данным статистической обработки измеренных изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{26}\text{Al}/^{26}\text{Mg}$, $^{182}\text{Hf}/^{182}\text{W}$ в CAIs включениях некоторых типов неметаморфизованных CV3 хондритов метеоритов Ефремовка, Allende и NWA 2364 (при доверительном интервале на уровне значимости 95%) составляет 4568.55 ± 0.90 млн. лет. К этому значению близки результаты определения абсолютного возраста образования (кристаллизации) дифференцированных

железных и каменных метеоритов. Среднестатистическое значение абсолютного возраста кристаллизации каменных метеоритов (на том же 95%-ном уровне значимости) составляет 4564.91 млн. лет. Таким образом, разница между этими абсолютными значениями составляет $3,64 \pm 1.52$ млн. лет. Это время может быть принято за оценку суммарного времени аккумуляции и термической эволюции (дифференциации) родительских тел каменных метеоритов (*Mittlefehldt*, 2003; *Klein et al.*, 2008a,b; *Spivak-Birndorf et al.*, 2009).

3. Что касается магматических железных метеоритов, то ядра их родительских тел, вероятно, образовались за 1-2 млн. лет от начала формирования Солнечной системы (*Burkhardt et al.*, 2008). В свою очередь, среднее значение абсолютного возраста углистых хондритов, определенное по изотопному отношению $^{53}\text{Mn}/^{53}\text{Cr}$ для 6-ти основных типов (*Orgueil* (CI1), *Dar al Gani 749* (CO3.1), *Lancé* (CO3.4), *Ningqiang* (CK3), *Vigarano* (CV3), *Allende* (CV3)) составляет $4,568.0_{-0.91}^{+1.17}$ млн. лет. Таким образом время аккумуляции их родительских тел не превышает 1-1.5 млн. лет. Особое место занимают метеориты группы HED (howardite-eucrite-diogenite), вещество которых состоит из дифференцированных базальтов (эвкритов), пироксенов (диогенитов) и смеси брекчий этих двух типов (говардитов). Метеориты этой группы носят следы импактного выброса из родительского тела, которым, вероятно, является дифференцированный астероид 4 Веста, подтверждением чего служит совпадение уникальных спектральных свойств Весты и метеоритов группы HED (*Takeda et al.*, 1976;1979;1983; *Binzel and Xu*, 1993; *Gaffey*, 1997; *Mittlefehldt et al.*, 1998 *Drake*, 1979; 2001).

4. Получены оценки начальных содержаний основных источников энергии, необходимой для термической эволюции и дифференциации тел в ранней Солнечной системе – короткоживущих радиоактивных изотопов $^{26}\text{Al} \approx 5 \times 10^{-5}$ мас.% (период полураспада 0.72 млн. лет) и $^{60}\text{Fe} \approx (0.5-2) \times 10^{-6}$ мас.% (период полураспада 1.2 млн. лет). Подтверждено, что важнейшую роль при дифференциации родительских тел каменных метеоритов играл ^{26}Al , о чем свидетельствует, в частности, обнаружение в веществе таких ахондритов, как эвкриты и мезосидериты, избытка ^{26}Mg (*Bizzarro et al.*, 2005). Поскольку по истечении ~ 5 млн. лет распадается более 90% изначального радиогенного ^{26}Al , он мог оказывать реальное влияние на разогрев первичных тел Солнечной системы только в первые 2-4 млн. лет ее эволюции. Отсюда следует, что время аккреции тел астероидных размеров не должно было превышать 1-2 млн. лет. Оценки суммарного времени аккреции и дифференциации родительских тел каменных метеоритов не противоречат этому ограничению. За это время относительное содержание ^{26}Al меняется от 13 до 4% , что достаточно для дифференциации железокаменного тела радиусом 100-300 км. Численные оценки абсолютных времен образования CAIs и родительских тел каменных метеоритов, а также начального содержания короткоживущих радиоактивных изотопов и темпа их изменения во времени позволяют сделать вывод, что такие тела образовались во внутренней зоне околосолнечного протопланетного диска за время, не превышающее 1.5-2 млн. лет с начала его эволюции.

Глава IV. Моделирование соударений тел методом Монте-Карло

К ключевым проблемам планетной космогонии относится динамика пылевых частиц и их рост при соударениях, с чем, связывают образование планетезималей. Однако численные и лабораторные эксперименты последних лет показали, что при относительных скоростях пылевых частиц выше ~1 м/с преобладает процесс разрушения, а не объединения. Не достаточно обоснована и возможность роста частиц путем объединения при столкновениях в интервале размеров от 10 см до 10 м, как и возможность образования самогравитирующих тел размерами 0.1-1 км. Более вероятным сценарием эволюции пылегазового субдиска может быть модель образования пылевых сгустков (кластеров) с начальной массой порядка массы астероидов (~ 10^{15} - 10^{19} г.) и размерами в пределах ~ 0,1 - 10 км, особенно внутри вихревых структур, с учетом процессов самоорганизации в

турбулентной среде (Маров и др., 2008; Колесниченко, Маров, 2009). Такой подход требует изучения динамики взаимодействия таких сгустков при соударениях, которые можно уподобить столкновениям рыхлых «частиц» большой начальной массы.

В этом разделе рассмотрены вопросы применения к изучению динамики частиц и кластерообразования методов молекулярной динамики, хорошо зарекомендовавших себя при моделировании процессов в разреженных газах, и современных схем численного моделирования Монте-Карло с использованием метода переменных весовых множителей. Используемая модель является развитием статистического метода частиц в ячейках Белоцерковского - Яницкого, которая построена на основе метода частиц в ячейках Харлоу в статистической трактовке Берда и идей Каца о существовании моделей, асимптотически эквивалентных уравнению Больцмана (Кац, 1965; Hockney R. W. et al., 1981; Bird, 1994; Белоцерковский, 1994; Маров и др., 2009). Кроме того, в весовой модели введены в рассмотрение частицы переменных масс-диаметров, что позволяет учитывать упругие и неупругие парные взаимодействия частиц, имитировать процессы зарождения кластеров и их роста, моделировать различные типы взаимодействий частиц с кластерами и границами фаз.

Суть имитационной модели столкновительной релаксации, используемой в весовой схеме, состоит в том, что рассматриваемый газ в однородном объеме V заменяется системой из сравнительно небольшого числа модельных частиц. Поле течений разбивается на ряд областей или ячеек, размеры которых малы по сравнению с характерными масштабами изменения геометрических параметров среды. Время считается дискретным и характеризуется шагом Δt , который мал по сравнению со средним временем между столкновениями. Случайный процесс строится, как последовательность столкновений частиц, разыгрываемых по схеме Монте-Карло. Для пространственно неоднородных нестационарных задач на каждом временном шаге, наряду с этапом столкновений, имитируется этап пространственного сдвига, в ходе которого возможен переход частиц в соседние пространственные ячейки расчетной области. Алгоритм «поддерживает» в ячейках постоянное число частиц независимо от интенсивности переходов, как на равномерных сетках, так и на переменных. При этом, алгоритм естественным образом сохраняет это условие при работе с адаптивными сетками. Без каких-либо принципиальных изменений в данном алгоритме возможно рассмотрение осесимметричных и трехмерных течений.

В соответствии с наиболее распространенными вычислительными схемами DSMC (Bird, 1994) каждый компонент на протяжении всего времени моделирования представлен набором частиц с равными массами m и диаметрами d . Принципиально новой является расчётная схема, в которой для описания процессов кластерообразования в рамках весового подхода вводятся модельные частицы с дополнительными индивидуальными характеристиками: переменными во времени массами m_i и диаметрами d_i . Выполнены расчеты для трех модельных задач кластерообразования и получены следующие результаты:

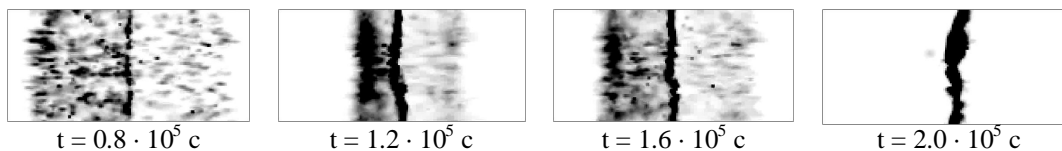
1. Рассмотрена пространственно однородная релаксация одинаковых тел астероидных размеров диаметром $d = 2750$ м, массой $m = 6.0 \cdot 10^{11}$ кг, концентрацией $n = 2.5 \cdot 10^{-13}$ м⁻³, при нормальном распределении скоростей с дисперсией $c_d = 300$ м/с и при отсутствии внешних воздействий (система закрытого типа). Вероятность объединения (слипания) двух тел постоянна и не зависит от других параметров. Показано, что повышение вероятности слипания от 0,55 до 0,85 приводит к более быстрому росту кластеров, а также к большим максимальным значениям концентрации кластеров соответствующих размеров. Этот эффект можно объяснить инерционностью слипания: кластеры более высокого порядка еще не успевают образовываться из кластеров низкого порядка, что приводит к кратковременному пересыщению.

Эволюция концентраций кластеров различной массы с течением времени существенно изменяет характер кластеризации. Вероятность столкновения двух тел прямо

пропорциональна их относительной скорости: на быстрых телах (при 250 м/с) оно происходит намного быстрее, чем при 150 м/с. Найдена зависимость размера максимального кластера в системе при разных дисперсиях скоростей и показано, что максимальный размер кластера прямо пропорционален начальной дисперсии скоростей («температуре») на старте эксперимента. Таким образом, важным параметром, влияющим на эволюцию процессов кластерообразования, является распределение относительных скоростей тел.

2. Исследован процесс кластерообразования при взаимодействии двух встречных потоков тел. В начальный момент времени двумерная прямоугольная область размерами 68000 км x 34000 км была заполнена облаками «частиц» диаметром $d = 5950$ м, массой $m = 6.0 \cdot 10^{14}$ кг, концентрацией $n_0 = 1.2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-3}$ и дисперсией скоростей $c_d = 20$ м/с. В обеих половинах исследуемой области задавались скорости потоков в противоположных направлениях, создававшие встречные пучки частиц. Условно смесь частиц была разделена на три компоненты: летящие влево, вправо и образующиеся при столкновениях кластеры. Задавались функции распределения частиц по x -ой компоненте скорости с максимальной (пиковой) скоростью 500 м/с. Вероятность кластерообразования была принята обратно пропорциональной относительной скорости сталкивающихся частиц. Потеря энергии при слипании составляла 10^{20} Дж.

Численные эксперименты привели к выводу, что при больших встречных скоростях частиц (до 500 м/с) происходит большое количество столкновений и, как следствие, обильное кластерообразование (почти все частицы слипаются). Уменьшение встречной скорости до 300 м/с приводит к уменьшению числа столкновений и примерно равной концентрации частиц и кластеров в середине камеры. Представляет несомненный интерес наблюдавшийся в этом расчете процесс максвеллизации разных типов частиц, прослеженный на последовательных временах $t = 0.6 \cdot 10^5$ с, $t = 0.8 \cdot 10^5$ с, $t = 1.2 \cdot 10^5$ с и $t = 2.0 \cdot 10^5$ с. Не менее интересно то, что при увеличении концентрации частиц в одной из половин камеры в 2 раза характер столкновения облаков практически не меняется, почти все они остаются в середине камеры, что хорошо видно на поле концентраций, приведенном на рисунке:



Чтобы облака прошли друг сквозь друга, необходимо уменьшить либо их относительные поступательные скорости, либо концентрации частиц. Однако, как показано в расчетах, уменьшение скорости даже до 10 м/с не приводит к сквозному пролету.

3. В численном эксперименте проводилось исследование вращающейся гравитационной системы (Фридман, Поляченко, 1976). Рассматривалось облако, вращающееся вокруг центра масс, совпадающим с центром координат, радиусом $R = 4 \cdot 10^8$ м. Облако, заполненное «частицами» диаметром $d = 5950$ м и массой $m = 6.0 \cdot 10^{14}$ кг с концентрацией $n_0 = 2.5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^{-3}$, обладает угловой скоростью $w_d = 2.75 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а распределение концентрации частиц n в облаке зависит от расстояния до центра координат r . С целью моделирования гравитационного воздействия на частицы в разных ячейках сетки был построен вероятностный процесс, математическое ожидание которого совпадает с суммарной силой, с которой облако действует на эту ячейку. Наиболее характерным является поле энергий облака, эволюция которого зависит от w_d . При увеличении скорости вращения гравитация не способна удержать частицы и они разлетаются, и наоборот, если скорость вращения недостаточна, то облако начинает постепенно «схлопываться» и высокоэнергетичные частицы проникают в центр облака.

Очевидно, основными изменяемыми параметрами являются скорость вращения и характер распределения частиц внутри облака, однако на данном этапе расчеты методом Монте-Карло не дали ответа на вопрос об условиях стабильного вращательного движения и о влиянии процессов кластерообразования на эволюцию облака.

Литература

Белоцерковский О. М. Численное моделирование в механике сплошных сред. М.: Физматлит, 1994.

Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965.

Колесниченко А.В., Маров М.Я. Турбулентность многокомпонентных сред. М.: “МАИК-Наука”. 1998. 336 с.

Колесниченко А. В., Маров М.Я. Основы механики гетерогенных сред в околосолнечном допланетном облаке: влияние твердых частиц на турбулентность в диске//Астрон. вестник. 2006. Т.40. № 1. С. 1-62.

Колесниченко А.В., Маров М.Я. Термодинамическая модель МГД-турбулентности и некоторые ее приложения к аккреционным дискам//Астрон. Вестн. 2008. Т.42. № 3. С.1–50.

Колесниченко А.В. Синергетический подход к описанию стационарно-неравновесной турбулентности астрофизических систем// В сб. “Современные проблемы механики и физики космоса. К юбилею М.Я. Марова”. М.: Физматлит, 2003. С. 123-162.

Колесниченко А.В. Термодинамическое моделирование развитой структурной турбулентности при учете флуктуаций диссипации энергии//Астрон. Вестник. 2004. Т.38. № 2. С. 144-170.

Колесниченко А.В., Маров М.Я. Турбулентность и самоорганизация. Проблемы моделирования космических и природных сред. Монография. Изд-во БИНОМ, М, 2009, сс. 632.

Маров М.Я., Колесниченко А.В., Макалкин А.Б., Dorofeeva, I.N. Ziglina, A.A., Chernov. От протосолнечного облака к планетной системе: Модель ранней эволюции газопылевого диска // Проблемы зарождения и эволюции биосферы /Ред. Галимов Э.М., М. URSS, 2008, С.223-273.

Маров М.Я., Королев А.Е., Осипов В.П., Самылкин А.А. Имитационное моделирование струйных течений и диссипативных потоков методом переменных весовых множителей. Мат. Моделирование, 2009 г., т. 21, № 9, стр. 34 — 42.

Поляченко В.Л., Фридман А.М. Равновесие и устойчивость гравитирующих систем, М.: Наука,1976.

Альвен Х., Арпениус Г. Эволюция солнечной системы. М.: Мир. 1979. 511 с.

Armitage P.J., Livio M., Pringle J.E. Episodic accretion in magnetically layered protoplanetary disks// Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. 2001. v. 324. p. 705-711.

Binzel R. P., Xu S. Chips off of asteroid 4 Vesta: Evidence for the parent body of basaltic achondrite meteorites // Science. 1993. V. 260. P. 186–191.

Bird G.A. Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. Clarendon Press, 1994.

Bizzarro M., Baker J.A., Haack H., Lundgaard K.L. Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals inferred from ^{26}Al - ^{26}Mg chronometry // The Astrophysical Journal. 2005. V. 632. L41–L44.

Bisnovaty-Kogan G.S., Lovelace R.V.E. Advective accretion disks and related problems including magnetic fields// New astron. Rev. 2001. V. 45. P.663-742.

Brandenburg A., Nordlund A., Stein R.F., Torkelsson U. The disk accretion rate for dynamo-generated turbulence// Astrophys. J. 1996. V. 458. P. 145-148.

Burkhardt C., Kleine T., et al. Hf - W mineral isochron for Ca,Al-rich inclusions: Age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72. Iss. 24. P. 6177-6197.

Drake M. J. Geochemical evolution of the eucrite parent body: Possible nature and evolution of asteroid 4 Vesta. In *Asteroids* (T. Gehrels, ed.). Univ. of Arizona, Tucson. 1979. P. 765-782.

Drake M. J. The eucrite Vesta story // *Meteoritics & Planet. Sci.* 2001. V. 36. P. 501-513.

Gaffey M. J. Surface lithologic heterogeneity of asteroid 4 Vesta // *Icarus*. 1997. V.127. P. 130-157.

Кадо́мцев Б.Б. Перезамыкание магнитных силовых линий//УФН. 1987. Т. 151. С. 3-29
Kleine T., Bourdon B., Burkhardt C., Irving A. J. Hf-W chronometry of angrites: constraints on the absolute age of CAIs and planetesimals accretion timescales // *Lunar Planet. Sci. Conf. XXXIX*. 2008. 2367pdf. (a)

Kleine T., Touboul M. et al. Hf-W thermochronometry: closure temperature and constraints on the accretion and cooling history of the H chondrite parent body // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 270. P. 106-118. (b)

Hawley J.F., Balbus S.A. A powerful local shear instability in weakly magnetized disks. II. Nonlinear evolution// *Astrophys. J.* 1991. V. 376. P. 223-233.

Hockney R. W. Eastwood J. W. Computer Simulation Using Particles. McGraw-Hill, New York, 1981 (пер. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. М., Мир, 1987).

Marov M.Ya., Kolesnichenko A.V. Mechanics of turbulence of multicomponent gases. Dordrecht, Boston, London.: Kluwer Academic Publishers. 2002. 375 p.

Marov M.Ya., Kolesnichenko A.V. Chaotic and ordered structures in the developed turbulence. In: "Astrophysical disks: Collective and stochastic phenomena"(eds.: A.M. Fridman, M.Ya. Marov,). Springer. Printed in the Netherlands. 2006. P. 23-54.

Mittlefehldt D. W., McCoy T. J., Goodrich C. A., Kracher A. Non-chondritic meteorites from asteroidal bodies. In *Planetary Materials* (J. J. Papike, ed.). 1998. P. 4-1 to 4-195.

Mittlefehldt, D. W. Achondrites // *Treatise on Geochemistry*. 2003. V. 1, ed. A. W. Davis (Oxford: Elsevier-Pergamon). 291-324.

Sano T., Miyama S.M. Magnetorotational instability in Protoplanetary disks. I. On the global stability of weakly ionized disks with ohmic dissipation//*Astrophys. J.* 1999. V. 515. P. 776-786.

Sano T., Miyama S.M., Umebayashi T., Nakano T. Magnetorotational instability in Protoplanetary disks. II. Ionization state and unstable regions//*Astrophys. J.* 2000. V. 543. P. 486-501.

Shakura N.I., Sunyaev R.A. Black holes in binary systems. Observational appearance// *Astron. Astrophys.* 1973. V. 24. P. 337-355.

Spivak-Birndorf L., Wadhwa M., Janney P. ²⁶Al-²⁶Mg systematics in D'Orbigny and Sahara 99555 angrites: Implications for high-resolution chronology using extinct chronometers // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009. V. 73. Iss. 17. P. 5202-5211.

Takeda H., Miyamoto M., Ishii T., Reid A. M. Characterization of crust formation on a parent body of achondrites and the moon by pyroxene crystallography and chemistry // *Proc. Lunar Sci. Conf. VII*. 1976. P. 3535-3548.

Takeda H. A layered-crust model of a howardite parent body // *Icarus*. 1979. V. 40. P. 455-470.

Takeda H., Mori H. et al. Mineralogical comparison of Antarctic and non-Antarctic HED (howardites-eucrites-diogenites) achondrites // *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec.* 1983. Issue. 30. P. 181-205.

Velikhov E.P. Stability of an ideally conducting liquid flowing between cylinders rotating in a magnetic fluid//*Sov. Phys. JETP*.1959. V.9.P. 995-998.

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ЛУНЫ: ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА МОДЕЛИ СОСТАВА И ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА ПО ГЕОФИЗИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Научный руководитель: член-корр. О.Л. Кусков

Исполнители: О.Л. Кусков, В.А. Кронрод, Д.В. Анцышкин, В.М. Гуревич, А.Н. Дунаева

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

1. Введение

Несмотря на то, что тепловой истории Луны посвящено множество работ, температура лунных недр остается одним из наиболее дискуссионных и неопределенных физических параметров. По данным экспедиций "Аполлон-15 и 17" [Langseth et al., 1976] известны оценки теплового потока всего в двух точках поверхности Луны, которые в настоящее время подвергаются пересмотру. Согласно расчетам, температура внешней оболочки Луны через ~1 млрд. лет достигла кривой плавления на глубинах порядка 500 км, что соответствует сейсмическим данным [Nakamura, 1983] и глубинам излияния морских базальтов [Ringwood, Essene, 1970]. Ранняя дифференциация Луны с выделением материковой полевошпатовой коры и возраст лунных пород привели к гипотезе магматического океана, под которым обычно понимается внешняя оболочка (до глубин порядка 500 км), прошедшая через стадию частичного плавления [Wieczorek et al., 2006].

Луна – единственное космическое тело (кроме Земли), для которого существуют экспериментальные данные по скоростям распространения продольных и поперечных волн в мантии до глубин 1000 км. Подробный обзор сейсмических экспериментов КА «Аполлон» содержится в работах [Lognonné, 2005]. Сейсмические данные, а также низкая электропроводность и высокая добротность лунных недр ($Q = 4000-7000$ для P -, S -волн на глубинах до 500 км и 1000-1500 в нижней мантии) [Nakamura, Koyama, 1982] существование масконов и глубокофокусных землетрясений [Latham et al., 1972] свидетельствуют о том, что распределение температуры в мантии должно быть ниже температуры солидуса по крайней мере до глубин порядка 1000 км.

Ранние модели сейсмического строения Луны были предложены в работах [Goins et al., 1981; Nakamura, 1983]. Спустя 20-25 лет, в работах датских ([Khan et al., 2000, 2007], Ин-т Нильса Бора, Копенгаген) и французских ([Lognonné, 2005; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beuneix et al., 2006], Ин-т физики Земли, Париж) геофизиков проведена повторная математическая обработка времен пробега P - и S -волн, зарегистрированных сейсмическими станциями КА «Аполлон», и построены новые сейсмические модели Луны. Однако вновь опубликованные данные содержат внутренние противоречия, заметно отличаются друг от друга и от данных предшественников [Goins et al., 1981; Nakamura, 1983].

В связи с этим возникает вопрос о достоверности сейсмических моделей Луны и их соответствии петрологическим моделям. Проверка на соответствие была осуществлена в серии предыдущих работ [Кусков, Кронрод, 1998; Kuskov, 1995, 1997], в которых изложена оптимизационная процедура реконструкции химического состава и распределения температуры в мантии Луны на основе геофизических ограничений на профили скоростей сейсмических волн, массу и момент инерции Луны. Как было

показано в этих работах, задачи моделирования состава, теплового режима и скоростных свойств лунных недр являются взаимосвязанными. Для того чтобы получить информацию о химическом составе и тепловом режиме Луны имеющиеся данные по геофизическим полям, несущим лишь косвенную информацию о составе недр, необходимо конвертировать в распределение температуры и валового состава (концентраций основных породообразующих оксидов) по глубине.

В настоящей работе предлагается новый метод определения профиля температуры в мантии Луны по сейсмическим данным о скоростях распространения продольных и поперечных волн на основе имеющихся в литературе данных по валовому составу земных и лунных пород. Цель работы состоит в том, чтобы: (1) вывести семейство геотерм (селенотерм) из имеющихся сейсмических моделей для некоторых фиксированных составов; (2) на основе выведенных термических моделей оценить достоверность предложенных сейсмических и петрологических моделей мантии Луны [Кусков, Кронрод, 2009].

2. Подход

2.1. Термодинамический подход

Минеральный состав и физические свойства (плотность, скорости сейсмических волн и др.) пород Луны полностью характеризуются профилем концентраций всех тех петрогенных элементов, которые образуют самостоятельные фазы. Решение прямой и обратной задач по определению температуры, химического и фазового состава мантийного вещества и его физических свойств осуществлялось на основе программного комплекса и базы данных *THERMOSEISM* в твердофазной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (NaTiCFMAS) с неидеальными твердыми растворами [Kuskov, 1995, 1997]. Расчет фазовых равновесий проведен методом минимизации свободной энергии Гиббса.

2.2. Уравнение состояния и ангармонические свойства

Расчет уравнения состояния (УРС) минералов проведен в квазигармоническом приближении Ми-Грюнайзена-Дебая на основе модели упругого континуума с использованием потенциала Борна-Майера для аппроксимации потенциальной части УРС и дебаевского приближения для тепловой его части [Kuskov et al., 2006]:

$$P(V, T) = P_p(V) + \frac{\gamma}{V} E_T(V, T), \quad (1)$$

2.3. Решение прямой задачи

При решении прямой задачи при фиксированных P - T условиях и валовом составе (X) получаем на выходе программы внутренне согласованную информацию по фазовому набору минеральной ассоциации (химический состав фаз и их пропорции), ее плотности, упругим модулям и скоростям сейсмических волн. Однако, несмотря на простоту и ясность этого метода, он сталкивается с одним серьезным препятствием – отсутствием данных по составу мантии [Kuskov, 1995, 1997].

2.4. Решение обратной задачи

Поскольку распределение температуры и концентраций в недрах Луны *a priori* неизвестны, то решение обратной задачи, которая является существенно нелинейной,

заключается в конверсии имеющейся информации по геофизическим полям в термины температуры по «известному» химическому составу или в термины состава по «известному» распределению температуры. В настоящей работе при решении обратной задачи на каждой итерации находится распределение температуры в зависимости от глубины по заданному профилю скоростей продольных (V_p) и поперечных (V_s) волн при фиксированном химическом (но не модальном) составе [Kuskov et al., 2006]. Модальный состав изменяется в зависимости от температуры и давления.

2.5. Физические свойства

Плотность и скорости упругих волн фазовой ассоциации, состоящей из минералов - твердых растворов, рассчитываются в предположении, что порода представляет равновесную смесь изотропных фаз; в качестве единичной изотропной фазы рассматривается составляющая минерала - минерал. Скорости P - и S -волн равновесной фазовой ассоциации $V_{anh}(P, T, X)$, учитывающие эффекты ангармонизма и фазовых превращений и не зависящие от частоты, определяются по формулам:

$$V_p^2 = \frac{K_s + 4/3G}{\rho}, \quad (2)$$

$$V_s^2 = \frac{G}{\rho}, \quad (3)$$

где модуль сжатия (K_s) и плотность (ρ) фазовой ассоциации находятся из уравнения состояния (1). Для модуля сдвига (G) принята линейная зависимость от температуры и давления. Для расчета упругих модулей используется усреднение Фойгта-Реусса-Хилла.

Распределение давления определяется по формуле:

$$P = P_o \{1 - [(R-H)/R]^2\}, \quad (4)$$

где $P_o = 47.1$ кбар - давление в центре Луны, $R = 1738$ км, H - глубина.

2.6. Учет эффектов неупругости

При приближении температуры к солидусу породы необходимо вводить поправки на эффекты неупругости, связанные с сейсмическим затуханием в поликристаллических породах мантии, и которые можно оценить через коэффициенты Q_s и Q_p . Для расчета Q_s использовано выражение:

$$Q_s(P, T, \omega) = A_T \omega^\alpha \exp(\alpha g T_m(P)/T). \quad (5)$$

Здесь A_T , α , g - безразмерные параметры, которые задавались таким образом, чтобы выполнялись условия высокой добротности на глубинах до 500 км с понижением на больших глубинах: $A_T = 0.5$, $\alpha = 0.2$, $g = 30$. Частота фиксировалась на уровне 1 Нз.

Температура солидуса перидотита в зависимости от давления задавалась по [Hirschmann, 2000]. Температура солидуса пироксенита [Ringwood, Essene, 1970] близка к таковой для перидотита.

2.7. Определение температуры по скоростям сейсмических волн

Процедура обращения сейсмических профилей в термические при некотором фиксированном составе осуществляется следующим образом. Теоретические скорости P - и S -волн, зависящие от P - T условий и химического состава и учитывающие эффекты ангармонизма, фазовых превращений и неупругости, связаны соотношением [Karato, 1993]:

$$V_{anel}(P, T, X, \omega) = V_{anh}(P, T, X) [1 - 1/2 Q(P, T, \omega) \tan(\pi\alpha/2)], \quad (6)$$

Распределение температуры по глубине находилось посредством минимизации отклонений теоретических значений $V_{anel}(P, T, X, \omega)$ с поправкой на ангармонизм и неупругость от экспериментальных $V_{P,S}^o$. Таким образом, в результате решения обратной задачи находится профиль температуры (не зависящий от начального приближения), согласованный с равновесным фазовым составом минеральной ассоциации на данной глубине. Это крайне важный аспект настоящего подхода не учитывающийся в работах других авторов. Использование термодинамически обоснованной процедуры является важным преимуществом перед другими подходами, которые не содержат информации по ангармоническим свойствам минералов и не учитывают эффекты неупругости и фазовых превращений.

3. Сейсмическая структура мантии луны

Математическая обработка 8-летнего эксперимента (1969-1977 гг.), проводившегося сейсмической сетью из четырех станций, установленных экипажами КА "Аполлон-12, 14, 15, 16", позволила определить структуру лунных недр и привела к выводу о зональном строении мантии [Goins et al., 1981; Nakamura, 1983]. В последующих работах датских [Khan et al., 2000, 2006a,b, 2007] и французских [Lognonné, 2005; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006] геофизиков проведена повторная математическая обработка времен пробега P - и S -волн. Сопоставление моделей внутреннего строения Луны (рис. 1) показывает большой разброс сейсмических данных. Лишь скоростная структура верхней мантии ($H \sim 50$ -300 км, $P \sim 3$ -15 кбар) непротиворечива и может считаться достаточно надежной.

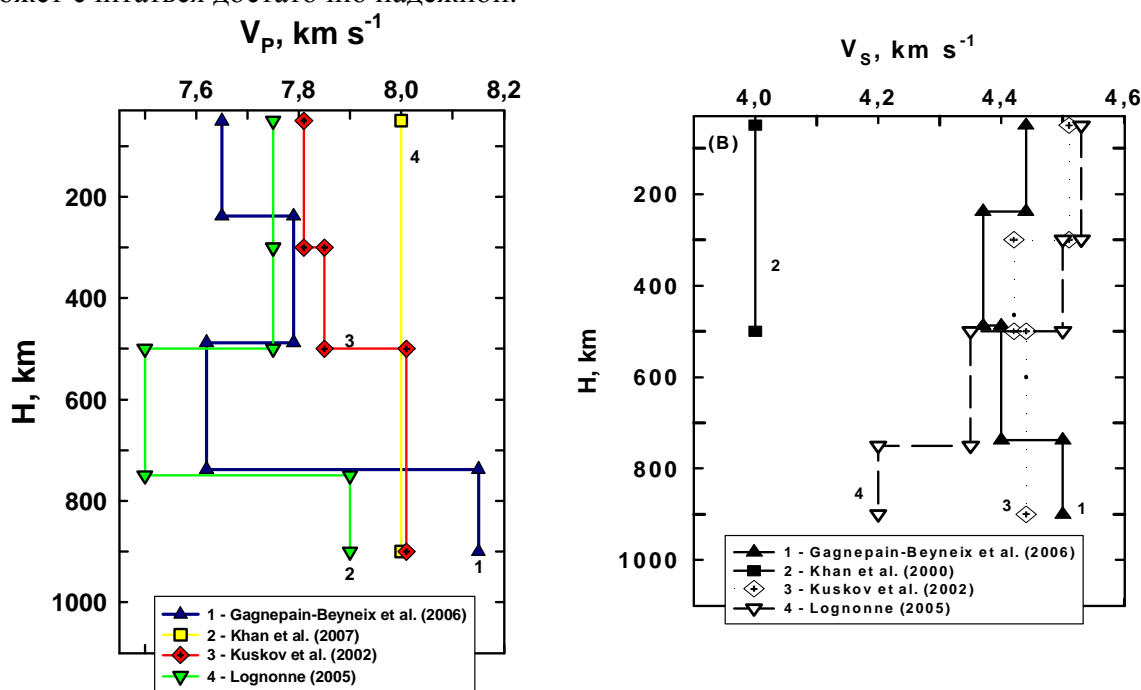


Рис. 1. Профили скоростей распространения продольных (А) и поперечных (Б) волн в мантии Луны. 1 - Gagnepain-Beyneix et al. (2006), 2 - Khan et al. (2000), 3 – Kuskov et al. (2002), 4 - Lognonné (2005). Сейсмические модели [Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006] имеют антикоррелированное поведение профилей.

4. Состав

Модели химического состава мантии противоречивы и зависят от методического (геохимического или геофизического) подхода. Существуют противоречия как между

геофизическими и геохимическими классами моделей состава Луны, так и внутри обоих классов. Основные из них - оценка концентраций труднолетучих (тугоплавких) оксидов и FeO [Taylor, et al. 2006; Галимов, 2004; Kuskov, Kronrod, 1998; Lognonné et al., 2003]. Здесь в качестве модели состава верхней мантии примем состав оливинового пироксенита [Kuskov, Kronrod, 1998] и пиrolитовую модель (оливин + ортопироксен + клинопироксен + гранат), которая обогащена CaO и Al₂O₃ и обеднена FeO по сравнению с пироксенитом (табл. 1).

Таблица 1. Состав и физические свойства петрологических моделей мантии Луны

Химический состав (мас.%)	Оливиновый пироксенит (Ol-Px) [Kuskov, Kronrod, 1998]	Пиrolит [McDonough, 1990]
MgO	32.0	37.58
FeO	11.6	8.48
Al ₂ O ₃	2.25	4.50
CaO	1.8	3.64
SiO ₂	52.0	45.25
Na ₂ O	0.05	0.34
TiO ₂	0.3	0.21
<i>MG#</i>	83.0	88.8
Фазовый состав (мол.%) и физические свойства	200 км (10.2 кбар / 680°C)	
Ортопироксен	77.0	20.6
Клинопироксен	9.0	31.1
Оливин	13.0	44.7
Ильменит	0.4	0.3
Шпинель	0.6	3.3
Гранат		
ρ , г/см ³	3.321	3.307
V_P , км/с	7.711	8.005
V_S , км/с	4.449	4.555

5. Обращение сейсмических профилей в профили температуры

Решение обратной задачи состоит в инверсии сейсмического профиля в распределение температуры в мантии Луны при некотором заданном составе из табл. 1. Расчеты профилей температуры (T_P , T_S) из скоростей распространения сейсмических P - и S -волн проведены с учетом фазовых превращений, эффектов ангармонизма и неупругости (Kuskov et al., 2006). Восстановленные профили температуры (рис. 2-3) позволяют, во-первых, оценить общие погрешности теплового поля, во-вторых, выявить предпочтительность того или иного состава верхней и нижней мантии, а в-третьих (и это весьма существенно), определить степень неопределенности и/или несогласованности сейсмического строения Луны. Таким образом, рис. 2-3 позволяют сделать определенные выводы в отношении достоверности сейсмического строения Луны, предложенного в разных работах. По этой причине ряд особенностей в поведении профилей T_P и T_S заслуживает специального обсуждения.

5.1. Распределение температур в верхней мантии

Профили температур в верхней мантии рассчитаны для двух композиционных моделей фиксированного состава – оливинового пироксенита (Ol-Px) и пиrolита (Pyr). Из рис. 2а и 2б следует, что T_P и T_S , выведенные из ранних работ [Goins et al., 1981;

Nakamura, 1983] для пироксенита, удовлетворительно описывают распределение температур до ~300 км. На глубинах 300-500 км T_P и T_S начинают приближаться или превышать температуру солидуса. Профили T_P и T_S , выведенные из данных Накамуры, испытывают скачок температуры (~400°C) на глубине 270 км. Это означает, что либо на этой границе происходят какие-то изменения (фазовый переход или скачок состава - это проблема подробно обсуждается в работах [Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998]), либо это – артефакт. Напротив, из рис. 2в и 2г следует, что T_P и T_S , выведенные из ранних сейсмических моделей [Goins et al., 1981; Nakamura, 1983] и соответствующие пиролитовому составу, уже на глубинах ниже 200 км превышают температуру солидуса, что противоречит данным о высокой добротности верхней мантии [Nakamura, Koyma, 1982]. Следовательно, либо пиролитовый состав не удовлетворяет составу верхней мантии Луны, либо данные [Goins et al., 1981; Nakamura, 1983] не достоверны.

Чтобы подробнее разобраться в этой проблеме, перейдем к анализу температурного распределения на рис. 3.

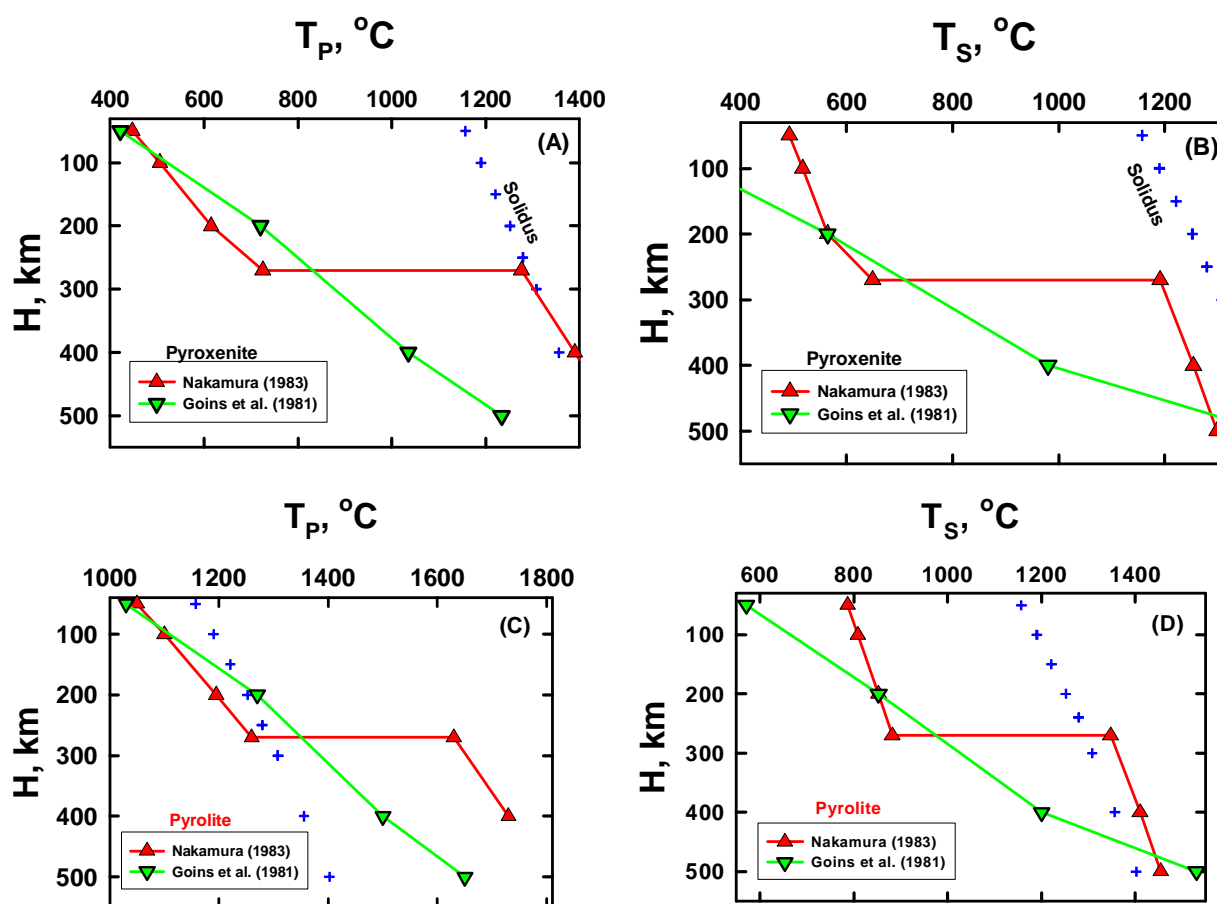


Рис. 2. Распределение температур (T_P , T_S) в верхней мантии Луны, выведенное из ранних сейсмических определений (табл. 1) [Goins et al., 1981; Nakamura, 1983] и геохимических ограничений для пироксенитового и пиролитового составов из табл. 2. Солидус (кресты) – данные Ringwood, Essene (1970) для пироксенитового состава и Hirschmann (2000) для пиролитового состава. а, b – пироксенит, с, d – пиролит.

На глубинах верхней мантии 50-250 км геотермы (селенотермы), рассчитанные из моделей [Lognonné, 2005; Gagnepain-Beuneix et al., 2006] для Ol-Px состава, разумно согласуются между собой, например: $T_P(100 \text{ км}) = 590 \pm 100^\circ\text{C}$, $T_S(100 \text{ км}) = 520 \pm 120^\circ\text{C}$ (рис. 3). С другой стороны, на глубинах 300-500 км селенотермы, рассчитанные из моделей [Lognonné, 2005; Gagnepain-Beuneix et al., 2006] для Ol-Px состава, очень хорошо

согласуются между собой в отношении профиля T_P (панель А на рис. 3), но различаются на $\sim 350^\circ\text{C}$ для профиля T_S (панель Б на рис. 3).

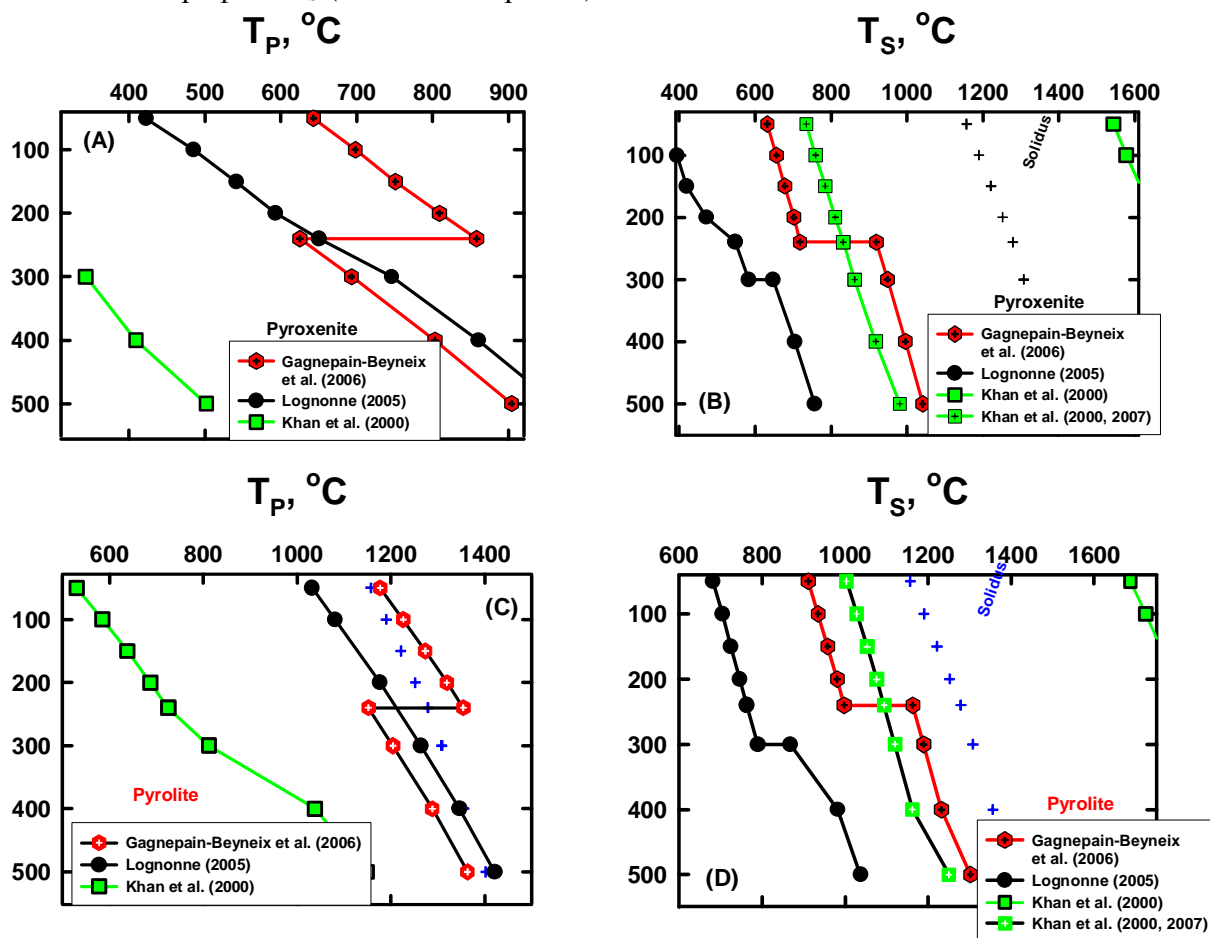


Рис. 3. Распределение температур (T_P , T_S) в верхней мантии Луны, выведенное из сейсмических данных [Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Khan et al., 2000, 2007] и геохимических ограничений для пироксенитового и пиrolитового составов из табл. 1. Из-за очень больших погрешностей в скоростях упругих волн по моделям Хана и др. профили T_P рассчитаны из скоростей V_P (50-500 км) = 8 км/с (Khan et al., 2000), а профили T_S рассчитаны из следующих значений V_S (50-500 км) = 4 км/с (Khan et al., 2000) и V_S (50-500 км) = 4.4 км/с (Khan et al., 2000, 2007). Солидус (кресты) – данные Ringwood, Essene (1970) для пироксенитового состава и Hirschmann (2000) для перидотитового состава. а, b – пироксенит, с, d – пиrolит.

Сейсмическая модель Gagnepain-Beyneix et al. (2006) характеризуется скачками в значениях скоростей (рис. 1), что отражается и на профилях температуры (рис. 3). Для обоих составов на глубинах ~ 240 км профиль T_S имеет излом в сторону высоких температур (панели Б, Г), а профиль T_P имеет излом в сторону низких температур (панели А, В). Последнее не имеет физического смысла и связано с резким возрастанием V_P в данной модели. Модель Lognonné (2005) приводит к разумным распределениям T_P и T_S для пироксенитового состава на глубинах верхней мантии (рис. 3а,б). Обратим специальное внимание на то, что селенотермы T_P , выведенные из одной и той же скоростной модели для пироксенитового и пиrolитового составов, различаются на $500\text{--}600^\circ\text{C}$.

Из обращения сейсмических моделей следует, что для пиrolитового состава уже на глубине 100 км $T_P = 1100\text{--}1250^\circ\text{C}$ [Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006] и $T_S = 920^\circ\text{C}$ [Gagnepain-Beyneix et al., 2006] (панели В, Г на рис. 3), что находится вблизи или превышает температуру солидуса. Следовательно, пиrolитовый состав приводит к нереально высоким температурам верхней мантии Луны. Столь высокие температуры не согласуются ни с высокой добротностью лунных недр и теплофизическими расчетами, ни

с данными электромагнитного зондирования и лабораторных экспериментов по измерению электропроводности. Это означает, что пиролитовая модель не пригодна для описания химического и минерального состава верхней мантии Луны.

6. Выводы

Из проведенного обсуждения результатов расчетов температурного поля верхней мантии по сейсмическим данным можно сделать следующие выводы: (1) верхняя мантия Луны имеет состав, отличный от пиролитового (перидотитового) состава верхней мантии Земли; (2) пироксенитовый состав приводит к разумным температурам верхней мантии Луны: $T(100 \text{ км}) \sim 400\text{-}500^\circ\text{C}$, $T(300 \text{ км}) \sim 600\text{-}750^\circ\text{C}$, $T(500 \text{ км}) \sim 750\text{-}1000^\circ\text{C}$; (3) сейсмические данные достаточно надежны лишь до глубин порядка 300 км; (4) резкие сейсмические границы на глубинах 240-270 км маловероятны.

Публикации по проекту за 2009 г.:

1. *Кусков О.Л., Дорофеева В.А., Кронрод В.А., Макалкин А.Б.* Системы Юпитера и Сатурна: формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников - Монография / М.: Изд-во ЛКИ, 2009. 576 с.
2. *Гуревич В.М., Кусков О.Л., Смирнова Н.Н., Гавричев К.С., Марков А.В.* Термодинамические функции эсколаита // Геохимия.2009, № 12.
3. *Кусков О.Л., Кронрод В.А.* Геохимические ограничения на модели состава и теплового режима Луны по сейсмическим данным // Физика Земли. 2009. №9. С. 25-40.

Доклады на конференциях

Inter. Sci. Symposium The Moon, moons and planets, August, Kazan;
Int. Conf. Geodynamical Phenomena, Suzdal;
Goldschmidt Conf., Davos;
Vernadsky-Brown Microsimposium;
Ежегодный семинар по эксперим. минералогии, петрологии и геохимии (Москва, ГЕОХИ);
Межд. Конф по хим. Термодинамике, Казань;
Сагитовские чтения, ГАИШ, X конф. Физ-хим. Петрофиз. иссл. В Науках о Земле, Борок.

Литература

- Галимов Э.М.* О происхождении вещества Луны // Геохимия. 2004. № 7. С. 691-706.
Кусков О.Л., Кронрод В.А. Модель химической дифференциации Луны//Петрология. 1998. 6. С. 615-633.
Кусков О.Л., Кронрод В.А. Геохимические ограничения на модели состава и теплового режима Луны по сейсмическим данным // Физика Земли. 2009. №9. С. 25-40.
Gagnepain-Beuneix J., Lognonné P., Chenet H., Lombardi D., Spohn T. A seismic model of the lunar mantle and constraints on temperature and mineralogy // Phys. Earth Planet. Inter. 2006. V. 159. P. 140-166.
Goins N.R., Dainty A.M., Toksoz M.N. Lunar seismology: The internal structure of the Moon // J. Geophys. Res. 1981. V. 86. P. 5061-5074.
Hirschmann M.M. Mantle solidus: Experimental constrain and the effects of peridotit composition // Geochemistry Geophysics Geosystem. 2000. V.1. P. 1525-2027, doi. 2000GC000070.

- Karato S.* Importance of anelasticity in the interpretation of seismic tomography // *Geophys. Res. Lett.* 1993. V. 20. P. 1623-1626.
- Khan A., Connolly J.A.D., Maclennan J., Mosegaard K.* Joint inversion of seismic and gravity data for lunar composition and thermal state // *Geophys. J. Int.* 2007. V. 168. P. 243–258.
- Khan A., Mosegaard K., Rasmussen K.L.* A new seismic velocity model for the Moon from a Monte Carlo inversion of the Apollo lunar seismic data // *Geophys. Res. Lett.* 2000. V. 27. P. 1591-1594.
- Kuskov O.L.* Constitution of the Moon: 3. Composition of middle mantle from seismic data // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1995. V. 90. P. 55-74.
- Kuskov O.L.* Constitution of the Moon: 4. Composition of the mantle from seismic data // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1997. V. 102. P. 239-257.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A.* Constitution of the Moon: 5. Constraints on composition, density, temperature, and radius of a core // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1998. V. 107. P. 285- 306.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A., Annersten H.* Inferring upper-mantle temperatures from seismic and geochemical constraints: Implications for Kaapvaal craton // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006. V. 244. P. 133-154.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A., Hood L.L.* Geochemical constraints on the seismic properties of the lunar mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2002. V. 134. P. 175-189.
- Langseth M.G., Keihm S.J., Peters K.* Revised lunar heat flow values // *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 7th.* 1976. pp. 3143-3171
- Latham G., Ewing M., Dorman J., Lammlein D., Press F., Toksoz, N., Sutton G., Duennebier F., Nakamura Y.* Moonquakes and lunar tectonism // *The Moon.* 1972. 4. P. 373-382.
- Lognonné P.* Planetary seismology // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2005. V. 33. P. 571–604.
- Lognonné P., Gagnepain-Beyneix J., Chenet H.* A new seismic model of the Moon: implications for structure, thermal evolution and formation of the Moon//*Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V.211. P.27-44.
- Nakamura Y.* Seismic velocity structure of the lunar mantle//*J. Geophys. Res.* 1983. V. 88. P. 677-686.
- Nakamura Y., Koyama J.* Seismic Q of the lunar upper mantle // *J. Geophys. Res.* 1982. V. 87. P. 4855-4861.
- Ringwood A.E., Essene E.* Petrogenesis of Apollo 11 basalts, internal constitution and origin of the Moon // *Proc. Apollo 11th Lunar Sci. Conf.* 1970. V. 1. P. 769-799.
- Taylor S.R., Taylor G.J., Taylor L.A.* The Moon: A Taylor perspective // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 5904-5918.
- Wieczorek M.A., Jolliff B.L., Khan A.* // *Rev. Mineral. Geochem.* 2006. V. 60. P. 221-364.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ПРОТОПЛАНЕТНОГО ДИСКА СОЛНЦА

Научные руководители: академик Т.М. Энеев, проф. К.В. Брушлинский

Исполнители: В.Т. Жуков, К.В. Брушлинский, М.С. Легкоступов, Л.А. Плинер,
Е.В. Забродина

Институт прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН

Введение

Настоящий отчет выполнен в рамках Подпрограммы №1 Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 15 «Происхождение биосферы и эволюция гео-биологических систем» и является итоговым отчетом за 2009 год.

В работах [1, 2, 3, 4, 5] предложена математическая модель образования планетной системы Солнца. Основные закономерности и свойства этой модели получены на основе исследований как аналитических, так и численных решений задач о протопланетном диске Солнца в двумерной постановке и сопоставления полученных результатов с данными работ других авторов. Аналитические решения построены в рамках приближенной аналитической модели, впервые предложенной в работе [6]. Для получения численных решений использовались методики и программные средства двумерного программного комплекса, разработанного в Институте прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН [7] и функционирующего на многопроцессорном суперкомпьютере.

При численном моделировании эволюции протопланетного диска часто используется плоская модель. Можно показать, что плоская модель протопланетного диска является неустойчивой, и при аккуратном численном моделировании этой задачи плоская форма диска перейдет в торообразную форму. По этой причине в данных исследованиях начальное состояние протопланетного диска берется из аналитического решения задачи протопланетного диска Солнца в приближении Роша [6]. Как показали исследования, при численном моделировании эволюции протопланетного диска Солнца в форме тора возникают значительные трудности в реализации численных алгоритмов в силу геометрических и физических особенностей процесса эволюции. Так при отношении средней толщины диска к его радиусу меньше или порядка 0.1 его локальная толщина уменьшается по направлению к центру. Также возникают большие перепады плотности газопылевой среды диска. Эти и другие особенности строения протопланетного диска накладывают жесткие требования к численным алгоритмам, сеткам и точности вычислений как газодинамических характеристик, так и гравитационного потенциала. В этой связи была продолжена работа по совершенствованию численного алгоритма для решения задачи именно в такой постановке. Результаты этих исследований изложены в разделах 1 и 2.

Раздел 3 настоящего отчета посвящен проблеме гравитационной неустойчивости протопланетного диска. Приведены условия возникновения нарастающих кольцеобразных возмущений в протопланетном диске, максимумы амплитуд которых совпадают с положением соответствующих планет Солнечной системы.

1. К вопросу об особенностях численного моделирования протопланетного диска Солнца

Протопланетный диск имеет форму плоского тора, внутренняя часть которого сужается по направлению к центру [8]. Сильное гравитационное поле Солнца притягивает газопылевую среду протопланетного диска в центр и за счет этого эффекта плотность пылевой среды достигает максимума у внутреннего края диска. Это создает значительные градиенты плотности. Для того чтобы с достаточной точностью проследить динамику всех областей протопланетного диска, всю расчетную область разбиваем на подобласти – ярусы. Такая численная методика на блочно-структурных сетках с выделенными границами блоков была создана, и она позволяет аккуратно описывать динамику отдельных областей движения среды протопланетного диска. Один из первых вариантов расчета по этой численной методике был представлен в отчете [8].

Как известно, газопылевой диск может быть неустойчивым, что определяется собственным гравитационным полем диска. Это обстоятельство диктует необходимость вычисления собственного гравитационного потенциала протопланетного диска с достаточно высокой точностью. Методика расчета гравитационного потенциала представлена в настоящем отчете.

1.1. Расчет граничных условий для решения уравнения Пуассона в задачах с осесимметричными, самогравитирующими газовыми образованиями

Для расчетов динамики самогравитирующих, обладающих осевой симметрией, газовых образований с использованием модифицированной методики НЗТ необходимым элементом становится вычисление гравитационного потенциала $\varphi(x, r, t)$. Расчет выполняется в цилиндрической системе координат (x, r) в безразмерных переменных:

$$\varphi(x, r, t) = \frac{1}{4\pi} \int_{V(t)} \frac{\rho(x_v, r_v, t)}{R} r_v dx_v dr_v d\theta_v, \quad (1.1)$$

где $R = \sqrt{(x - x_v)^2 + (r - r_v \cos \theta_v)^2 + (r_v \sin \theta_v)^2}$, x_v, r_v, θ_v – текущие цилиндрические координаты, по которым ведется интегрирование по объему V .

Внутри газового облака в фиксированный момент времени гравитационный потенциал удовлетворяет уравнению Пуассона:

$$\Delta \varphi(x, r, t) = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = -\rho(x, r, t). \quad (1.2)$$

Дискретизация уравнения (1.2) и метод решения полученных разностных уравнений кратко описаны в [3]. Решение ищется в области Ω с заданными граничными условиями на границе Γ области: либо $\varphi|_{\Gamma} = f(x_{\Gamma}, r_{\Gamma}, t)$, либо $\frac{\partial \varphi}{\partial n}|_{\Gamma} = g(x_{\Gamma}, r_{\Gamma}, t)$, где x_{Γ}, r_{Γ} – точка границы. На разных участках границы может быть задан любой из приведенных типов граничных условий.

В методике НЗТ используется возможность декомпозиции всей расчетной области задачи на отдельные счетные подобласти – ярусы. Это может быть вызвано необходимостью отслеживать динамику отдельных элементов течения (например, выделенной лагранжевой границы) или особенностями построения разностной расчетной сетки на отдельных участках поля течения. При этом границы ярусов могут быть подвижными, т.е. менять свое положение со временем. При расчетах с учетом самогравитации решение уравнения Пуассона выполняется независимо в каждом ярусе со своими граничными условиями. В некоторых случаях граничные условия на границах

яруса известны, например, условие $\left. \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right|_{\Gamma} = 0$ на оси или плоскости симметрии задачи. В

других случаях граничное условие надо получить в процессе расчета временного шага.

Для нахождения гравитационного потенциала в граничных точках яруса используем его точное интегральное представление (1.1), где R - расстояние от точки, создающей потенциал, до точки, в которой потенциал определяем.

Отметим, что каждая точка – ячейка расчетной сетки на плоскости (x, r) – представляет собой кольцо, полученное вращением криволинейного четырехугольника, образующего ячейку, вокруг оси x . Совокупность всех таких «счетных» колец необходимо учитывать при вычислении потенциала в конкретной точке границы. Газодинамические величины неизменны в любом сечении кольца. Объем V и масса M кольца приписываются счетной ячейке.

Разобьем интеграл (1.1) на сумму интегралов для счетных колец. Ячейку сетки определим координатами ее центра (x_c, r_c) , граничную точку определим координатами середины граничного ребра (x_{Γ}, r_{Γ}) . Разобьем каждое кольцо на $2N$ равновеликих участков объемом $V_c/2N$ и массой $M_c/2N$ каждый. Точка (x_c, r_c) при вращении вокруг оси x опишет окружность длины $2\pi r_c$. Разбив ее на сектора раствора $\alpha = 2\pi/2N$, вычислим координаты центров элементарных участков-объемов. Тогда интеграл от счетного кольца массы M_c , создающего потенциал $\varphi(x_{\Gamma}, r_{\Gamma})_{M_c}$ в граничной точке (x_{Γ}, r_{Γ}) , можно аппроксимировать формулой:

$$\begin{aligned} \varphi(x_{\Gamma}, r_{\Gamma})_{M_c} &= \frac{\rho(x_c, r_c)V_c}{4\pi \cdot 2N} \sum_{n=1}^{2N} \left[(x_c - x_{\Gamma})^2 + r_c^2 + r_{\Gamma}^2 - 2r_c r_{\Gamma} \cos((n-1/2)\alpha) \right]^{-0.5} = \\ &= \frac{M_c}{4\pi N} \sum_{n=1}^N \left[(x_c - x_{\Gamma})^2 + r_c^2 + r_{\Gamma}^2 - 2r_c r_{\Gamma} \cos((n-1/2)\alpha) \right]^{-0.5} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Если в расчете участвует только часть симметричного относительно плоскости $x = 0$ самогравитирующего образования, расположенная в правой полуплоскости, учет «отсутствующей» симметричной половины в создании потенциала в точке (x_{Γ}, r_{Γ}) сводится к повторному применению формулы (1.3) с заменой x_c на $(-x_c)$. Просуммировав полученные по формуле (1.3) значения для всех счетных точек (x_c, r_c) задачи, определим полное значение потенциала в точке (x_{Γ}, r_{Γ}) . Подобные процедуры должны быть выполнены для всех точек (x_{Γ}, r_{Γ}) границ, в которых должны быть получены значения граничного потенциала $\varphi(x_{\Gamma}, r_{\Gamma}, t) = f(x_{\Gamma}, r_{\Gamma}, t)$.

1.2. Аprobация метода расчета гравитационного потенциала

Учитывая дальнейшее использование предлагаемого метода численного расчета, газовое образование, на котором проводится проверка метода расчета гравитационного потенциала, должно иметь устойчивое равновесное состояние, характеристики которого могут быть рассчитаны независимым методом. Таким объектом был выбран газовый шар, находящийся в стационарном состоянии под действием собственного гравитационного поля. Вращение шара отсутствует. Необходимым условием программного комплекса используемого для расчетов, является его способность «держат» равновесное состояние газового шара с заданными его параметрами, включая и гравитационное поле.

Для апробации применим предлагаемый алгоритм расчета граничных условий для потенциала к задаче об адиабатическом равновесии газового шара единичного радиуса, находящегося в стационарном состоянии под действием гравитационного поля. Уравнение состояния вещества шара – идеальный газ, $\gamma = 1.43$. Физические параметры газа как функции расстояния до центра шара получаются из решения уравнения Эмдена [9]. Используем их в качестве начальных данных.

1.2.1. Одноярусный метод расчета

В силу осевой симметрии задачи рассмотрим только область плоскости (x, r) , лежащую в первом квадранте (рис. 1.1). Границы расчетной области образованы отрезками осей координат $0.001 \leq x \leq 1$ (Γ_4), $0.001 \leq r \leq 1$ (Γ_1) и дугами окружностей радиуса $R_N = 1$ (Γ_3) и $R_0 = 0.001$ (Γ_2). Последняя выделена вблизи начала координат для удобства построения сетки. Сетку образуют радиусы и дуги окружностей.

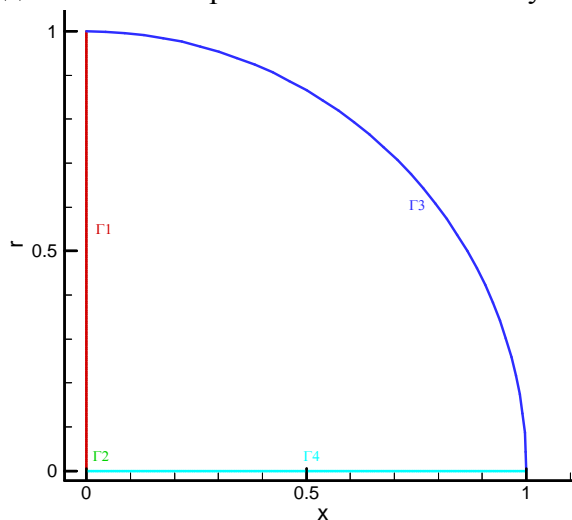


Рис. 1.1. Расчетная область и границы одноярусной задачи.

Прямолинейные границы разбиты на $N = 200$ равных интервалов, а границы-окружности – на 36 равных дуг. Номера границ приведены на рис. 1.1. Граничные условия по газовой динамике: нормальная компонента скорости $W_n = 0$ на границах Γ_1 , Γ_2 , Γ_4 и «жесткое» условие ($W_n = 0$, плотность $\rho = 0$, давление $p = 0$) на границе Γ_3 .

Граничные условия для потенциала в данной постановке задачи задавались в нескольких вариантах:

1). В силу осевой симметрии и симметрии относительно плоскости $x = 0$ естественными граничными условиями для гравитационного потенциала являются

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial n} \right|_{\Gamma_1} = 0, \quad \left. \frac{\partial \phi}{\partial n} \right|_{\Gamma_4} = 0, \quad \left. \frac{\partial \phi}{\partial n} \right|_{\Gamma_2} = 0.$$

На границе Γ_3 из аналитического решения известно значение потенциала $\phi|_{\Gamma_3} = 1$.

2). По границам-дугам Γ_2 , Γ_3 задано граничное условие, рассчитываемое на каждом шаге с использованием формулы (1.3). По границам-осям Γ_1 , Γ_4 – естественное граничное условие симметрии – нулевая производная потенциала по нормали к границе.

3). Граничное условие для потенциала, рассчитанное по формуле (1.3), было задано на всех границах задачи – Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 . Такой случай может возникнуть, например, когда начальное распределение потенциала неизвестно или потенциал по границам меняется со временем.

Расчеты показали, что потенциал с использованием граничных условий (1.3), сосчитанных предлагаемым методом, восстанавливается с достаточной точностью и практически не вносит возмущений в решение.

1.2.2. Многоярусный метод расчета

Как отмечалось ранее, в многоярусной задаче потенциал рассчитывается независимо в каждом ярусе со своими граничными условиями. Чтобы проверить, как это может отразиться на решении задачи, разделим область, представленную на рис. 1.1, на три счетных яруса – рис. 1.2. Границы между ярусами образованы лучом-радиусом, проходящим под углом 45° к осям, и дугой радиуса $R = 0.7003$, проведенной от оси r до пересечения с этим лучом. Остальные границы расположены на осях координат и на дугах радиуса $R_0 = 0.001$ и $R_N = 1$, соответственно. Ярус 1 образуют границы Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 , ярус 2 – границы Γ_9 , Γ_{10} , Γ_{11} , Γ_{12} , ярус 3 – Γ_5 , Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 . Число счетных точек по границам-дугам – 18, по границам-радиусам Γ_1 , Γ_4 – 200, по Γ_9 , Γ_{12} – 140, по Γ_6 , Γ_7 – 60. Точки по границам расставлены равномерно. Расчетную сетку образуют радиусы и дуги окружностей. Таким образом, расчетное поле трехъярусной задачи полностью совпадает с полем предыдущего одноярусного варианта. Граничные условия по газовой динамике на внешних границах задачи остаются прежними: на границах Γ_2 , Γ_4 , Γ_6 , Γ_9 , Γ_{10} –

нормальная компонента скорости $W_n = 0$, на границах Г3, Г5 – условия $W_n = 0$, плотность $\rho = 0$, давление $p = 0$. Границы между ярусами Г1, Г7, Г12, Г8, Г11 – неподвижные эйлеровые, допускающие свободное перетекание газа.

Граничные условия для потенциала в данной постановке задачи также задавались в нескольких вариантах:

1). Граничные условия для гравитационного потенциала на внешних границах такие же, как в первом одноярусном варианте: потенциал $\varphi = 1$ на Г3, Г5, $\frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0$ на Г2, Г4, Г6, Г9, Г10. На границах между ярусами Г1, Г7, Г12 естественным условием из симметрии задачи является условие $\frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0$, а на Г8, Г11 поставлено условие $\frac{\partial \varphi}{\partial n} = 1.935548$, взятое из известного решения одноярусной задачи.

2). По границам Г8, Г11 задано граничное условие – потенциал, рассчитываемый на каждом шаге по формуле

(1.3). В остальном этот вариант не отличается от предыдущего.

3). Потенциал на границах Г1, Г4, Г6, Г7, Г8, Г9, Г11, Г12 рассчитывается на каждом шаге по формуле (1.3).

Расчеты показали, что возмущения в распределении плотности в трехярусном варианте задачи минимальны. Даже в «наихудшем» варианте расчета на стыке ярусов 1, 2 и ярусов 1, 3 расхождения в плотности при фиксированном радиусе не превышают 2%.

Таким образом, показано, что при расчете задач, требующих многоярусного раскрытия, при решении уравнения Пуассона в пределах отдельного яруса можно использовать граничные условия для потенциала, полученные с применением предлагаемого алгоритма.

2. Результаты тестовых расчетов с использованием адаптивного метода численного моделирования

При численном моделировании эволюции протопланетного диска Солнца необходимо показать, что используемый численный метод правильно и достаточно точно описывает динамику изучаемого объекта. Для проверки предлагаемого численного метода были проведены расчеты динамики газового шара в приближении Эмдена, предварительно выведенного из равновесного состояния. Эта задача имеет также и самостоятельный интерес. Так как газовый шар имеет устойчивое равновесное состояние, то при выводе его из равновесного состояния он должен стремиться занять это состояние.

Расчет этой задачи проводился при следующих начальных данных: $M_0 = 10^{30}$ г; $\gamma = 1,43$; $\mu = 2,35$ г/моль; $f = 6,67 \cdot 10^{-8} \cdot \text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{сек}^2)$; $R = 8,31436 \cdot 10^7$ эрг/(моль·град); $K = 1,16 \cdot 10^{13} \frac{\text{см}^{3\gamma-1}}{\text{г} \cdot \text{сек}^2}$ (давление $p = K\rho^\gamma$). Варианты начального распределения плотности газа в шаре (в безразмерных переменных) представлены на рис. 2.1. Кривая 1 (черная) соответствует равновесному состоянию.

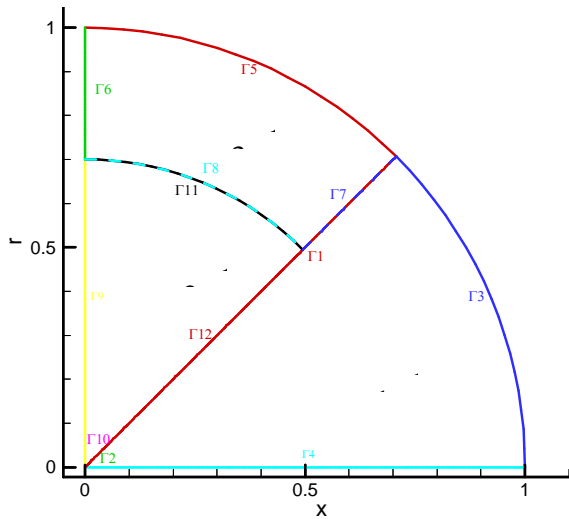


Рис. 1.2. Расчетная область и границы трехярусной задачи.

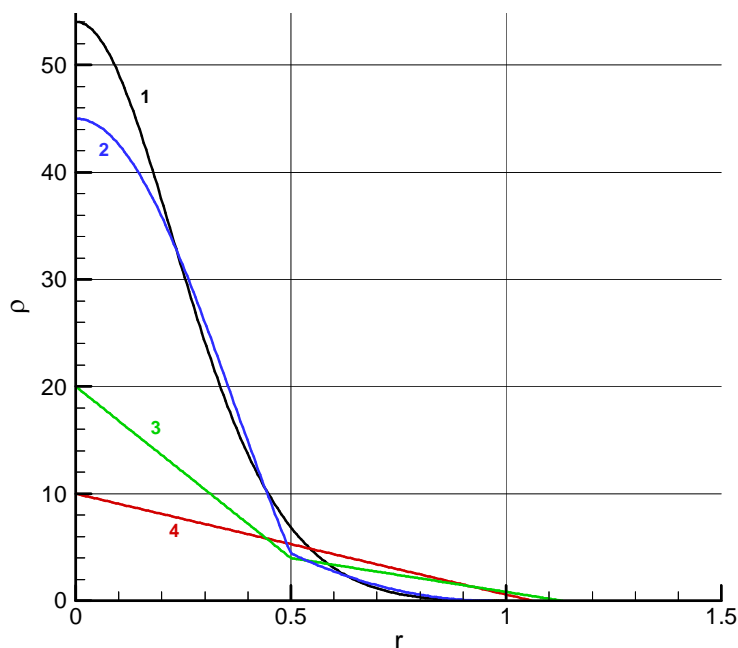


Рис. 2.1.

равновесное состояние. Но в этом случае в распределении его параметров наблюдаются сильные разрывы, что соответствует возникновению ударных волн (смотри рис. 2.4 , $r \approx 0.62$).

Таким образом показано, что предлагаемый метод численного моделирования эволюции газовых образований правильно описывает динамику газового шара, выведенного из состояния равновесия.

Расчеты показали, что при малых отклонениях параметров газового шара от его равновесного состояния (кривая 2, рис. 2.1) шар стремится возвратиться в это состояние равновесия, совершая около него затухающие во времени колебания. На рис. 2.2 показана зависимость плотности газа в его центре от времени. На рис. 2.3 представлено распределение плотности газа от радиуса, соответствующее моменту времени $t = 2.5$ в сравнении с его равновесным распределением.

При достаточно сильных отклонениях параметров газового шара от его равновесного состояния (кривые 3 и 4, рис. 2.1) шар также стремится прийти в его

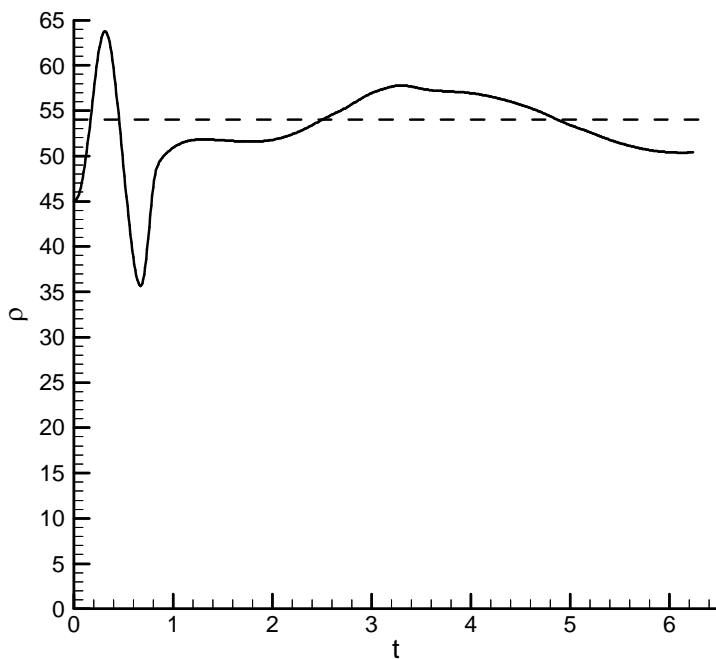


Рис. 2.2.

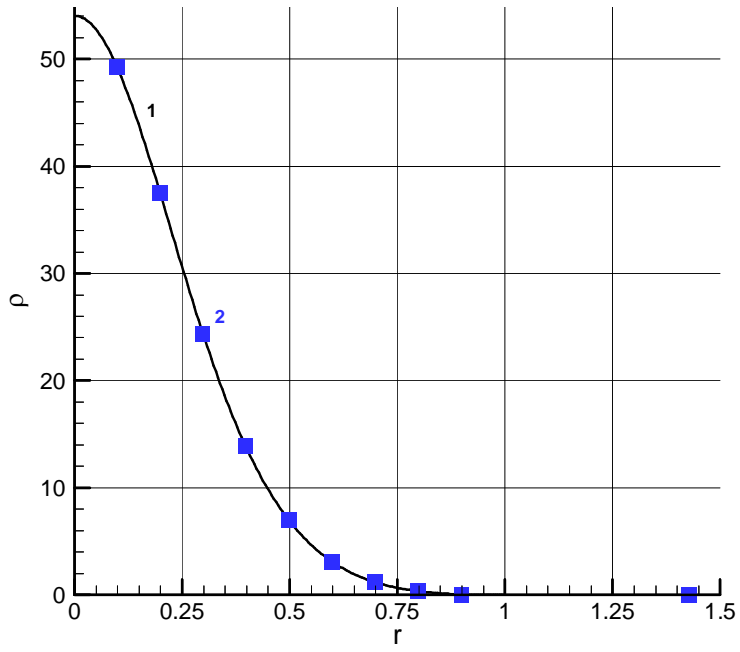


Рис. 2.3.

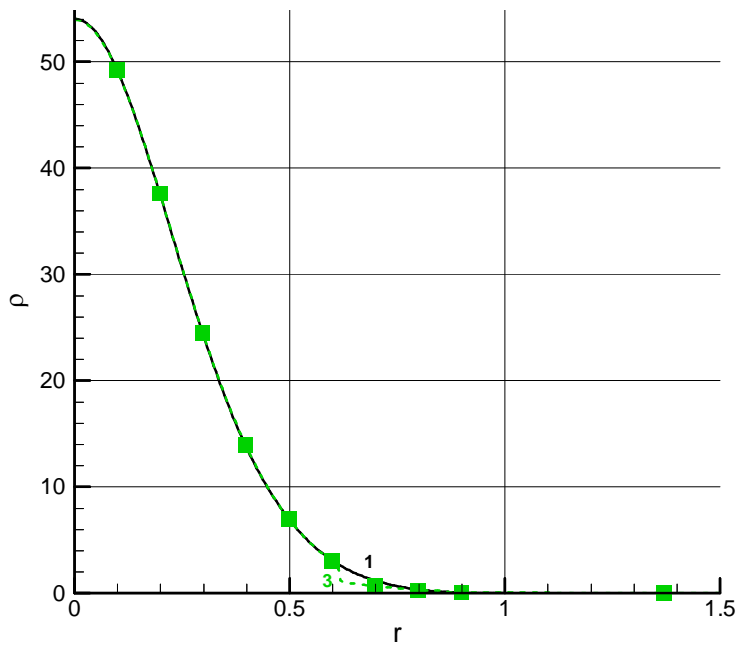


Рис. 2.4.

3. Неустойчивость протопланетного диска Солнца и закон планетных расстояний

Как было показано, газовый шар, находящийся в собственном гравитационном поле в состоянии равновесия, устойчив. Это также непосредственно следует из критерия устойчивости Джинса:

$$\lambda_G^2 = c^2 \frac{\pi}{G\rho_c},$$

где λ_G – критическая длина волны Джинса; ρ_c – плотность газа в центре шара.

В случае газового шара, находящегося в собственном гравитационном поле, оказывается, что $\lambda_G \approx R_0$, где R_0 – радиус шара в равновесном состоянии. Для параметров шара, рассматриваемого в настоящем отчете $\lambda_G \approx R_0 = 2,33 \cdot 10^{12}$ см.

В отличие от газового шара протопланетный диск при определенных параметрах может быть неустойчивым. Пусть условие неустойчивости протопланетного диска выполнено. Тогда расстояния между соседними планетами $\Delta R_n = R_n - R_0 \approx \lambda$, где λ – длина волн возмущений, которые могут образоваться в газопылевой среде протопланетного диска. Как известно, плотность газопылевой среды диска убывает с увеличением радиуса. В работах [2,3] была предложена аналитическая модель протопланетного диска в приближении Роша. В этой модели не учитывается собственное гравитационное поле протопланетного диска. Введем собственное гравитационное поле протопланетного диска, параметры которого получены из аналитической модели, и оценим его устойчивость по критерию Джинса. На рис. 3.1 представлены зависимости локальной критической длины волны Джинса (λ_G) от радиуса в экваториальной плоскости протопланетного диска в сравнении с расстояниями между соседними планетами (ΔR_n), рассчитанными из закона Тициуса-Бодде. Зависимости $\lambda_G(r)$ приведены для трех масс протопланетного диска $M_d \approx 0,096M_s$, $0,25M_s$, $0,667M_s$, где M_s – масса Солнца.

Из этого рисунка видно, что λ_G меньше или приблизительно равно ΔR_n для всех расстояний r , кроме первых трех точек, которые относятся к Меркурию, Венере и Земле, где $\lambda_G > \Delta R_n$. Неравенство $\lambda_G > \Delta R_n$ в районе планет земной группы может быть объяснено несколькими причинами. Одна из них заключается в том, что при оценке λ_G не была учтена толщина диска, которая в области планет земной группы много меньше максимальной толщины диска, находящейся приблизительно в районе Нептуна – Урана. А как известно [11], устойчивость плоского диска уменьшается с его толщиной. Однако, корректное уточнение критерия Джинса с учетом локальной толщины диска является далеко непростой задачей. На другой возможной причине объяснения неравенства $\lambda_G > \Delta R_n$ остановимся позднее. Из полученных результатов следует, что протопланетный диск при параметрах аналитической модели, соответствующих $M_d \approx 0,096M_s$; $M_d \approx 0,25M_s$; $M_d \approx 0,667M_s$, является неустойчивым и параметры неустойчивости таковы, что может возникнуть нарастающая волна кольцеобразных возмущений, максимумы которых будут соответствовать расположению планет солнечной системы. Этот результат не является новым. Возможности образования планетной системы Солнца в процессе развития кольцеобразных неустойчивостей посвящен ряд работ, например, [10, 11]. Основные выводы этих работ находятся в согласии с полученными нами результатами. Поляченко В.Л. и Фридман А.М. [11] также показали, что, если все кольцеобразные неустойчивости будут развиваться из одного состояния плоского протопланетного диска, то закон Тициуса-Бодде может реализоваться только при определенной зависимости поверхностной плотности от радиуса газопылевого диска. Мы не стали проводить более детальный анализ, следуя работе [11], по следующей причине. Состояние протопланетного диска, которое рассматривается, обладает высокой степенью неустойчивости – на радиусе диска укладывается девять–десять длин волн кольцеобразных возмущений плотности. Маловероятно, что аккреционный диск мог

скачком перейти в такое состояние.

Более правдоподобный сценарий заключается в постепенном нарастании неустойчивости, когда на радиусе диска укладывается одна критическая длина волны Джинса, затем две или три волны. В таком случае могут возникнуть кольцеобразные возмущения, которые соответствуют группам планет: земной группе и т.д. Это и есть другая возможная причина объяснения неравенства $\lambda_G > \Delta R_n$, которое следует из рис. 3.1. В результате указанного процесса протопланетный диск как бы разбивается на два - три диска. Увеличение плотности в этих дисках приводит к возникновению кольцеобразных неустойчивостей, максимумы которых и будут соответствовать расположению планет солнечной системы. Такой сценарий к тому же понижает критическую плотность диска, при которой наступает его неустойчивость.

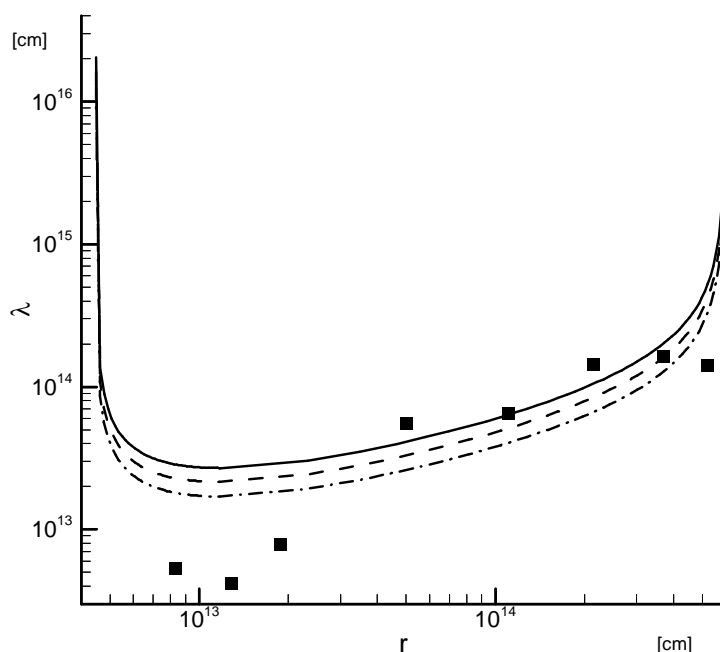


Рис. 3.1. Зависимость λ_G от расстояния в экваториальной плоскости протопланетного диска в сравнении с расстояниями между соседними планетами ($\Delta R_n(r)$): сплошная линия – $M_d \approx 0,096 M_S$; штриховая – $M_d \approx 0,25 M_S$; штрих-пунктирная – $M_d \approx 0,667 M_S$; черные квадраты – $\Delta R_n(r)$.

Заключение

В результате проведенных научно-исследовательских работ разработаны алгоритм, численная схема многоярусного расчета осесимметричных задач самогравитирующих газовых образований и соответственно модифицированы программные средства двумерного программного комплекса, созданного в Институте прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН [7], которые позволяют решать задачи по динамике космических газовых объектов.

С помощью модифицированного программного комплекса проведены численные расчеты динамики газового шара, выведенного из состояния равновесия. Расчеты проводились на многопроцессорной вычислительной системе МВС-1000 Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН. В результате проведенного численного моделирования наблюдалось возникновение ударных волн при некотором предельном отклонении газового шара от его состояния равновесия, которое по данным проведенных расчетов является устойчивым.

В рамках ранее предложенной аналитической модели [2, 3] проведены дальнейшие исследования устойчивости протопланетного диска Солнца. Приведены условия возникновения нарастающих кольцеобразных возмущений в протопланетном диске, максимумы амплитуд которых могут совпадать с положением соответствующих планет Солнечной системы.

При продолжении этих исследований возможно проведение численного моделирования эволюции протопланетного диска Солнца с зарождением кольцевых неустойчивостей и соответственно с началом образования протопланет солнечной системы.

Литература

1. Отчет. Численное моделирование эволюции протопланетного диска Солнца на начальной ее стадии. Программа фундаментальных исследований № 25 РАН «Проблема зарождения биосферы Земли и ее эволюции», подпрограмма № 1, пункт 1.1.2, М., 2005.
2. Отчет. Численное моделирование эволюции протопланетного диска Солнца на начальной ее стадии. Программа фундаментальных исследований №25 РАН «Проблема зарождения биосферы Земли и ее эволюции», подпрограмма № 1, пункт 1.1.2, М., 2006.
3. *А.В. Забродин, Е.А. Забродина, М.С. Легкоступов, К.В. Мануковский, Л.А. Плинер.* Некоторые модели описания протопланетного диска Солнца на начальной стадии его эволюции. Препринт ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, 2006, № 70.
4. Отчет. Влияние начальных условий на характеристики и эволюцию протопланетного диска. Программа фундаментальных исследований № 18 РАН «Проблема зарождения биосферы Земли и ее эволюции», подпрограмма № 1, пункт 1.1.2, М., 2007.
5. *А.В. Забродин, Е.А. Забродина, М.С. Легкоступов, К.В. Мануковский, Л.А. Плинер.* Некоторые модели описания протопланетного диска Солнца на начальной стадии его эволюции. // Проблемы зарождения и эволюции биосферы. (Под ред. Э.М. Галимова). М., «Либроком», 2008, с. 297-316.
6. *Мануковский К.В.* Гидродинамические процессы в тороидальной атмосфере вращающегося коллапсара.: Диссертация к.ф.-м. н. М., 2005.
7. Метод 2D численного расчета газодинамических потоков в подвижных сетках. ИПМ им.М.В.Келдыша РАН. М., 1989.
8. Отчет. Некоторые приближенные модели для численного решения задачи об эволюции протопланетного диска Солнца. Программа фундаментальных исследований №18 РАН «Проблема зарождения биосферы Земли и ее эволюции», подпрограмма № 1, пункт 1.1.2. , М., 2008.
9. *Крат В.А.* Фигуры равновесия небесных тел. ГТТИ. М., 1950.
10. *Ebert R.,* Habilitationsschrift, Un. f. Frankfurt-am-Main, 1964.
11. *Поляченко В.Л., Фридман А.М.* //Астр. ж., 1972, 49, № 1, 157.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАНЕТНОЙ СИСТЕМЫ ЗЕМЛЯ-ЛУНА

Научный руководитель: проф. А.М. Кривцов

Исполнители: А.А. Ле-Захаров, С.А. Ле-Захаров, О.С. Лобода, Г.В. Крохалева,
И.Е. Беринский, В.А. Кузькин

Институт проблем машиноведения СПбНЦ РАН

Введение

Исследуется одна из возможных гипотез формирования планетной системы Земля-Луна. В 1995 году академиком Э.М. Галимовым было выдвинуто предположение о совместном формировании Земли и Луны в результате гравитационного коллапса пылевого облака [1], позднее была разработана модель, подтверждающая реализуемость данного сценария с точки зрения космической механики [2]. Представленные в данном отчете результаты касаются продолжения работы по моделированию процесса гравитационного коллапса и формирования протопланет Земли и Луны. Полная постановка задачи описана в работе [2]. Отметим, однако, что новая гипотеза свободна от ряда трудностей гипотезы мегаимпакта, в частности, она объясняет данные об изотопном составе Земли и Луны.

Полагается, что в начальный момент времени облако уравновешено балансом гравитационных и центробежных сил. Кроме того, помимо гравитационного взаимодействия в системе присутствует газодинамическая компонента. Предполагается, что силы взаимодействия частиц с газовой средой, а также отталкивания, возникающие при интенсивном испарении вещества с поверхности частиц, описываются соответствующими слагаемыми, введенными в закон взаимодействия частиц [2]. Таким образом, возникла необходимость принятия в расчет сил диссипации и отталкивания частиц, возникающих при их сближении. Отметим, что, бесстолкновительная модель, в которой учитывается лишь гравитационное взаимодействие, позволяет определить лишь образование зон повышенной плотности вещества, однако она не может описать образование конденсированных тел, таких как зародыши Земли и Луны.

Предлагаемая модель протопланетного облака представляет собой N взаимодействующих друг с другом частиц. Сила взаимодействия между двумя частицами определяется следующей формулой [2]:

$$f(r, \dot{r}) = \gamma \frac{m^2}{a^2} \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{13} \left(1 - \beta \frac{\dot{r}}{r} \right) - \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

Здесь γ — коэффициент, характеризующий гравитационное взаимодействие, ослабленное газодинамическим отталкиванием, возникающим при испарении частиц; a — диаметр частицы. Слагаемое, пропорциональное r^{-13} , описывает отталкивание, возникающее при столкновениях частиц; показатель степени 13 соответствует экспериментальным данным по сжатию твердых тел [4]. Размерный коэффициент β в формуле (1) характеризует потери энергии при столкновениях. Вместо него удобнее использовать безразмерное соотношение β/β_* . Здесь β_* — то значение коэффициента β ,

при котором колебательное движение в системе из двух частиц, взаимодействующих по закону (1), переходит в неколебательное:

$$\beta_* = 2\sqrt{11}\sqrt{\frac{a^3}{\gamma m}}. \quad (2)$$

В начальный момент времени частицы равномерно распределены внутри эллипсоида вращения. Скорость движения частиц задается путем сложения двух компонент – регулярной компоненты вращения вокруг оси симметрии эллипсоида и хаотической компоненты. Подробное описание задания начальных условий для модели протопланетного облака Земли и Луны можно найти в статьях [2,3].

На рис.1 и 2 приведены некоторые результаты, полученные в ходе работ по моделированию гравитационного коллапса в 2006-2008 годах. Было проведено множество численных экспериментов, собранные статистические данные позволили исследовать влияние некоторых параметров (в частности, распределения скоростей частиц в начальный момент времени) на результат эволюции системы и количество формирующихся тел (рис.1). На рис.2 показан пример возможного формирования зародыша Земли и ее спутника в результате гравитационного коллапса.

среднее число кластеров в зависимости от угловой и хаотической компонент скорости

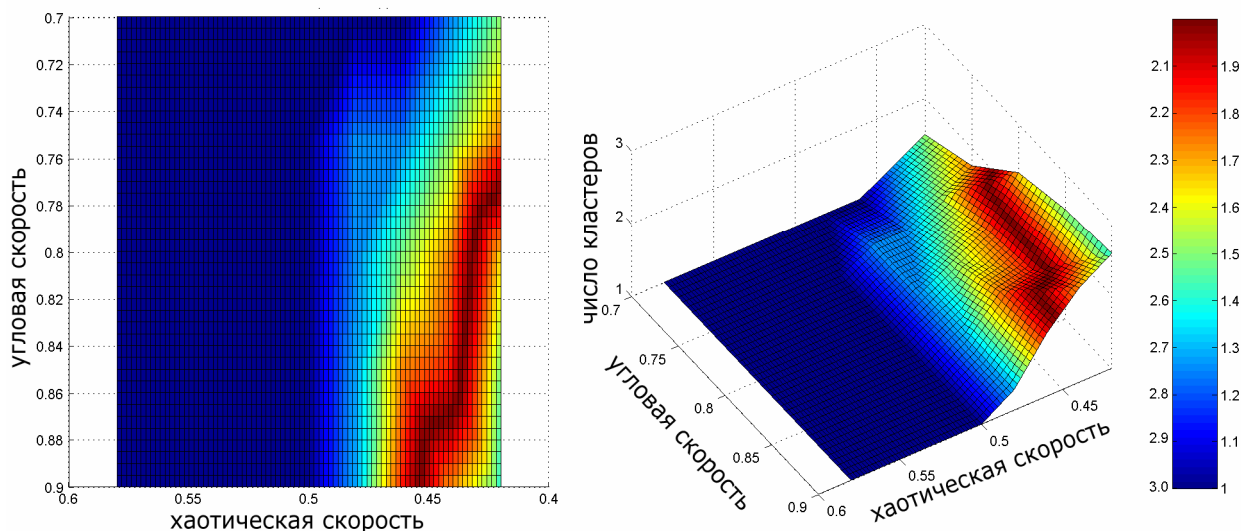


Рис. 1. Влияние начального распределения скоростей на количество формирующихся кластеров – зародышей планет. Статистические данные более 400 трехмерных расчетов с 20 000 частиц. Начальные условия и подробное описание параметров моделирования приведены в [3].

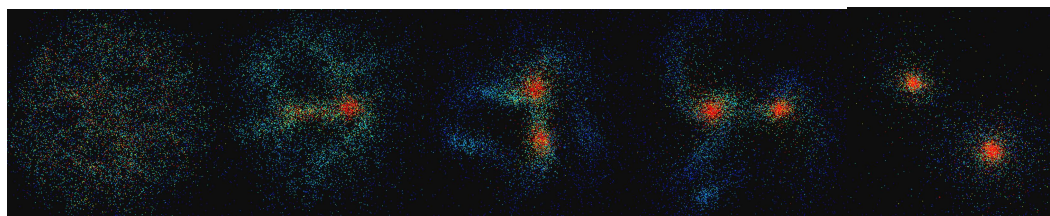


Рис. 2. Пример возможного формирования прото-Земли и ее спутника в результате гравитационного коллапса газопылевого диска. Результаты компьютерного моделирования с 20 000 частиц. Начальные условия и подробное описание параметров моделирования приведены в [3].

Кроме того, было исследовано влияние многих других параметров на процесс, оценена температура формирующихся тел, влияние параметров потенциала взаимодействия на форму кластеров и т.д. Однако, некоторые важные факторы остались не учтенными. Не рассматривалось влияние Солнца. Не было детально изучено влияние масштабного фактора на поведение модели. В течении 2009 года была предпринята попытка устранить эти пробелы, рассмотрев задачу формирования Земли-Луны в гравитационном поле Солнца. Благодаря возможности работать с новым суперкомпьютером МВС-100К и доработке существующего пакета программ удалось добиться повышения производительности. Это позволило проводить расчеты систем с большим числом частиц и рассмотреть влияние масштабного фактора на существующую модель газопылевого диска.

1. Исследование гравитационного влияния Солнца на процесс аккумуляции частиц газопылевого облака

Протопланетное облако помещается в гравитационное поле Солнца. Для учета влияния Солнца необходимо переписать уравнения движения частиц с учетом неинерциальности системы отсчета, связанной с осью симметрии газопылевого облака. После этого формулы для вычисления скоростей и координат частицы на каждом шаге интегрирования методом центральных разностей в неинерциальной системе отсчета, связанной с осью симметрии облака, могут быть записаны так:

$$\begin{aligned} \underline{v}^{i+1} &= \underline{v}^i - \Delta \underline{V}^i + \frac{(F_s^i + F_p^i)}{m} \Delta t, \\ \underline{r}^{i+1} &= \underline{r}^i - \Delta \underline{R}^i + \underline{v}^{i+1} \Delta t + \underline{V}^{i+1} \Delta t, \end{aligned} \quad (3)$$

где r^i , v^i – координаты и скорости частицы на i -м шаге интегрирования, R и V – координата скорость движения облака относительно Солнца, F_s и F_p – силы, действующие на частицу со стороны Солнца и всех других частиц системы, m – масса частицы, Δt – шаг численной схемы по времени.

2. Исследование аккумуляции частиц протопланетного диска, вращающегося вокруг Солнца

Расстояние от Солнца до Земли составляет приблизительно 150 миллионов километров, тогда как расстояние между Землей и Луной около 350 тысяч километров. Таким образом, масштаб системы Земля-Луна на три порядка отличается от масштабов протопланетного околосолнечного диска. Если же рассматривать размеры планет (радиус Земли приблизительно 6300 километров), то разница в масштабах проявляется еще сильнее. В связи с этим, моделирование формирования системы Земля-Луна в рамках эволюции околосолнечного диска с использованием той же модели вызывает ряд вычислительных сложностей.

Однако, изменив значения масштабных параметров, можно в первом приближении исследовать возможность формирования протопланет на различном расстоянии от Солнца, исследовать влияние удаления от Солнца, а также влияние других параметров на процесс и выявить общие тенденции в поведении системы.

Для описания протопланетного диска можно ввести два параметра, характеризующих соотношение размеров и масс. Отношение массы системы к массе солнца, $P_m = \frac{Nm}{M}$, где m – масса частицы, N – число частиц, M – масса солнца.

Отношение объема, занимаемого всеми частицами системы к объему всей системы с

точностью до константы $P_V = \frac{Na^3}{R^3}$, где R – радиус диска, a – радиус частицы. Толщина диска $h = \varepsilon_{hR} R$ считается пропорциональной его радиусу. Константа, опущенная в параметре P_V , будет зависеть от геометрической формы начальной конфигурации. Параметры P_V и P_m инвариантны к изменениям числа частиц, что позволяет построить масштабируемую модель и сохранить подобие при изменении числа частиц. Значения параметров для Солнечной системы можно оценить как $P_m \approx 0.00134$ и $P_V \approx 10^{-12} \div 10^{-15}$. Вместо параметра P_V на практике удобнее использовать параметр $P_R = \sqrt[3]{P_V} = \sqrt[3]{N} a/R$.

В связи с вычислительной сложностью расчетов при использовании значений параметров, согласованных с пропорциями солнечной системы, на данном этапе проводятся лишь предварительные расчеты, в которых меняются значения того или иного параметра и выявляются возникающие при этом изменения в поведении модели (значения параметров приведены в табл.1). Исследуется поведение кольца частиц в поле центрального тела. Сечение кольца представляет собой эллипс. Кольцо задано набором параметров: R - радиус кольца, $h_1 \approx 0.167R$ и $h_2 \approx 0.036R$ – размеры его сечения. Соотношение масс и размеров частиц с массой центрального тела и размерами всей системы заданы параметрами P_m и P_R . Расчеты проводились для системы из 500 частиц. Коэффициент диссипации β задавался относительно критического значения β_* , смысл этого коэффициента описан в статье [2]. Скорость движение частиц задается таким образом, чтобы они двигались по круговой траектории в гравитационном поле центрального тела.

Таблица 1. Параметры предварительных расчетов формирования планет внутри газопылевого кольца в гравитационном поле центрального тела.

#	P_m	P_R	$\frac{\beta}{\beta_*}$
1	0.01	0.144	0.02
2	0.01	0.108	0.02
3	0.0005	0.144	0.02
4	0.01	0.144	0.01

На рис.3 показан расчет для двух систем с отличающимся в два раза коэффициентом диссипации β (модели 1 и 3 в табл.1). Характер эволюции систем на рис.3а и 3б идентичен (количество сформировавшихся тел в данном случае является случайным фактором, для исследования этого параметра необходимо проводить статистические расчеты), но время формирования кластеров отличается в несколько раз.

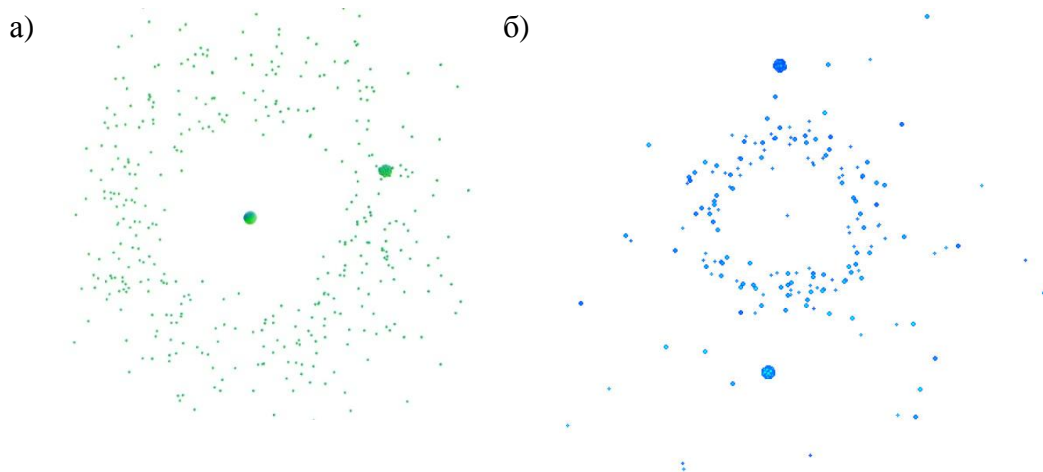


Рис. 3. Исследование влияния коэффициента диссипации на эволюцию системы. Модель 1 (слева) имеет больший коэффициент диссипации, чем модель 5, что ускоряет процесс образования кластеров.

На рис.4 показано влияние параметров P_m и P_R на характер формирования кластеров. Значения параметров для рис. 3а, 3б и 3в можно найти в таблице 1 под номерам 1, 2 и 3 соответственно. Модель на рис. 3а имеет большее значение параметра P_R , а стало быть, меньшую плотность вещества, чем модель на рис. 3б. Таким образом, можно наблюдать, что увеличение плотности вещества приводит к большей гравитационной неустойчивости и быстрому формированию кластеров. Модели на рис. 3а и 3в имеют различное соотношение масс P_m . Видно, что уменьшение суммарной массы частиц кольца по отношению к массе центрального тела, наоборот, замедляет процесс формирования кластеров. Причем на каком-то этапе процесс формирования тел становится невозможен.

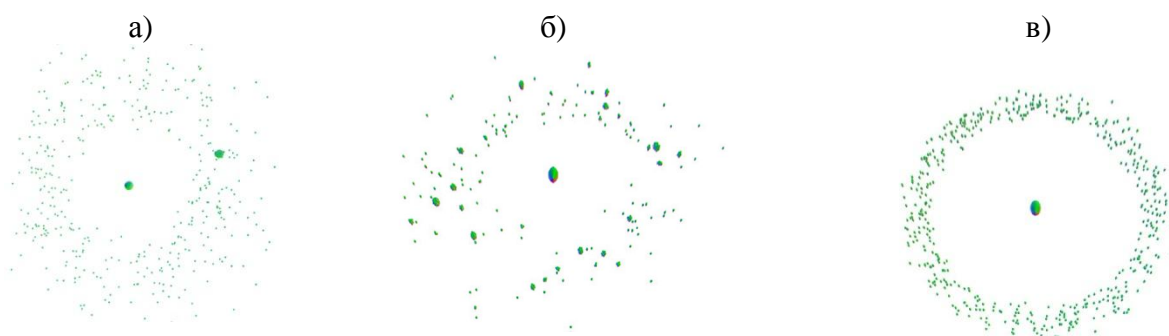


Рис. 4. Исследование влияния соотношения размеров частиц кольца и их суммарной массы к размерам и массе всей системы. Модель 1 (слева) имеет большее значение параметра P_R , чем модель 2 (посередине) и большее соотношение масс P_m , чем модель 3 (справа).

3. Исследование влияния масштабного фактора.

Повышение быстродействия программ моделирования позволило проводить серии расчетов для систем до миллиона частиц и единичные расчеты для систем с несколькими миллионами частиц. Все это дает возможность более детально изучить влияние масштабного фактора и оценить адекватность физической модели при увеличении числа частиц.

На рис.5 показаны 2 расчета для системы с 1 млн. частиц. Все параметры, за исключением начального распределения скоростей, взяты из статьи [3]. Значения

параметров скоростей ω_0 и v_{rand} взяты достаточно большими (что соответствует области образования одного кластера в 100% случаев на графике на рис.1). Несмотря на это, процесс заканчивается формированием множества тел, которые в дальнейшем начинают объединяться между собой. Видно, что процесс протекает иначе, чем в том случае, когда число частиц в системе имеет порядок 10^4 . На рис.2 видно, что при малом числе частиц зародыши планет формируются без промежуточной стадии агрегации частиц в небольшие кластеры и последующего столкновения этих кластеров, как это показано на рис.5.

Исходя из сравнения рис.2 и 3 можно сделать следующие выводы. Во-первых, область параметров, при которой конечной стадией эволюции системы является формирование двух тел, может смещаться при изменении масштаба системы. Во-вторых, способ формирования тел несколько меняется и появляется промежуточная стадия агрегации частиц в небольшие группы. Для более точных выводов в настоящее время недостаточно статистических данных о поведении систем с большим числом частиц.

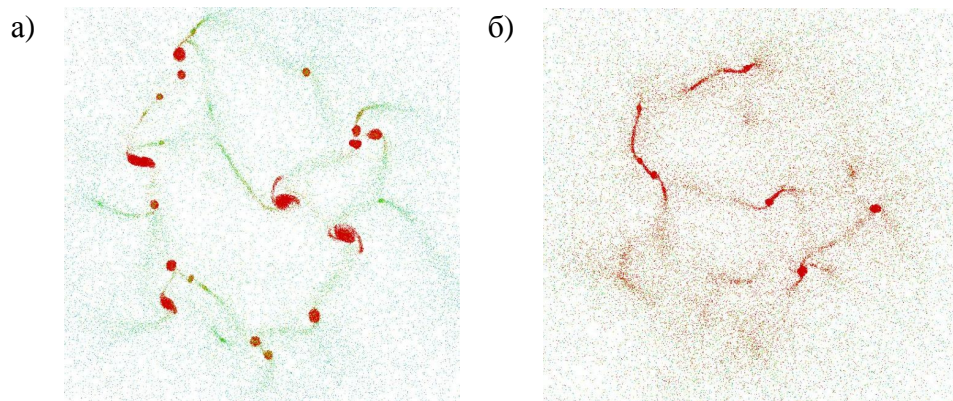


Рис. 5. Исследование влияния масштабного фактора на процесс эволюции системы. Расчеты с 1 млн. частиц. Значения параметров для рисунка 3а $\omega_0 = 0.9\omega_s$, $v_{rand} = 0.55v_s$. Значения параметров для рисунка 3б $\omega_0 = 0.9\omega_s$, $v_{rand} = 0.7v_s$. Значение всех остальных параметров, начальная форма облака и другие начальные условия, а также параметры потенциала взаимодействия соответствуют графикам на рис.1 и взяты из статьи [3]

4. Повышение быстродействия компьютерных программ за счет доработки алгоритмов и использования новейшего российского суперкомпьютера МВС-100К Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Использование более мощных аппаратных ресурсов в совокупности с доработкой алгоритмов расчета позволило почти в 5 раз увеличить скорость расчетов.

Для эффективного использования большого числа процессоров потребовалась доработка алгоритмов вычислений. В большей степени изменения коснулись схемы распределения процессорной нагрузки. Это связано с тем, что при моделировании гравитационного коллапса на каком-то этапе расчетов формируются кластеры – устойчивые скопления частиц. Процесс формирования этих кластеров собственно и является объектом исследования. В этих кластерах концентрируется до 95% массы всей системы.

Таким образом, распределение процессорной нагрузки путем разделения расчетной области на равные доли оказывается эффективным лишь на начальной стадии моделирования. В кластеризованной системе основные затраты вычислительных ресурсов приходится на расчет взаимодействий частиц внутри и вблизи скоплений частиц. Поэтому процессор, которому выделяется сектор расчетной области с кластером, всегда будет

загружен значительно больше остальных, что приведет к потере эффективности расчетов и простою процессоров.

Предположим, мы проводим расчеты системы, насчитывающей N частиц. Идеальным будет такое распределение, при котором каждый процессор будет проводить вычисления для N/P частиц, где P – число процессоров. При этом желательно, чтобы все частицы одного процессора были локализованы в одной части расчетной области. Это связано с тем, что при расчете сил требуется наличие более подробной информации о соседних областях пространства. Если процессор будет обсчитывать частицы, распределенные по всей расчетной области, то ему потребуется детальная информация практически обо всей системе, что приведет к большому объему пересылаемых данных, затрате памяти и, в результате, к понижению эффективности расчетов.

Иерархический метод распределения, по аналогии с алгоритмом расчета сил, позволяет в некоторой степени решить как проблему равномерного распределения, так и проблему локализации частиц одного процессора. Суть метода заключается в следующем. Вся расчетная область рекурсивно делится на равные части. Если в какой-то из частей число частиц оказалось ниже некоторой константы (например, $0.5N/P$), то деление прекращается, и эта область приписывается к какому-то из наименее загруженных процессоров. Если число частиц в данной области больше, то она снова делится на равные части и процесс продолжается рекурсивно для каждой из ее частей. В конце концов, процесс деления закончится тем, что каждая из полученных областей будет содержать число частиц, не превосходящее выбранной константы.

При исследовании динамических процессов, таких как гравитационный коллапс, структура моделируемой системы довольно быстро меняется со временем. В связи с этим возникает необходимость периодического перераспределения процессорной нагрузки. Таким образом, иерархический алгоритм распределения в совокупности с постоянным перераспределением обеспечивает эффективность распараллеливания, что дает возможность работать с большим числом процессоров.

Также для эффективного использования возросших вычислительных ресурсов были сделаны некоторые другие изменения. Работа с большим числом частиц и большим количеством процессоров требует обработки большего количества информации. Для этого потребовалось оптимизировать использование оперативной памяти и дискового пространства. Кроме того, программный код был структурирован для удобства его использования и модификации. Это позволило повысить стабильность работы программы.

В таблице 2 приведены данные по производительности обновленного пакета программ «nbody-4», при работе с суперкомпьютером МВС-100К межведомственного суперкомпьютерного центра. Сравнение с предыдущей версией пакета показывает, что в совокупности с использованием новых аппаратных ресурсов, производительность увеличилась в 5 раз для равномерно распределенной конфигурации частиц и почти в 6 раз при расчете кластеризованной системы.

Таблица 2. Производительность обновленной версии пакета программ расчета столкновительной динамики гравитирующих частиц «nbody-4» при использовании на суперкомпьютере МВС-100К в сравнении с предыдущей версией «nbody-3» на МВС-15000. N – число частиц, t_s – время, затрачиваемое на один шаг интегрирования, P – число процессоров, K_p – эффективность распараллеливания, $t_p = t_s P / N$ – отношение суммарного процессорного времени на шаг к числу частиц в системе, $N_p = N / P$ – число частиц, приходящихся на один процессор.

Автор/проект	Пар. метода ВН	N	t_s , с	P	K_p	N_p	t_p , мс	Компьютер
NBody-3 (2007 год)	$\theta = 0.75$	1M	10	16	76%	62.5K	0.1600	МВС-15000
NBody-3 (2007 год)	$\theta = 0.75$	1M	8	32	47%	31.3K	0.2560	МВС-15000
NBody-3 (2007 год)	$\theta = 0.75$	1M	6.8	64	28%	15.6K	0.4352	МВС-15000
NBody-3 (2007 год)	$\theta = 0.75, Cluster.$	1M	75	16	71%	62.5K	1.2000	МВС-15000
NBody-3 (2007 год)	$\theta = 0.75, Cluster.$	1M	55	32	49%	31.3K	1.7600	МВС-15000
NBody-3 (2007 год)	$\theta = 0.75, Cluster.$	1M	40	64	33%	15.6K	2.5600	МВС-15000
Nbody-4 (2009 год)	$\theta = 0.75$	1M	70	1	100%	1000K	0.07	МВС-100К
Nbody-4 (2009 год)	$\theta = 0.75$	1M	8.9	8	98%	125K	0.071	МВС-100К
Nbody-4 (2009 год)	$\theta = 0.75$	1M	4.63	16	94%	62.5K	0.074	МВС-100К
Nbody-4 (2009 год)	$\theta = 0.75$	1M	2.5	32	87%	31.3K	0.08	МВС-100К
Nbody-4 (2009 год)	$\theta = 0.75$	1M	1.37	64	80%	15.6K	0.088	МВС-100К
Nbody-4 (2009 год)	$\theta = 0.75$	1M	0.98	128	56%	7.8K	0.125	МВС-100К
Nbody-4 (2009 год)	$\theta = 0.75$	10M	13.4	128		78K	0.17	МВС-100К
Nbody-4 (2009 год)	$\theta = 0.75$	10M	6,7	256		39K	0.17	МВС-100К
Nbody-4 (2009 год)	$\theta = 0.75, Cluster.$	1M	6,9	64		15.6K	0.44	МВС-100К

Литература

1. Галимов Э.М. «Проблема происхождения» Луны. В кн.: «Основные направления геохимии», (под ред. Э.М. Галимова), М. Наука, 1995, С.8-45.
2. Галимов Э.М., Кривцов А.М., Забродин А.В., Легкоступов М.С., Энеев Т.М. «Динамическая модель образования системы Земля-Луна», Геохимия, 11, 2005.
3. А.А. Ле-Захаров, А.М. Кривцов. «Разработка алгоритмов расчета столкновительной динамики гравитирующих частиц для моделирования образования системы Земля-Луна в результате гравитационного коллапса пылевого облака». Сборник статей «Проблемы зарождения и эволюции биосферы», под ред. Академика Э.М.Галимова, РАН, 2008
4. Глушак Б.Л., Куропатенко В.Ф., Новиков С.А. Исследование прочности материалов при динамических нагрузках. Новосибирск: Наука, 1992, 296с.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗЕМЛИ И ПЛАНЕТ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ И ИХ РАННЯЯ ЭВОЛЮЦИЯ

Научный руководитель: академик В.В. Адушкин

Исполнители: А.В. Витязев, Г.В. Печерникова, Б.А. Иванов, В.Н. Сергеев, М.П. Лазарев,
В.В. Светцов, В.М. Шувалов, Ю.Н. Киселев, Ю.В. Поклад, И.Б. Монастырский

Институт динамики геосфер РАН

В 2009 году коллектив ИДГ РАН продолжил работу по указанному проекту в соответствии с ранее представленным планом исследований. Прежде чем перейти к краткому перечислению конкретных результатов представляется полезным процитировать три основных результата, полученных за последние десятилетия в области проблемы образования Земли и Солнечной системы. Они были представлены в приглашенном обзорном докладе Aurelien Crida на специальной сессии JENAM (Joint European National Astronomy Meeting) весной 2008 г. и опубликованы в 2009 г. Приводим их в авторском изложении.

Crida, A. Solar System formation (2009), September 8-12, VIENNA, AUSTRIA

Abstract. In this review, three major changes in our understanding of the early history of the Solar System are presented. 1) Early differentiation: A few recent results support the idea that protoplanet formation and differentiation occurred partly simultaneously than CAI formation. First, some iron meteorites, eucrites, and angrites older than the chondrules or even than the CAI have been found. Second, iron meteorites could be debris of early disrupted differentiated planetesimals, scattered from the terrestrial planet region to the Main Belt. Finally, chondrules contain fragments of planetesimal material. 2) Earth and Moon: An equilibration mechanism explains the identical Oxygen isotopic composition of the Earth and the Moon. In addition, it has been shown that the Earth and the Moon mantles have the same 182^{W} anomaly, in contrast to what was believed before. Consequently, the Moon forming impact should have occurred after the extinction of the 182Hf radioactivity, about 60 Myr after Solar System formation. This new datation is in agreement with new N-body numerical simulations of the last phase of terrestrial planets formation, in which giant impacts occur during about 100 Myr. 3) Giant planets and Nice model: The migration of the giant planets in the protoplanetary disc can be prevented if the planets are in resonance, close to each other. In the "Nice model", the 4 outer planets of the Solar System were in a compact configuration after the dissipation of gaseous disc. A few hundred million years later, a global instability drives the planets on their present orbits, producing the Late Heavy Bombardment. In this frame, a lot of characteristics of our Solar System can be explained. Comment: Invited review talk on Solar System formation, at the JENAM 2008 conference. Proceeding to appear in "Reviews in Modern Astronomy, 21".

Наш краткий комментарий

По первому пункту следует сказать следующее: вывод о раннем начале плавления и дифференциации в родительских телах, образующих планеты, и в самих растущих

планетах был сделан А.В. Витязевым в начале 80-х гг. (его докторская диссертация и книга [Витязев и др.1990]).

По второму пункту см. статью Г.В. Печерниковой [Печерникова, 2005] и более поздние статьи А.В. Витязева и Г.В. Печерниковой в приводимой ниже литературе.

По третьему пункту – только что нами отправлена статья в Сборник трудов конференции АКО-2009 (Санкт-Петербург, 2009), указывающая на некоторые трудности “Nice model” и предлагающая другое решение проблемы “Late Heavy Bombardment”, лежащее в русле “main stream” сценария образования Солнечной системы, где мы давно являемся лидерами.

Итак, не имея рекламаций по нашим прежним работам, идем дальше и используем ранние результаты для получения новых оценок, которые представляются нам существенными для продвижения в обсуждаемой фундаментальной проблеме.

1. С учетом астрофизических данных продолжено рассмотрение модели формирования Солнечной системы в тесном (на порядок превышавшем современное) звездном окружении. Основной вывод: так называемая «поздняя бомбардировка» (Late Bombardment) 3.8-4 млрд лет назад могла быть следствием резкого выхода молодой Солнечной системы из распадающегося звездного скопления. В “Nice model”, где предполагается интенсивная миграция планет-гигантов в ходе 0.5 млрд лет после их образования в компактной зоне от 5 а.е. до 20 а.е., имеется серьезная трудность, связанная с необходимостью объяснения наблюдаемого достаточно регулярного распределения по составу астероидов главного пояса.

2. Проведены численные расчеты по формированию земной атмосферы на заключительной стадии роста планеты. Основной вывод: накопление атмосферных газов вследствие дегазации при ударах падающих тел (углистых хондритов и ледяных ядер), содержащих летучие, в основном происходит на самых поздних стадиях роста Земли, когда уже фактически нет крупных (100 км и более) тел, срывающих растущую атмосферу.

3. Проведены оценки объемов расплавов, образовывавшихся в результате падения тел как на стадии роста Земли, так и после тяжелой бомбардировки.

Как было сказано выше, шкала роста Земли до ее современной массы $6 \cdot 10^{27}$ г остается прежней – порядка 100 млн лет с поправкой на более быстрый рост в первые десятки млн лет [Печерникова, 2005].

Оценка суммарной массы тел, выпавших на Землю в последующие 4.4 млрд лет, порядка $10(E_{21-22})$ г также остается в силе. Спектр масс тел, выпадавших на Землю в ходе ее роста и последующей эволюции, $n(m) \sim m^{-1.6}$ (полученный нами и зарубежными исследователями) также пока не вызывает сомнения. В понимании состава падавших тел имеются некоторые изменения. По-видимому, основной состав тел, сформировавших систему Земля-Луна, был близок к веществу энстатитовых хондритов. Этот вывод помогает понять обогащенность Земли железом по сравнению с обыкновенными хондритами.

Опираясь на знание темпа роста Земли, спектра масс и скоростей падающих тел и полученные в последние десятилетия у нас и на Западе аналитические формулы и оценки доли расплава при падении тел данного размера с тем или иным составом ударника и мишени и известной средней скоростью столкновения космических тел с планетой в зависимости от ее массы (времени роста), можно оценить суммарную долю расплавов, которые образовывались в ходе формирования и дальнейшей эволюции Земли. Мы опускаем сводку формул, необходимых для оценок (они будут приведены в подготовленной для ДАНа статье А. Витязева). Приведем лишь окончательные результаты.

Первые ударные расплавы при падении тел на растущую Землю возникают при достижении планетой размера и массы чуть меньше массы современного Марса. В это время в зоне растущих планет земной группы имеются и порядка двух десятков тел

близких к лунным размерам, а относительные скорости остальных менее крупных, но многочисленных тел достигают скоростей порядка 5 км/с [Витязев и др., 1990]. С ростом массы Земли и раскачкой Юпитером тел пояса астероидов скорости падения тел на Землю вырастают до 15 км/с (средняя скорость тел, падающих на современную Землю). На заключительных стадиях можно использовать простую формулу (см., например [Collins et al, 2005]):

$$V_m = 0.25 \frac{v_i^2}{\varepsilon_m} V_i = 8.9 \times 10^{-12} E \sin \theta,$$

где V_m – объем расплава, V_i – объем импактора и ε_m – удельная теплоемкость по Рэнкин-Гюгонию образования ликвидуса при 1 кбар, E – кинетическая энергия ($mv^2/2$, в J), θ – угол падения.

Уже из этой формулы видно, что при достижении планетой 4/5 её современной массы имеем почти 7-8 кратное переплавление последующей 1/5 массы верхней оболочки.

Можно сказать, что в среднем 4/5 массы Земли в ходе ее роста (100 млн лет) прошло через 4-5 кратное плавление материала.

В последующие полмиллиарда лет поток падающих тел уменьшился в сотни тысяч раз. После краткого периода тяжелой бомбардировки, начиная с 4 млрд лет тому назад до современного периода наши оценки показывают, что суммарная масса выпавших на Землю тел составляла $10^{21} - 10^{22}$ г. Использование вышеприведенной формулы сразу дает суммарный объем расплавов порядка 2-3 млн км³. Заметим, что общий объем (эндогенный фактор!!!) сибирских траппов 2 млн км³, а индийских траппов Декана 0.55 млн км³. Базальтовые провинции Гренландии, Тасмании и Австралии в сумме оцениваются в 0.3 млн. км³. Итак, суммарный объем расплавов, вызванных экзогенным фактором (падение космических тел) после тяжелой бомбардировки, сравним с суммарным объемом гигантских выплавов на континентах за фанерозой. Иными словами, суммарный объем расплавов, вызванных падением космических тел в поздней истории Земли, много меньше таковых, вызванных извержениями вулканов, трапповыми излияниями, не говоря уж о объемах застывающих магм в рифтовых зонах.

Литература

1. *Crida A.* Solar System formation // Proceeding to appear in “Reviews in Modern Astronomy, 21”. <http://adsabs.harvard.edu/abs/2009arXiv0903.3008C>.
2. *Витязев А.В., Печерникова Г.В., Сафронов В.С.* Планеты земной группы: Происхождение и ранняя эволюция. М.: Наука, 1990. 296 с.
3. *Витязев А.В., Печерникова Г.В.* Ранняя дифференциация Земли и проблема лунного состава // Физика Земли. 1996. N 6, С. 3-16.
4. *Pechernikova G.V., Vityazev A.V.* Statistical model of Earth–Moon coaccretion and macroimpacts // XXVII Lunar and Planet. Sci. Conf., 1996. P. 1213-1214.
5. *Pechernikova G.V., Vityazev A.V.* Formation and composition of prelunar swarm in Earth–Moon coaccretion model // Abst. Internat. Conf. "Planetary Systems – the long view", Blois, 1997. P. 56.
6. *Печерникова Г.В.* Время роста Земли // ДАН, 2005, Т. 401, № 3, С. 391-394.
7. *Pechernikova G.V., Vityazev A.V.* Origin of the small Solar System bodies // Сборник статей “Asteroid-Comet Hazard – 2009 (ACH-2009), St. Petersburg. (В печати).
8. *Collins G.S., Melosh H.J., Marcus R.A.* Earth Impact Effects Program: A Web-based computer program for calculating the regional environmental consequences of a meteoroid impact on Earth // Meteoritics & Planetary Science 40, Nr 6, 817-840 (2005).

Статьи за год

1. *Pechernikova G.V., Vityazev A.V.* Origin of the small Solar System bodies // Сборник статей “Asteroid-Comet Hazard – 2009 (ACH-2009), St. Petersburg. (В печати).
2. *Витязев А.В., Печерникова Г.В.* Ранняя Земля в тесном окружении молодых звезд // Сборник статей по рабочему совещанию «Проблемы происхождения жизни», 22-23 сентября 2008, Палеонтологический институт РАН.

Выступления

1. *Витязев А.В., Печерникова Г.В.* Происхождение астероидов и комет Солнечной системы // ОЗА 2009 (Казань, 24-28 авг) // ASTROKAZAN – 2009, Reports. P. 96-97.
2. *Vityazev A.V., Pechernikova G.V.* Origin of the small Solar System bodies (invited paper) //Book of Abstracts of Intern. Conf. “Asteroid-Comet Hazard – 2009 (ACH-2009), St. Petersburg. P. 10-13.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СИЛИКАТ – МЕТАЛЛ ПРИ ЧАСТИЧНОМ ПЛАВЛЕНИИ И ТЕРМОВОССТАНОВЛЕНИИ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ

Научный руководитель: д.г.-м.н. А.А. Арискин

Исполнители: А.А. Арискин, Г.С. Бармина, К.А. Бычков, М.А. Иванова, Г.С. Николаев, О.И. Яковлев

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

В 2009 г. решены следующие задачи:

(1) В результате модификации алгоритма моделирования равновесия силикат – металл в программе МЕТЕОМОД удалось преодолеть проблему нестабильности вычислений по термовосстановлению металла в процессах импульсного нагрева протохондритового материала. Тестовые расчеты с использованием подправленной модели демонстрируют теперь воспроизводимость и монотонность вариаций температурно-композиционных характеристик хондритовых расплавов, эволюционирующих в режиме “сброса” металлической фазы выше температуры ликвидуса.

(2) Проведена компиляция экспериментальных данных (343 опыта) о распределении Ni между оливином и жидкостью мафит – ультрамафитового состава. Составлена выборка наиболее надежных экспериментов, обработка результатов которых позволила сконструировать новый Ni-термометр для равновесий Ol – расплав. Эти уравнения были адаптированы в программу МЕТЕОМОД. Новая версия этой модели позволяет исследовать влияние субликвидусной сепарации Fe-Ni металла на содержание Ni в оливине и кристаллизации оливина на условия стабильности металла. Масштабы этих эффектов демонстрируют расчеты по равновесному плавлению хондрита типа LL.

(3) Впервые в программу МЕТЕОМОД добавлены уравнения растворимости сульфидной серы (*Ariskin et al.*, 2008; *Бычков и др.*, 2009; *Bychkov et al.*, 2009), что позволяет проследивать изменения SCSS (*Sulfur Content at Sulfide Saturation*) по мере кристаллизации металл – силикатных котектик. Это является важным шагом на пути построения принципиально новой “сульфидной” версии программы МЕТЕОМОД.

1. Решение задачи устойчивости расчетов по термическому восстановлению металла в хондритовых системах

Разработка в 2007-2008 гг. специальной версии ЭВМ-модели МЕТЕОМОД, предназначенной для моделирования “надликвидусного” термовосстановления хондритовых расплавов (*Yakovlev et al.*, 2008), и демонстрация геохимических эффектов сепарации Fe-Ni металла в процессах импульсного нагрева модельных конденсатов “солнечного состава” (*Арискин и др.*, 2008) оставили нерешенным один технический вопрос, связанный с проявлениями нестабильности результатов вычислений. Это выражалось в скачкообразных изменениях расчетных температур (иногда до 100-150°C) и неустойчивости результатов вычислений для одних и тех же начальных условий. Главной причиной подобных вариаций являются высокие коэффициенты распределения Ni в

системе металл – силикат (10^4 - 10^5), что требует не просто дробления “шага расчетов” по степени выделения металлической фазы, но разработки особых итерационных процедур, гарантирующих устойчивое решение с заданной точностью по составу металла в зависимости от валовой пропорции силикат – металл и содержания Ni в модельной системе. Такой алгоритм был разработан в отчетном году и отлажен на составе солнечного конденсата III (1200°C), который использовался в нашей завершающей публикации по результатам выполнения Программы 18 в 2006-2008 гг. (Арискин и др., 2008; см. табл. 6 и рис. 10). Сопоставление результатов расчетов при помощи предыдущей и обновленной версии программы МЕТЕОМОД приведено на рис. 1.

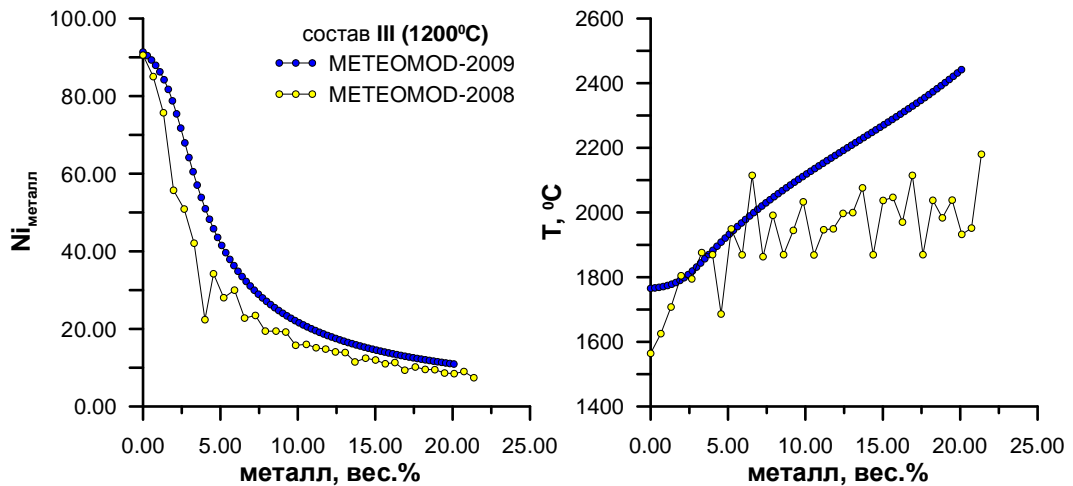


Рис. 1. Сравнение результатов моделирования термического восстановления Fe-Ni металла из расплавов модельного конденсата “солнечного состава” при использовании предыдущей (2008 г.) и обновленной (2009 г.) версий модели МЕТЕОМОД

Исходный состав представлен модельным конденсатом из газа “солнечного состава” (состав III при 1200K - см. табл. 6 в работе Арискин и др. (2008)). Расчеты проводились при температурах выше силикатного ликвидуса и $P=1$ атм. “Шаг по степени восстановления металла” - 0.5 мас.%, $\log f_{\text{O}_2} = -6.70$.

2. Учет распределения Ni в системе оливин – металл – силикатный расплав

Никель является важнейшим элементом, определяющим условия стабильности металлической фазы и (опосредованно) распределение других сидерофильных элементов в системе силикат – металл. Результаты расчетов с использованием программы МЕТЕОМОД в версии 2008 г. (Арискин и др., 2008; *Yakovlev et al.*, 2008) показали, что это влияние может быть очень сильным, даже если никель в расплаве присутствует в относительно небольшой концентрации – на уровне 10^2 - 10^3 ppm. Таким образом, при температурах ниже силикатного ликвидуса особенности распределения Ni между оливином и расплавом могут оказывать влияние на момент насыщения хондритовых расплавом металлом и его состав. Для учета этого фактора было необходимо расширить термодинамический базис модели и добавить в число главных компонентов “NiO” в окисленной форме, включая последовательное описание вхождения “Ni-форстерита” в твердый раствор оливина. Эта задача решалась в три стадии. Сначала были собраны и систематизированы экспериментальные данные о распределении Ni между оливином и расплавом в синтетических и природных системах, проведена их экспертная оценка. Затем проводилась термодинамическая обработка представительного массива для “наиболее равновесных” и достоверных экспериментов – в результате представлен новый Ni-

геотермометр, описывающий равновесие оливин – расплав. Заключительный этап включал интегрирование этой модели в программу МЕТЕОМОД и проведение тестовых расчетов для оценки масштабов соответствующих геохимических эффектов.

Компиляция экспериментальных данных. Мы собрали результаты 343 опытов из 25 экспериментальных работ, которые включают полную информацию о распределении Ni между оливином и расплавом для синтетических и природных систем (Табл. 1). Все эксперименты проводились при атмосферном давлении и номинально сухих условиях, как правило, в режиме контролируемой фугитивности кислорода. Они охватывают диапазон температур 1070-1600°C и содержаний Fo в оливине 35-100 мол.%. Содержание NiO в этих оливинах варьировало от 80 ppm до 26.5 мас.%, в расплаве – от 40 ppm до 3 мас.%.

Таблица 1. Экспериментальные данные о распределении Ni между оливином и расплавом

Ссылка	Опыты		Система	SiO ₂ в расплаве (мас.%)	NiO в расплаве (мас.%)	Температура, °C	#
	Всего	N					
Простые синтетические системы							
Duke, 1976	1		CMASFN	51.64	0.044	1150	428
Ehlers, et al., 1992	16	8	Fo-Fa-Ab-Al	47.97-59.27	0.008-0.343	1350-1275	26
Hart and Davis, 1978	20		Fo-Ab-An	46.59-68.76	0.120-0.680	1450-1250	399
Kinzler, et al., 1990	10		CMASFN	45.20-58.10	0.210-0.540	1285-1200	130
Mysen, 2007	22		CMASFNK	44.11-66.16	0.300-0.520	1550-1450	881
Mysen, 2006	20	1	CMASF	37.72-46.54	0.070-0.680	1375-1300	940
Mysen, 2007	38		CMASN	44.30-62.50	0.190-0.720	1500-1350	5001
Mysen, 2008	28		CMS	49.75-60.24	0.430-0.940	1650-1510	5002
Takahashi, 1978	44		MSFNK, BAS	38.91-70.35	0.020-3.030	1500-1200	177
Природные системы и их синтетические аналоги							
Agee and Walker, 1990	9	8	KOM, PER	45.77-53.43	0.057-0.004	1600-1300	126
Arndt, 1977	3	3	KOM, BAS	47.50-50.00	0.020-0.090	1470-1225	36
Bickle, 1978	8	5	KOM	47.69-51.88	0.005-0.069	1570-1503	42
Brenan, et al., 2005	6	5	BAS	47.03-52.73	0.060-0.530	1345-1260	818
Canil, 1997	10	5	KOM	49.87-53.08	0.010-0.050	1425-1225	389
Canil and Fedortchouk, 2001	6	4	KOM, BAS	47.20-51.90	0.010-0.160	1375-1175	594
Canil, 2002	12	7	PER	47.60-52.30	0.010-0.280	1375-1300	657
Gaetani and Grove, 1997	20	18	KOM, MET	49.10-61.60	0.003-0.176	1350	455
Jurewicz, et al., 1993	16		MET	34.20-40.60	0.150-0.440	1325-1139	202
Mysen and Kushiro, 1976	1		MET	43.49	0.017	1275	70
Nabelek, 1980	5	4	BAS	49.30-50.00	0.013-0.038	1265	214
Parman, et al., 1997	4	4	KOM	50.30-52.00	0.030-0.160	1435-1250	398
Righter, et al., 2004	4		ANK	44.59-47.09	0.060-0.860	1300-1264	734
Snyder and Carmichael, 1992	21	1	BAS, ANB	42.90-54.60	0.042-1.400	1290-1120	136

Tuff, et al., 2005	5	3	PIC	49.03-51.34	0.010-0.060	1350-1125	827
Wang and Gaetani, 2008	13	5	BAS, ECL	47.07-62.81	0.018-0.491	1325-1200	5000

N^* - число составов, использованных при калибровке Ni-Ol геотермометра.
 Обозначения простых силикатных систем: S - SiO₂, A - Al₂O₃, F - FeO, M - MgO, C - CaO, N - Na₂O, K - K₂O.

При оценке качества экспериментальных данных использовался комбинированный подход, сочетающий эмпирические ограничения *Beattie et al.* (1991) и расчеты ликвидусных температур при помощи наиболее точных оливиновых геотермометров. Из последующего анализа исключались все точки, дающие отклонения расчетных температур от экспериментальных более 35°C и абсолютную разницу $Fo(\text{расч}) - Fo(\text{эксп}) > 1$ мол.%. На этой стадии было отбраковано 34 эксперимента. Мы также ограничили выборку составов содержаниями NiO в оливине не более 1 мас.%, что отвечает данным природных наблюдений (рис. 2).

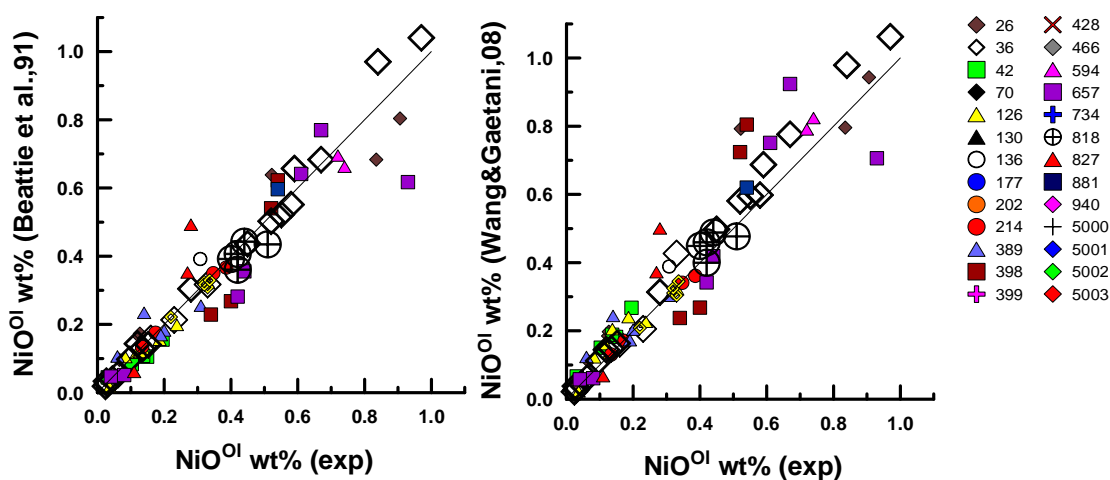


Рис. 2. Сравнение содержаний NiO в оливине, рассчитанных при помощи моделей (Beattie et al., 1991; Beattie, 1993) и (Wang&Gaetani, 2008) и наблюдаемых в экспериментах

Калибровка нового Ni-геотермометра. В соответствии с разработанной нами ранее методикой калибровки уравнений равновесия минерал – расплав кристаллизация Ni-компонента оливина можно описать реакцией:



константа равновесия которой:

$$\ln K = a^{Ol}(\text{NiSi}_{0.5}\text{O}_2) / \{ [a^L(\text{NiO}) [a^L(\text{SiO}_2)]^{1/2} \}. \quad (2)$$

Значения $\ln K$ были рассчитаны в приближении двухпозиционной модели смешения Арискина и Барминой (2000) и обработаны по методу наименьших квадратов:

$$\ln K = a/T + b \ln R_L + c, \quad (3)$$

где R_L – структурно-химический параметр расплава, a , b и c – регрессионные коэффициенты. Для последующих расчетов нами использовалось уравнение в простейшей форме зависимости $\ln K$ от обратной температуры (рис. 3, слева). Правый график на рис. 3 демонстрирует, что при этом с хорошей точностью удается воспроизвести наблюдаемые содержания Ni в оливине.

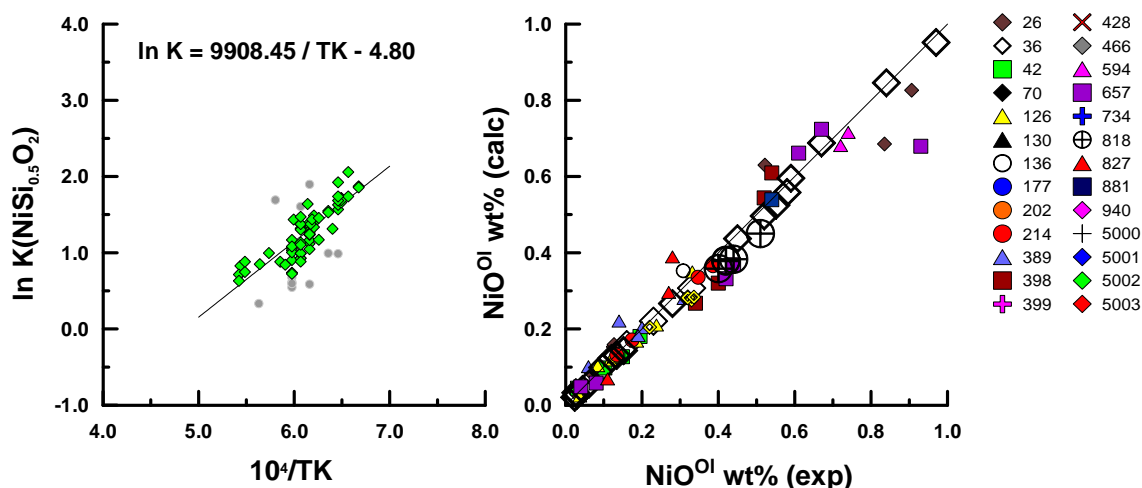


Рис. 3. Предложенный геотермометр Ni-Ol – расплав (слева) и сравнение расчетных содержаний NiO в оливине с наблюдаемыми (справа)

Расчеты на основе новой Ni-версии программы МЕТЕОМОД. Дальнейшее развитие нашего алгоритма предполагало учет NiO как независимого компонента модельной системы и переход от использованной ранее модели 4-х компонентного раствора Ol (Mg, Fe, Ca, Mn) к 5-компонентной, учитывающей вхождение Ni в оливин. Эта новая модель была адаптирована в программу МЕТЕОМОД, что позволяет теперь провести систематические исследования влияния субликвидусной сепарации Fe-Ni металла на содержание Ni в оливине. Представляется важной и обратная задача оценки момента появления металла при наличии в плавящемся хондритовом субстрате значительного количества оливина. Представление о масштабах этих эффектов дают результаты тестовых расчетов по равновесной кристаллизации расплавов хондрита типа LL (рис. 4 и 5). Условия этих вычислений подобраны таким образом, чтобы сравнить эффект совместного выделения металла и оливина, начиная с температуры силикатного ликвидуса при 1580°C (буфер IW) и условия более раннего сброса металлической фазы от ~1820°C (буфер IW+2).

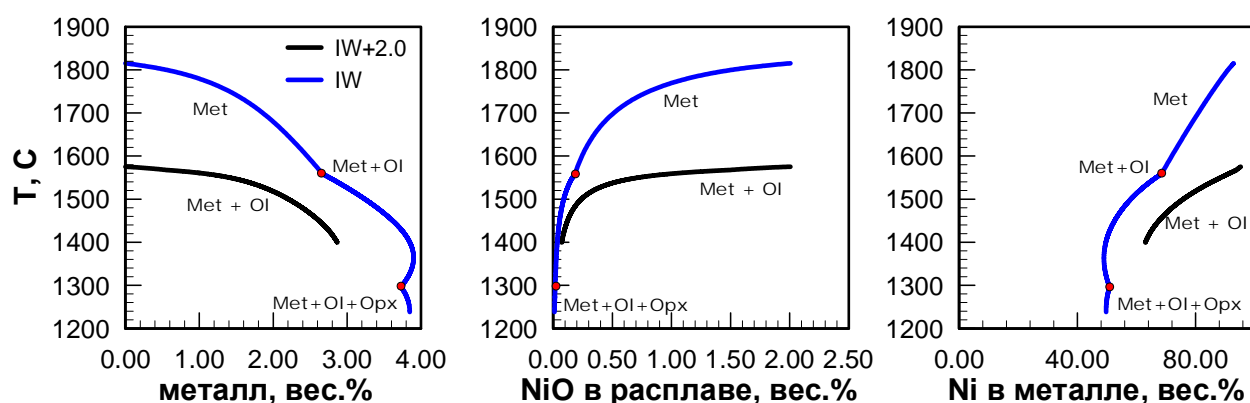


Рис. 4. Результаты моделирования равновесной кристаллизации расплава обыкновенного хондрита типа LL при разных режимах летучести кислорода.

Исходный состав отвечает LL хондриту St. Severin ($\text{SiO}_2 - 40.6$, $\text{TiO}_2 - 0.11$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.37$, $\text{FeO} - 25.9$, $\text{MnO} - 0.32$, $\text{MgO} - 25.2$, $\text{CaO} - 1.92$, $\text{Na}_2\text{O} - 1.0$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0.22$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.58$, $\text{NiO} - 2.0$ мас.%). Кислородные буферы: синий – IW, черный – IW+2.

Левый график на рис. 4 показывает, что в более восстановительных условиях буфера железо – вюстит (IW) поле стабильности металла по температуре значительно шире, хотя его количество в системе (первые проценты) мало отличается от более

окислительных условий буфера IW+2. При этом во втором случае вследствие более высоких коэффициентов распределения металл – силикатный расплав содержание NiO в жидкости падает быстрее (средний график на рис. 4), а состав металла оказывается менее никелистым (правый график на рис. 4). Это находит отражение в составе равновесного оливина, который вблизи температуры солидуса в случае расчетов “IW+2” примерно в два раза менее никелистый, чем оливин условий IW.

3. Оценки растворимости сульфидной серы на траекториях кристаллизации и плавления хондритовых систем

В отчетном году мы впервые добавили в программу METEOMOD уравнения растворимости сульфидной серы, отвечающие условиям насыщения остаточных расплавов стехиометричным сульфидом состава FeS (Ariskin et al., 2008; Бычков и др., 2009; Bychkov et al., 2009). Это дает возможность проследить изменения SCSS в расплаве (*Sulfur Content at Sulfide Saturation*) по мере кристаллизации металл – силикатных котектик или начальных стадий плавления (суб)хондритового источника.

Наличие этой опции в программе METEOMOD позволяет перевести в практическую плоскость задачу разработки новой версии, предназначенной для моделирования совместной сепарации сульфида и металла в процессах дифференциации (частичного плавления) на планетах земной группы и родительских телах базальтоидных ахондритов. Последовательное решение этой задачи потребует учета вхождения Ni в сульфид и разработку алгоритмов моделирования сульфид – металл – силикатных котектик. Средний график на рис. 5 демонстрирует масштабы изменения SCSS по равновесной кристаллизации расплавов LL хондрита в зависимости от температуры и содержания FeO в остаточной жидкости. Данные такого рода в геохимии и космохимии получены впервые.

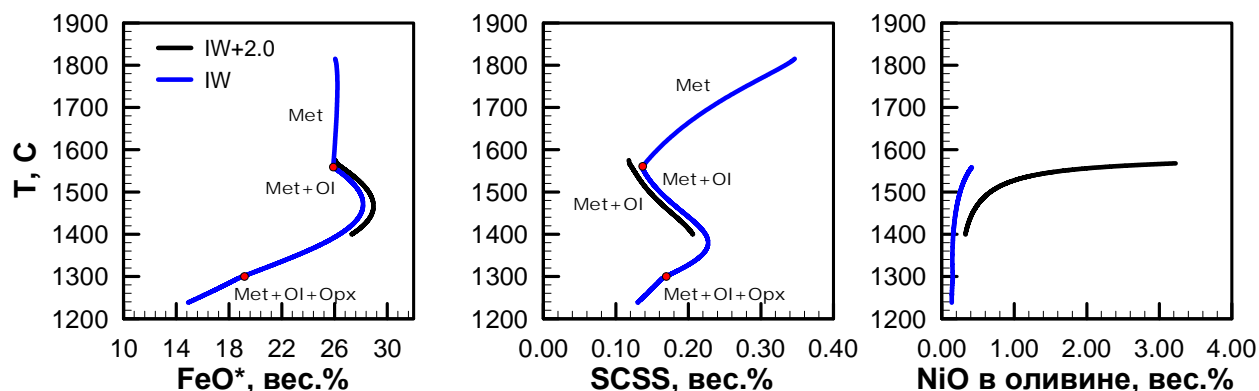


Рис. 5. Результаты моделирования эволюции состава расплава и оливина при равновесной кристаллизации расплава обыкновенного хондрита типа LL при разных режимах летучести кислорода.

Исходный состав отвечает LL хондриту St. Severin (SiO_2 – 40.6, TiO_2 – 0.11, Al_2O_3 – 2.37, FeO – 25.9, MnO – 0.32, MgO – 25.2, CaO – 1.92, Na_2O – 1.0, P_2O_5 с 0.22, Cr_2O_3 – 0.58, NiO – 2.0 мас.%). Кислородные буферы: синий – IW, черный – IW+2.

Литература

Арискин А.А., Яковлев О.И., Бычков К.А., Бармина Г.С., Николаев Г.С. Импульсный нагрев конденсатов газовой-пылевой небулы как механизм сопряженного образования силикатных хондр и металла. В кн. "Проблемы зарождения и эволюции биосферы" (под ред. Э.М.Галимова). М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ". 2008. С. 345-364.

Бычков К.А., Арискин А.А., Данюшевский Л.В. (2009) Модели растворимости серы в базальтовых магмах: Применение к проблемам формирования сульфидной минерализации Йоко-Довыренского расслоенного массива. В кн: III Межд. конф. "Ульрабазит-базитовые комплексы..." (Качканар, сентябрь 2009). Т. 1. С. 96-99.

Ariskin A.A., Bychkov K.A., Danyushevsky L.V., Barmina G.S. (2008) A model of S solubility in basaltic melts at 1 atm. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 72 (Suppl. 1: Abs. 18th Annual Goldschmidt conf., Vancouver, Canada, 2008). A31.

Bychkov K.A., Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., and Barmina G.S. (2009) Testing of sulphide solubility models and calculations of SCSS during crystallization of mafic magmas parental to layered intrusions. *Northwestern Geology*. V. 42 (Suppl: Proc. Xi'an Intern. Ni-Cu (Pt) Deposit Symposium 2009). P. 15-19.

Yakovlev O.I., Ariskin A.A., Barmina G.S., Bychkov K.A. Modeling Fe-Ni metal and silicate melt compositions produced by thermal reduction of nebular condensates above the liquidus // Abs. Annual Goldschmidt conf. (Vancouver, Canada). 2008.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЕРВИЧНОЙ ВОДНОЙ ФАЗЫ ЗЕМЛИ

Научный руководитель: д.х.н. Б.Н. Рыженко

Исполнители: Б.Н. Рыженко, Д.В. Гричук, Ю.В. Шваров, Е.В. Черкасова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

1. Вода-вещество углистого хондрита

По представлениям А.П.Виноградова первичная водная фаза Земли возникла в результате дегазации (отделения летучих) первичного мантийного вещества (состава углистых хондритов) и, следовательно, солевой состав образовался в результате их взаимодействия с первичными горными породами. При этом установлено образование углекислотно-метановой флюидной фазы, свидетельствующей о восстановительном характере атмосферы, равновесной с горными породами. Этот результат моделирования согласуется с представлениями о восстановительном составе первичной атмосферы Земли.

Существует альтернативная точка зрения, что источником вещества гидросферы Земли и первичных форм жизни было вещество комет и/или метеоритов. Эта гипотеза рассмотрена в разделе 4 данного отчета. В обеих гипотезах первичный водный раствор образуется при реакции воды и вещества ультраосновного состава и достигает равновесия при температурах существования жидкой воды.

Параметры существования модельной системы «вода-порода». Температура и общее давление существования моделируемой системы приняты как современные значения этих параметров на поверхности Земли, а компонентный состав - соответствующим преобладающим компонентам состава верхних оболочек Земли. Рассматривалась система, образованная 14 химическими элементами (H-O-K-Na-Ca-Mg-Fe-Al-Si-Ti-P-C-S-N) с 113 потенциальными твердыми фазами, из которых 19 оказались устойчивыми при параметрах моделирования.

Для расчета равновесного состояния моделируемой системы использовали алгоритм *HCh (GIBBS)* Ю.В.Шварова, который позволяет моделировать динамические процессы, используя метод проточного ступенчатого реактора. При достижении равновесия в системе образуется водный раствор, равновесная минеральная ассоциация вторичных и первичных твердых фаз, относительно которых водный раствор насыщен, газовая фаза. Все полученные в результате расчета характеристики систем «вода-порода-газ» (Eh, pH, концентрации и формы существования компонентов в водном и газовом растворе, равновесные минеральные ассоциации) являются результатом химических взаимодействий между водой, газами, породой. *За состав моделируемой системы* был принят химический состав *углистого хондрита*.

Учитывая важность углерода и одновременность формирования первичных водной и газовой оболочек, мы рассмотрели систему «вода-вещество углистых хондритов» как открытую к CO₂. Оказалось, что возникновение на поверхности Земли водной фазы с существенным преобладанием калия ($K/Na \geq n$) возможно при реакции вещества углистых хондритов в открытой системе с парциальным давлением углекислоты порядка 10^{-5} - 10^{-7} бар.

Для оценки влияния окислительно-восстановительных условий на свойства системы «вода-вещество углистого хондрита» выполнено моделирование зависимости K/Na отношения в водной фазе этой системы от парциальных давлений CO_2 и CH_4 для 25°C . Оказалось, что существование водной фазы с K/Na более $n \times 10$ возможно в восстановительной атмосфере, необходимость существования которой обосновано ранее.

Таким образом, если реальны установленные парциальные давления CH_4 и CO_2 в первичной атмосфере Земли, то преобладание калия над натрием в первичном океане возможно при исходном содержании воды в принятом для моделирования веществе углистого хондрита более 10%. При этом основными формами азота в водной фазе являются NH_3 , NH_4^+ , а N_2 выделяется в газовую фазу, состоящую из N_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S . Разрез диаграммы вдоль линии $P \text{CO}_2 = 10^{-5} \rightarrow 10^{-8}$ бар, $P \text{CH}_4 = 10^{-8} \rightarrow 10^{-5}$ бар показан на рис.1 (проекция трехмерной диаграммы K/Na – $\lg P \text{CH}_4$ – $\lg P \text{CO}_2$ на плоскость $\lg P \text{CH}_4$ – $\lg P \text{CO}_2$). При $P \text{CO}_2 = 10^{-7 \pm 1}$ бар, $P \text{CH}_4 = 10^{-6 \pm 1}$ бар отношение K/Na изменяется в пределах 4-14, при этом концентрация K составляет 0.1-0.3 м, концентрация Na 0.05-0.1 м, концентрация Mg ≤ 0.01 м, концентрация Ca 0.05-0.1 м, концентрация $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$ порядка $2 \cdot 10^{-3}$ м, концентрация P(V) $\leq 5 \times 10^{-9}$ м, pH=8-9, Eh=-450 \pm 50 мВ при 25°C .

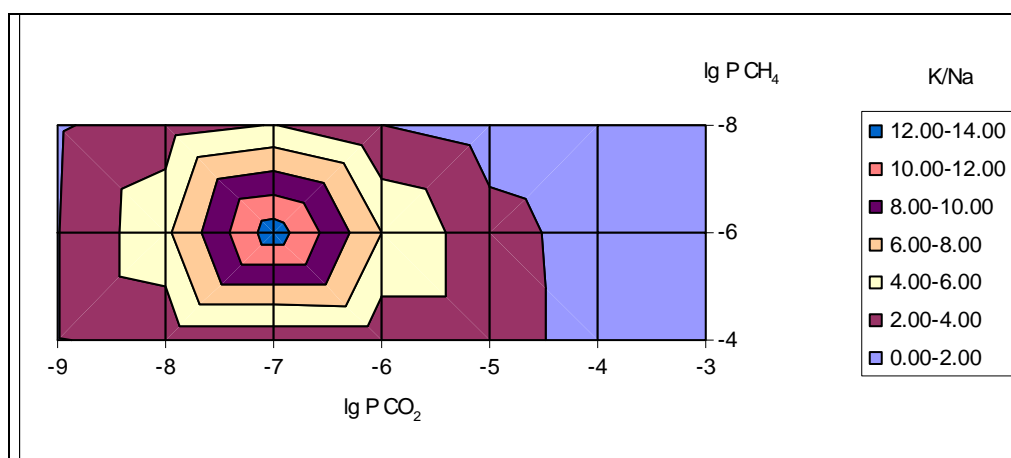


Рис. 1. Зависимость K/Na в водной фазе открытой системы «вода-вещество углистого хондрита» от парциальных давлений углекислоты и метана, 25°C .

2. K/Na отношение в природных водах суши Земли и результаты моделирования взаимодействия воды с различными породами земной коры (рис.2), которые подтверждают мнение о преобладании натрия над калием в природных водах континентальной ветви

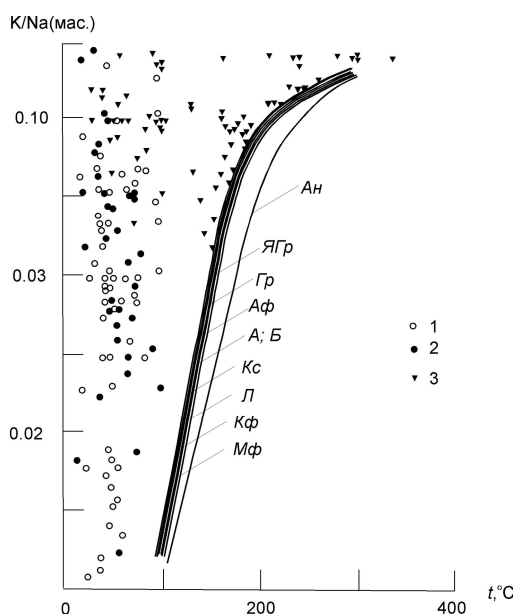


Рис. 2. Сопоставление отношений K/Na, полученных при моделировании взаимодействий вода-порода (серия линий), с наблюдаемыми для азотных и углекислых термальных вод массивов кристаллических пород.

Воды: 1, 2 – азотные, 3 – углекислые.

Обозначения пород на модельных кривых: Ан – андезит, ЯГр – гранитная оболочка коры, Гр – гранит, Аф – основной эффузив, А – анортозит, Б – базальт, Кс – сланец, Л – липарит, Кф – кератофир, Мф – кислый эффузив.

3. Оценка форм фосфора в водной фазе системы «вода-вещество углистых хондритов»

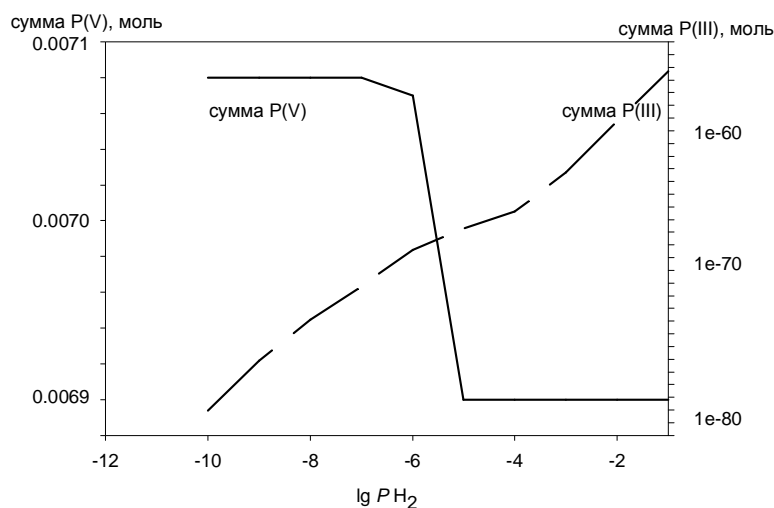


Рис. 3. Соотношение форм P(V) и P(III) в системе «вода-вещество углистого хондрита» при 25°C

Предбиологическая стадия развития Земли отличается восстановительными условиями выше, чем буфер кварц-форстерит-магнетит (QFM). Мы хотели проверить возможность преобладания форм фосфора более низких степеней окисления в водных растворах в таких высоко восстановительных условиях. Было выполнено моделирование системы H-O-C-N-P при 25°C. В рассматриваемой системе образуются и распределяются между газовой и водной фазами следующие вещества: H₂, O₂, N₂, H₂O, CH₄, CO, CO₂, N₂,

NH_3 , H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Задачей моделирования была оценка конкуренции за кислород между водородом, фосфором, углеродом, азотом.

Если в системе отношение кислорода к Р, N, С два-три (табл.), то преимущественными формами фосфора, наряду с $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ и $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, становится PH_3 . Преимущественное существование фосфатной формы фосфора имеет место в водном растворе, когда в системе кислорода 4 и более раз больше, чем Р, N, С (табл.3.1). Если в системе образуется вода как фаза (табл.), то фосфор в системе существует в фосфатной форме и увеличением парциального давления водорода восстановить P(V) невозможно, так как для этого требуется физически нереальная величина летучести водорода ($\lg f_{\text{H}_2} > 7$), как это следует из констант реакций $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2 = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ($pK=8.52$) и $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2 = \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ($pK=7.06$). Во всех рассмотренных системах NH_4^+ является катионом водной фазы с $pH=4-6$. При подщелачивании раствора до $pH > 9$ основными формами фосфора становятся анионы ортофосфорной кислоты HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} и катион NH_4^+ уступает первое место катионам металлов (табл.3.1).

Таблица 3.1. Равновесный состав газовой и водной фаз системы Н-О-С-N-P (O/P<4) при 25°C

Парциальное давление (f_{H_2}) 1 бар; C+N+P по 1 молю + 2 моля О			
Газовая фаза		Водная фаза	
Компоненты	N	Преобладающие формы Р и N	
H_2	9.98×10^{-1}	PH_3	
CH_4	1.9×10^{-3}	$\text{HP}_2\text{O}_7^{2-}$	
CO	5.18×10^{-42}	H_2PO_7^-	
CO_2	1.10×10^{-50}	NH_4^+	
N_2	1.65×10^{-13}		
NH_3	3.09×10^{-4}		
Парциальное давление (f_{H_2}) 1 бар; C+N+P по 1 молю + 3 моля О			
Газовая фаза		Водная фаза	
Компоненты	N	Преобладающие формы Р и N	
H_2	9.98×10^{-1}	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	
CH_4	2.28×10^{-3}	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	
CO	2.52×10^{-41}	PH_3	
CO_2	2.28×10^{-49}	NH_4^+	
N_2	7.74×10^{-16}		
NH_3	2.11×10^{-5}		
Парциальное давление (f_{H_2}) 1 бар; C+N+P по 1 молю + 4 моля О			
Газовая фаза		Водная фаза	
Компоненты	N	Преобладающие формы Р и N	М
H_2	9.98×10^{-1}	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	53
O_2	2.86×10^{-85}	H_2PO_4^-	35
CH_4	2.30×10^{-3}	$\text{HP}_2\text{O}_7^{2-}$	1.7
CO	1.72×10^{-30}	H_3PO_4	1.6
CO_2	1.06×10^{-27}	NH_4^+	148
N_2	2.54×10^{-18}		
NH_3	1.21×10^{-6}		
Парциальное давление (f_{H_2}) 1 бар; C+N+P по 1 молю + 10 молей О			
Газовая фаза		Водная фаза	
Компоненты	N	Преобладающие формы Р	М
H_2	9.98×10^{-1}	H_2PO_4^-	5.9

O ₂	4.83×10 ⁻⁸⁴	H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻	1.4
CH ₄	2.30×10 ⁻³	HP ₂ O ₇ ³⁻	0.1
CO	7.10×10 ⁻³⁰	H ₃ PO ₄	0.1
CO ₂	1.79×10 ⁻²⁶	NH ₄ ⁺	9.0
N ₂	6.11×10 ⁻¹⁹		
NH ₃	5.94×10 ⁻⁷		
Парциальное давление (f H ₂) 1 бар; C+N+P по 1 моллю+ H ₂ O 1 кг			
Газовая фаза		Водная фаза	
Компоненты	N	Преобладающие формы P	M
H ₂	9.98×10 ⁻¹	H ₂ PO ₄ ⁻	1.0
O ₂	7.54×10 ⁻⁸⁴	H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻	0.01
CH ₄	2.30×10 ⁻³	H ₃ PO ₄	0.006
CO	8.87×10 ⁻²⁶	HPO ₄ ²⁻	0.005
CO ₂	2.79×10 ⁻²⁶	NH ₄ ⁺	1.1
N ₂	1.55×10 ⁻²⁰		
NH ₃	9.46×10 ⁻⁸		

4. Кометная гипотеза происхождения вещества Мирового океана: анализ и ограничения по геохимическим данным

Гипотеза образования водной массы Мирового океана за счет падения за Землю комет была предложена в начале 90-х годов XX века, и с тех пор приобрела значительную популярность (см., например, "Treatise on Geochemistry", 2003, vol. 1, 4; Mottl et al., 2007). Хотя в ряде работ высказывались большие сомнения (Drake, Campins, 2005; и др.), кометная гипотеза продолжает активно разрабатываться (например, Delsemme, 1999, 1999a, 2006), и, что более важно – вытекающие из нее следствия используются как входные данные при решении других проблем, в том числе – для оценки условий происхождения жизни на Земле (Delsemme, 2006; и др.). Поэтому представляется актуальной задача определения геохимической обоснованности кометной гипотезы на современном уровне геохимических и космохимических знаний.

Основные положения кометной гипотезы:

1. Первичные атмосфера и гидросфера Земли, возникшие в процессе образования планеты и несколько позже – за счет дегазации слагающего ее вещества, были потеряны Землей (эту потерю обычно связывают с гипотетическим импактным событием, приведшим к образованию Луны).

2. Основная масса вещества атмосферы и гидросферы приобретена Землей позже в результате бомбардировки ее кометами в период не более 1 млрд. лет после образования Земли.

3. При детализации гипотезы предполагается, что источник этих комет находился сравнительно недалеко от Солнца – в области орбиты Юпитера.

Критический анализ опубликованных в мировой литературе работ по кометной гипотезе показывает, что сама по себе эта гипотеза не основана на наблюдательных данных по геохимии Мирового океана. Она является следствием преодоления противоречий, возникших при интерпретации данных по содержанию и изотопному составу ксенона в атмосфере Земли.

“Ксеноновая загадка” атмосферы Земли

Земля имеет две уникальные особенности, выделяющие ее среди других исследованных объектов Солнечной системы (Pepin, 1991; Tolstikhin, O’Nions, 1994; Daupas et al., 2003; Porcelli, Pepin, 2003; и др.):

1. Атмосфера Земли сильно обеднена ксеноном по отношению к криптону и нерадиоактивным изотопам других благородных газов в сравнении с их космической распространенностью (по Xe/Kr – на 30%).

2. В изотопном составе Xe в атмосфере Земли обнаружен избыток (7% отн.) ^{129}Xe , в мантии Земли этот избыток еще больше.

В силу геохимических свойств благородных газов возможности их фракционирования в природе весьма ограничены. Есть по существу единственный процесс – космохимический, который способен эффективно разделить благородные газы – образование клатратов с водой, для которых проявляется сильная температурная зависимость (Кусков и др., 2009): клатраты Ne устойчивы только ниже 30 К, для аргона и криптона предельная температура составляет 35-40 К (в зависимости от давления), а для ксенона эта температура выше 50 К. Это может привести к элементной неоднородности Солнечной системы вследствие того, что конденсирующийся из газа водяной лед (что, по оценкам приведенным в работах (Mottl et al., 2007; Кусков и др., 2009) возможно с расстояния ~3-5 а.е.) в ближней к Солнцу области будет дефицитен по легким благородным газам. Легко видеть, что такое фракционирование даст эффект, обратный наблюдаемому в Земной атмосфере (Porcelli, Pepin, 2003), и объяснение дефицита Xe невозможно в рамках одноактного процесса. (Следует отметить, что атмосфера Марса также дефицитна по ксенону, но там наблюдается другой характер фракционирования изотопов - Daupas et al., 2003)

Отсутствие разумного объяснения природы дефицита Xe на Земле привело к предположению, что первичный ксенон, поступивший на Землю вместе с силикатным веществом, был затем в основном потерян (по разным оценкам, от ~85% - Porcelli, Pepin, 2003, до >99%, Halliday, 2003). Эта потеря неизбежно требует, чтобы и все остальные компоненты, входившие в атмосферу, были также потеряны (по крайней мере, в пропорциональном количестве). Такое планетарное событие (сторонники кометной гипотезы связывают его с импактным событием, приведшим к образованию Луны), несомненно, должно было отразиться и на гидросфере, вещество которой тоже должно было в значительной мере быть потерянным Землей. Именно поэтому потребовалось привлечение внешнего (кометного) источника воды для восстановления водной массы Мирового океана.

Вторая особенность – избыток ^{129}Xe позволяет установить временные рамки рассматриваемых гипотетических событий. Этот избыток является следствием распада радиоактивного предшественника ^{129}I , имеющего период полураспада 15.7 млн. лет. Аномально высокие содержания ^{129}Xe наблюдаются не только в атмосфере, но и в мантии Земли. Это показывает, что носителем ^{129}I выступала силикатная Земля, откуда ^{129}Xe поступал в атмосферу (в работе (Drake, Campins, 2005) опубликована модель такого процесса, предполагающая участие в нем океана, который, соответственно, должен быть очень ранним). На этой основе была получена оценка времени потери первичной атмосферы – порядка 35 млн. лет после формирования Земли (Porcelli, Turekian., 2003; Mottl et al., 2007).

Следует отметить, что изложенная выше гипотеза, призванная объяснить природу дефицита ксенона, на наш взгляд, неконструктивна. Ведь вещество, которое должно было сформировать заново атмосферу и гидросферу Земли, также, или даже в большей степени, должно быть дефицитно по ксенону! Иначе наблюдаемый сейчас его дефицит в атмосфере не получится, и будет затерта радиоактивная метка (аномалия ^{129}Xe). Другими словами, не решенная проблема образования дефицитного по ксенону вещества в рамках описанной

гипотезы оказывается просто перенесена с Земли за ее пределы. Однако и в космохимических процессах образование такого дефицита сейчас не имеет объяснения.

Сравнение состава Мирового океан с веществом комет

Современное состояние этого вопроса отражено в обзорах (Bockelée-Morvan et al., 2005; Jehin et al., 2009). При использовании этих данных в целях нашей работы следует учесть, что большинство установленных в кометах соединений реакционноспособны в условиях внешних оболочек Земли. При поступлении на Землю они будут участвовать в геохимических и биогеохимических процессах, и тем самым “память” об их источнике будет затерта. Лишь небольшое число показателей может быть устойчиво в геологической истории. В это число входят изотопный состав водорода (но не кислорода!) и инертные газы.

Сравнение Мирового океана с кометами по изотопному составу водорода содержится практически во всех работах, анализирующих кометную гипотезу (Halliday, 2003; Drake, Campins, 2005; и др.). Оно показывает, что кометный водород существенно более тяжелый по изотопному составу, чем вода океана (табл. 1). Это серьезный, но, как обсуждается ниже, не бесспорный аргумент против кометной гипотезы. При оценке весомости этого факта следует учитывать следующие разноплановые обстоятельства.

1. В настоящее время водород на Земле существенно перераспределен в Мировой океан. Мантия Земли изотопно легче океана (-80‰). Это утяжеление может быть обязано эволюции изотопного состава внешних оболочек Земли вследствие более легкой потери протия относительно дейтерия при диссипации из атмосферы в космическое пространство, как это, по-видимому, произошло на Венере (McKeegan, Leshin, 2001; и др.). Однако изотопное облегчение водорода, требующееся при принятии гипотезы о его кометном источнике, принципиально невозможно.

2. Фактические данные по изотопному составу водорода в кометах крайне малочисленны. В конце XX века удалось определить методами масс-спектрометрии и спектроскопии в радиодиапазоне изотопный состав трех комет – Halley, Nyakutake и Hale-Bopp (табл. 1), которые по этому показателю оказались похожими между собой, но сильно отличаются от воды Мирового океана.

Сторонники кометной гипотезы обращают внимание на то, что все эти кометы происходят из облака Оорта (Delsemme, 2006). По некоторым теоретическим оценкам (например, Horner et al., 2007) в пределах Солнечной системы возможна пространственная неоднородность по изотопному составу водорода, с утяжелением его к периферии системы. Соответственно, в (Delsemme, 2006) приводится довод: имеющиеся данные оказываются непредставительны, если кометы, предположительно бомбардировавшие Землю, происходили из более близкой области – предположительно вблизи орбиты Юпитера. При этом также добавляется, что такое кометное вещество, возможно, вообще не сохранилось к настоящему времени в Солнечной системе. Конструктивная оценка такого довода сейчас невозможна.

Полученные в последние годы методами спектроскопии в UV- и IR-диапазонах данные еще по трем кометам (см. табл. 1) хорошо согласуются с ранее полученными результатами, но эти кометы также происходят из облака Оорта.

Таблица 4.1. Изотопный состав водорода воды различных объектов. По (Mottl et al., 2007), с дополнениями.

Объект	D/H, $\times 10^{-6}$	δD , ‰	Источник данных
Солнечная небула	25	-871	
Углистые хондриты:			
среднее	150	+7	
разброс	120 ÷ 300	-229 ÷ +920	

Мировой океан	149	0	
Кометы:			
1P/Halley	308±50	+1067	
C/Hyakutake	290±100	+1054	
C/Hale-Bopp	330±80	+1214	
C/2001 Q4 (NEAT)	460±140	+2087	Jehin et al., 2009
C/2002 T7 (LINEAR)	250±70	+678	“
8P/Tuttle	409±145	+1745	Villanueva et al., 2009

Следует отметить, что предположение о формировании океана из вещества короткопериодических комет, сформировавшихся в области Юпитера прямо противоречит аргументации, основанной на фракционировании благородных газов – такие кометы должны быть относительно обогащены тяжелыми газами, тогда как исходная гипотеза разрабатывалась для объяснения дефицита ксенона. Уместно заметить, что атмосфера Юпитера обогащена всеми благородными газами тяжелее неона (Кусков и др., 2009).

Возможно, некоторая дополнительная аргументация будет получена в ближайшем будущем благодаря миссиям Stardust и Deep Impact.

3. Еще меньше имеется данных по благородным газам в веществе комет. Есть единственное надежное определение Ar в комете Hale-Bopp (содержания Ne, Kr и Xe в этой комете оказались ниже предела обнаружения метода) (Bockelée-Morvan et al., 2005). Оказалось, что эта комета существенно обогащена Ar – отношение Ar/O в ней в 1.8 раза выше солнечной величины (46×10^{-4}). Спектроскопические измерения других комет – LINEAR 2001 A2 и LINEAR 2000 WM1 не обнаружили такого обогащения – содержания Ar не удалось измерить при пороге обнаружения метода около 10% от солнечной величины. Природа расхождений в содержаниях аргона остается неясной, и этот аргумент против кометной гипотезы нельзя рассматривать, как решающий.

Таким образом, фактические данные по составу кометного вещества никак не подкрепляют гипотезу кометного образования вещества Мирового океана, но в то же время оказываются недостаточными, чтобы ее безоговорочно отвергнуть.

Ограничения кометной гипотезы, получаемые по геохимическим данным

Поскольку прямые индикаторы, позволяющие принять или отвергнуть кометную гипотезу, в настоящее время отсутствуют, можно попытаться использовать геохимическую информацию для получения ограничений, накладываемых геохимическими данными на область возможных решений.

Такой подход использован в работе (Drake, Campins, 2005) для оценки возможной доли кометного вещества при формировании Мирового океана по изотопам водорода и аргону. Изотопный состав водорода, к сожалению, при этом оказался недостаточно надежным критерием вследствие возможности наложения дополнительных процессов фракционирования. Полученная в этой работе предельная оценка по водороду – кометная составляющая не может превышать 50% от массы гидросферы. Использование данных по содержанию Ar в комете Hale-Bopp, приведенных выше, дало гораздо более сильное ограничение – при таком содержании поступление кометного вещества в количестве, равном 50% от массы гидросферы, будет сопряжено с поступлением количеств аргона, в 2400 раз превышающих современную массу нерадиогенного аргона на Земле.

Основной недостаток полученной оценки - неясно, насколько комета Hale-Bopp представительна для кометного вещества в целом. Вместе с тем вывод, что для согласования содержания аргона с наблюдаемым на Земле, в рамках кометной гипотезы кометное вещество должно быть как минимум на три порядка дефицитно по аргону в сравнении со средним составом Солнечной системы, представляется достаточно жестким.

Близкий подход, учитывающий ограничения, связанные с распространенностью сидерофильных элементов, развитый в работе (Daupas et al., 2000), дал оценку доли кометного вещества в массе океана от 0 до 0.1. Из приведенных результатов видно, что сложности получения подобных предельных оценок связаны с недостатком или невысокой для такой цели точностью сведений по составу комет.

В данной работе сделана попытка получить аналогичное ограничение, основываясь на сопоставлении содержания азота в кометном веществе и атмосфере Земли. На Земле в настоящее время азот почти полностью (примерно на 85% - Porcelli, Turekian, 2003) перераспределен в атмосферу. Поэтому масса его во внешних оболочках земли может быть определена достаточно надежно: при массе современной атмосферы Земли 5.1×10^{21} г, массовой доле азота в воздухе 78% и с учетом присутствия в земной коре получим величину 4.6×10^{21} г (табл.4.2).

В веществе комет азот может присутствовать в различных химических формах, из которых преобладающими являются NH_3 и N_2 . Аммиак определяется достаточно надежно (Bockelée-Morvan et al., 2005), и есть наблюдательные данные по нескольким кометам, которые дают его содержание от 0.5% до 1.5%. В отношении измерений молекулярного азота в настоящее время продолжается дискуссия, и в работе (Delsemme, 2006) приведена величина его содержания 2.6%, которую авторы обзора (Bockelée-Morvan et al., 2005) полагают недостоверной. Поэтому мы приняли указанные величины в качестве верхней и нижней оценок (табл.4.2). Следует отметить, что оба приведенных значения оказываются ниже величины, получаемой по данным о космической распространенности.

Результаты расчета показаны в табл. 4.2. Из них следует, что вместе с кометной водой на Землю должно было бы поступить количество азота, в 2-17 раз превышающее наблюдаемое на Земле.

Таблица 4.2. Данные, использованные для расчета ограничения доли кометного вещества по массе азота.

Параметр	Величина	Источник данных
Масса атмосферы	5.1×10^{21} г	Mottl et al., 2007
Масса азота во внешних оболочках Земли при содержании азота в воздухе 78 масс.% и доле в атмосфере 85%	3.98×10^{21} г	Расчет
Масса воды в гидросфере	1.621×10^{24} г	Mottl et al., 2007
Масса азота, которую принесли бы кометы вместе с водой – минимальная оценка при содержании азота в кометах 0.5%	8.11×10^{21} г	Расчет по данным (Bockelée-Morvan et al., 2005)
То же – максимальная оценка при содержании 4.1%	6.8×10^{22} г	Расчет по данным (Delsemme, 2006)

Сравнение этой оценки с полученными ранее другими авторами показывает их принципиальное согласие – доля кометной составляющей в гидросфере не может быть большой. Оценка по азоту оказалась не слишком жесткой – она не противоречит достаточно большому участию кометного вещества (6 – 50 %), и в этом отношении уступает описанному выше ограничению по аргону. Однако она основана на более надежно определяемом параметре состава кометного вещества.

Заключение

Проведенный анализ показывает, что кометная гипотеза происхождения водной массы Мирового океана является в настоящее время умозрительной. Она является следствием гипотезы, объясняющей причины возникновения аномально низкого содержания ксенона в атмосфере Земли, причем сама первичная гипотеза содержит внутренние противоречия. Кометная гипотеза не подтверждается наблюдательными

данными по составу кометного вещества, однако при современном уровне знаний об этих объектах не может быть однозначно отвергнута.

Косвенные оценки по геохимическим ограничениям на долю кометного компонента в массе Мирового океана показывают, что ни по одному из использованных показателей эта доля не может быть преобладающей. Вместе с тем, очевидно, что эти данные не противоречат самой возможности поступления кометного вещества на Землю, они только ограничивают ее количественно – как незначительную по отношению к массе Мирового океана.

Литература

Кусков О.Л., Дорофеева В.А., Кронрод В.А., Макалкин А.Б. Системы Юпитера и Сатурна. Формирование. Состав и внутреннее строение крупных спутников. М., Издательство ЛКИ, 2009, 576 с.

Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Mumma M.J., Weaver H. A. The Composition of Cometary Volatiles. // In “Comets II”, Univ. of Ariz. Press, eds. M. Festou, H. U. Keller, and H. A. Weaver, 2005, 391-423

Brownlee D.E. Comets. // In “Treatise on Geochemistry”, 2003, vol. 1, 663-688.

Dauphas N. The dual origin of the terrestrial atmosphere. // arXiv:astro-ph/0306605v1 28 Jun 2003.

Dauphas N., Robert F., Marty B. The late asteroidal and cometary bombardment of Earth as recorded in water deuterium to protium ratio. // *Icarus*, 2000, vol. 148, no. 2, 508–512.

Delsemme A.H. Cometary origin of the biosphere. // *Icarus*, 1999, vol. 146, no. 2, 313–325.

Delsemme A.H. The deuterium enrichment observed in recent comets is consistent with the cometary origin of seawater. // *Planetary and Space Science*, 1999a, vol. 47, no. 1-2, 125–131.

Delsemme A. The origin of the atmosphere and of the oceans. // In: P.J. Thomas et al., “Comets and the Origin and Evolution of Life”, 2nd ed., Adv. Astrobiol. Biogeophys., Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 2006, 29–68. (.pdf)

Drake M.J., Campins H. Origin of water on the terrestrial planets. // In “Asteroid, Comets, Meteors”, Proceedings IAU Symposium No. 229, 2005, 381-394.

Halliday A.N. The origin and earliest history of the Earth. // In “Treatise on Geochemistry”, 2003, vol. 1, 509-557.

Horner J., Mousis O., Hersant F. Constraints on the formation regions of comets from their D:H ratios. // *Earth, Moon and Planets*, 2007, vol. 100, no. 1-2, 43-56.

Jehin E., Manfroid J., Hutsemékers D., Arpigny C., Zucconi J.-M. Isotopic ratios in comets: Status and perspectives. // *Earth, Moon and Planets*, 2009, vol. 105, no. 2-4, 167-180.

McKeegan K.D., Leshin L.A. Stable isotope variations in extraterrestrial materials. // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, vol. 43; no. 1, 279-318.

Mottl M.J., Glazer B.T., Kaiser R.I., Meech K.J. Water and astrobiology. // *Chemie der Erde – Geochemistry*, 2007, vol. 67, no. 4, 253-282.

Pepin R.O. On the origin and early evolution of terrestrial planet atmospheres and meteoritic volatiles. // *Icarus*, 1991, vol. 92, 2-79.

Porcelli D., Pepin R.O. The origin of noble gases and major volatiles in the terrestrial planets. // In “Treatise on Geochemistry”, 2003, vol. 4, 319-347.

Porcelli D., Turekian K.K. The history of planetary degassing as recorded by noble gases. // In “Treatise on Geochemistry”, 2003, vol. 4, 281-318.

Tolstikhin I.N., O’Nions R.K. The earth’s missing xenon: a combination of early degassing and of rare gas loss from the atmosphere. // *Chemical Geology*, 1994, vol. 115, 1-6.

Villanueva G.L., Mumma M.J., Bonev B.P., DiSanti M.A., Gibb E.L., Böhnhardt H., Lippi M. A sensitive search for deuterated water in comet 8P/Tuttle. // *Astrophysical Journal*, 2009, vol. 690, no. 1, L5-L9.

РЕКОНСТРУКЦИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОТОКОРЫ РАННЕЙ ЗЕМЛИ И ЕЕ РОЛИ В ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА ПЕРВИЧНЫХ АТМОСФЕРЫ И ГИДРОСФЕРЫ

Научный руководитель: д.г.-м.н. С.А. Силантьев

Исполнители: С.А. Силантьев, А.А. Арискин, Б.А. Базылев, М.В. Мироненко,
А.А. Новоселов, Я.В. Бычкова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

В 2009 году главное внимание участников исследований по теме «Реконструкция условий формирования протокры Земли и ее роли в эволюции состава первичных атмосферы и гидросферы» было сконцентрировано на кинетико-термодинамическом моделировании химических взаимодействий в системе протокры - первичная гидросфера - первичная атмосфера. Проведенное моделирование было посвящено двум основным проблемам: оценке поведения величины отношения K/Na в хадейской геосистеме при различных отношениях вода/порода (1) и попытке создания модели формирования древнейших кор выветривания (2).

1. Поведение величины отношения K/Na в системе протокры - первичная гидросфера - первичная атмосфера при различных отношениях вода/порода

В недавно опубликованных работах наших коллег (Наточин, Рыженко, Галимов, 2008; Рыженко, Галимов, 2008) было высказано предположение, что наиболее благоприятные условия среды для возникновения жизни на Земле создавались в «калиевых» водных бассейнах, где при существовании восстановленной атмосферы содержание калия в водном растворе было выше содержания натрия. В исследовании, проведенном нами в отчетном году, была предпринята попытка выявить условия, при которых отношение K/Na в растворе могло бы быть больше 1 при нейтральной атмосфере, состоящей из углекислого газа.

Исследование проводилось с помощью кинетико-термодинамического моделирования на базе программного комплекса GEOCHEQ (база термодинамических констант на основе SUPCRT92) (Мироненко и др., 2008). Моделировался процесс взаимодействия базальтового коматиита с конденсатом вулканических газов (рис.1.1). Данный подход уже применялся нами (Новоселов, Силантьев, в печати). Расчеты производились при температуре 15°C, давлении 1 бар и отношениях вода/порода 10, 1 и 0.1. Продолжительность взаимодействия в системе вода – порода составляла 100 млн лет.

Растворение первичных минералов

При всех рассмотренных отношениях вода/порода изменение первичного минерального состава в базальтовом коматиите характеризуется общим трендом (рис.1.2, 1.3). Все первичные минералы практически полностью растворяются, за исключением анортита, доля которого в итоге может составлять несколько процентов от начального значения. С ростом отношения вода/порода прямо пропорционально возрастает скорость

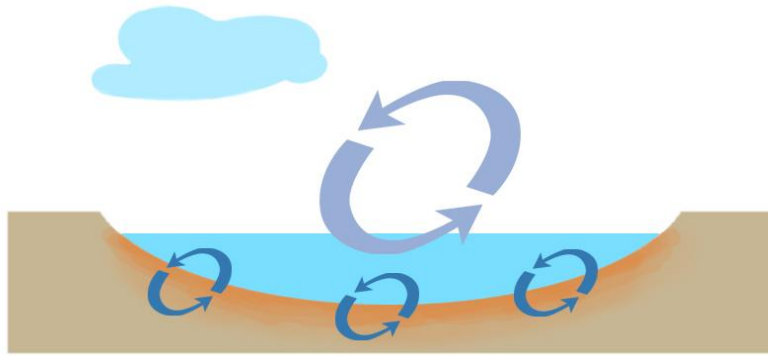


Рис. 1.1. Схема модели

растворения оливина. Вместе с тем, доля не растворившихся минеральных фаз в системе возрастает. В целом можно отметить, что система практически достигает равновесия при всех принятых отношениях вода/порода, что подтверждается сравнением результатов кинетико-термодинамического и равновесно-термодинамического моделирования.

Вторичная минерализация

При всех отношениях вода/порода в базальтовом коматиите, реагирующем с водным раствором, развиваются схожие ассоциации вторичных минералов (рис.1.4, 1.5, 1.6). На первом этапе, на фоне резко возрастающего значения рН, отлагаются аморфный кремнезем и пирит. За ними следует минеральная ассоциация аморфного кремнезема с гетитом, пиритом, карбонатами (доломит и магнезит) и кальциевым монтмориллонитом. На завершающем этапе аморфный кремнезем ассоциирует с натровым монтмориллонитом, карбонатными минералами, гетитом и иллитом. При увеличении отношения вода/порода скорость вторичного минералообразования снижается.

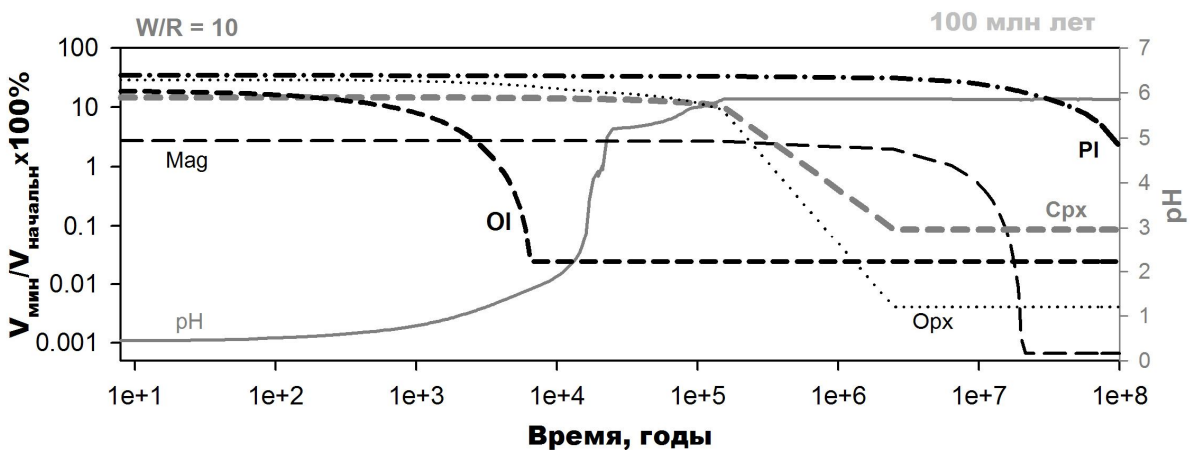


Рис. 1.2. Растворение первичных минералов в базальтовом коматиите при W/R = 10

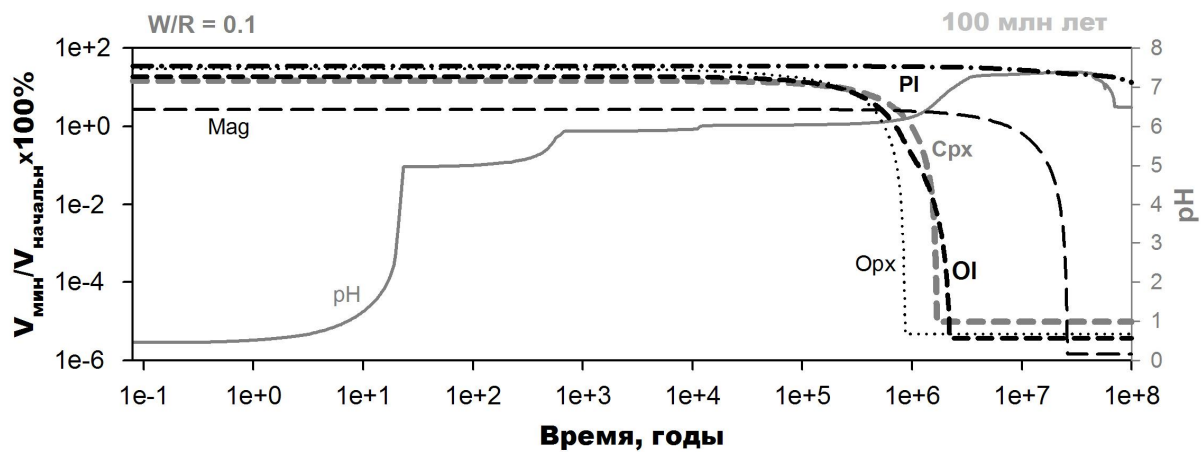


Рис. 1.3. Растворение первичных минералов в базальтовом коматиите при $W/R = 0.1$

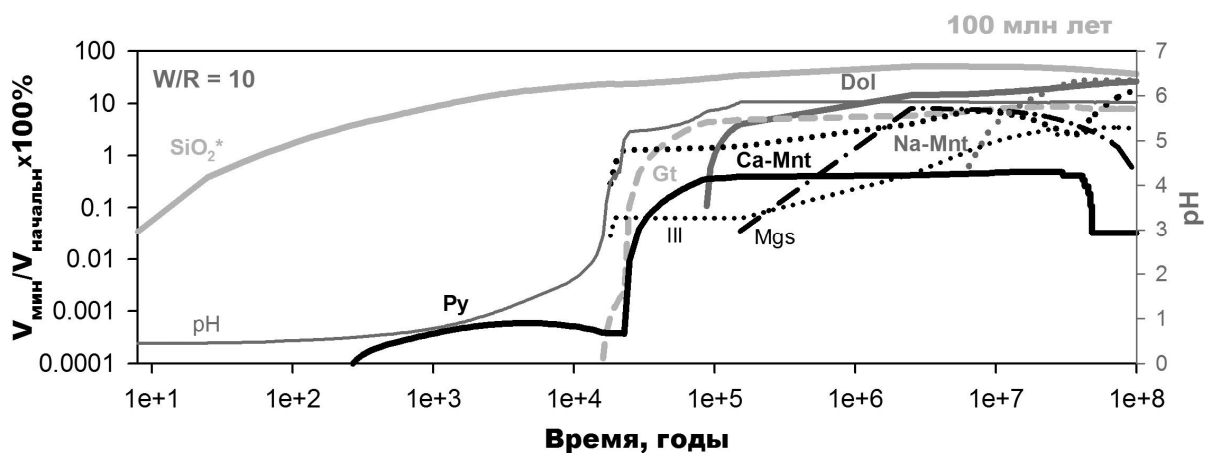


Рис. 1.4. Вторичное минералообразование в базальтовом коматиите при $W/R = 10$

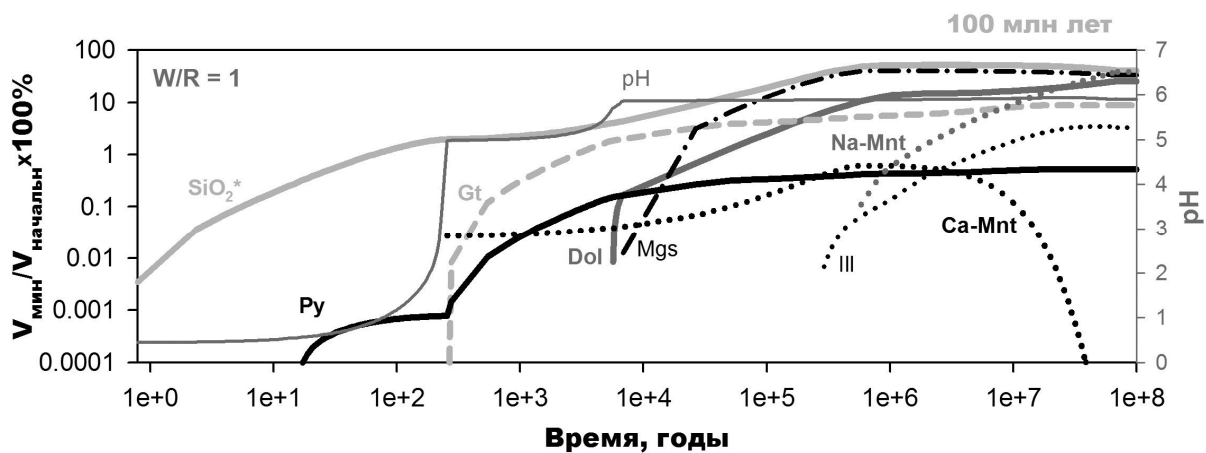


Рис. 1.5. Вторичное минералообразование в базальтовом коматиите при $W/R = 1$

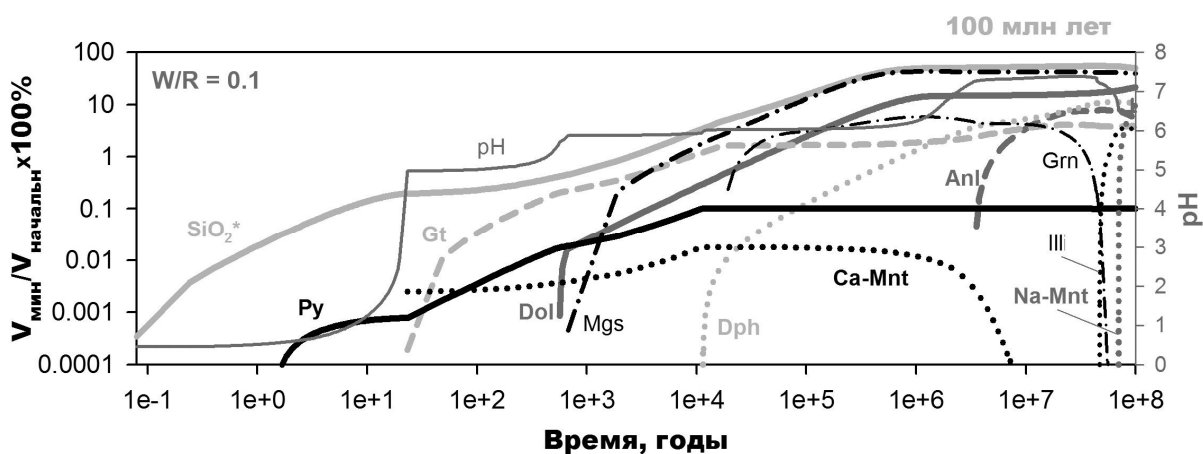


Рис. 1.6. Вторичное минералообразование в базальтовом коматиите при $W/R = 0.1$

Изменение состава водного раствора

Результаты моделирования продемонстрировали, что при взаимодействии базальтового коматиита с раствором анионный состав последнего не претерпевает значительных изменений (рис.1.7, 1.8). В противоположность этому, катионный состав раствора в ходе его взаимодействия с породой значительно изменяется. Сразу после начала взаимодействия при всех принятых величинах отношения вода/порода раствор обогащается железом, магнием, кальцием, натрием и калием (рис.1.9, 1.10, 1.11). После завершения стадии конгруэнтного растворения преобладающим катионом в растворе становится магний. При всех отношениях вода/порода раствор обогащен железом и кремнием. Для отношения вода/порода 0.1 на завершающем этапе взаимодействия преобладающими катионами в растворе становятся натрий и калий. При достижении максимума pH раствора в нем резко уменьшается концентрация алюминия. В процессе взаимодействия в растворе постепенно снижается концентрация кальция.

Полученные при проведенном в 2009 году моделировании данные позволяют предполагать, что основным фактором, влияющим на поведение K и Na в растворе, является их исходное содержание в взаимодействующей с ним породе. Поэтому практически при всех принятых параметрах рассмотренной системы концентрация натрия в растворе была выше концентрации калия ($K/Na < 1$). Лишь в одном случае, при $W/R = 0.1$ и $t = 44.5 - 52.7$ млн. лет отношение K/Na в растворе оказалось выше 1 (рис.1.11). Таким образом, в результате произведенных расчетов можно констатировать, что даже в условиях атмосферы, состоящей из углекислого газа, могут существовать растворы с величиной отношения K/Na больше единицы. Очевидно, это может быть объяснено последовательностью образования вторичных минералов: в нашем случае осаждением из раствора Na-монтмориллонита и последующем - иллита. Следует заметить, что вероятность преобладания калия над натрием в модельной системе заметно повышается с уменьшением отношения вода/порода.

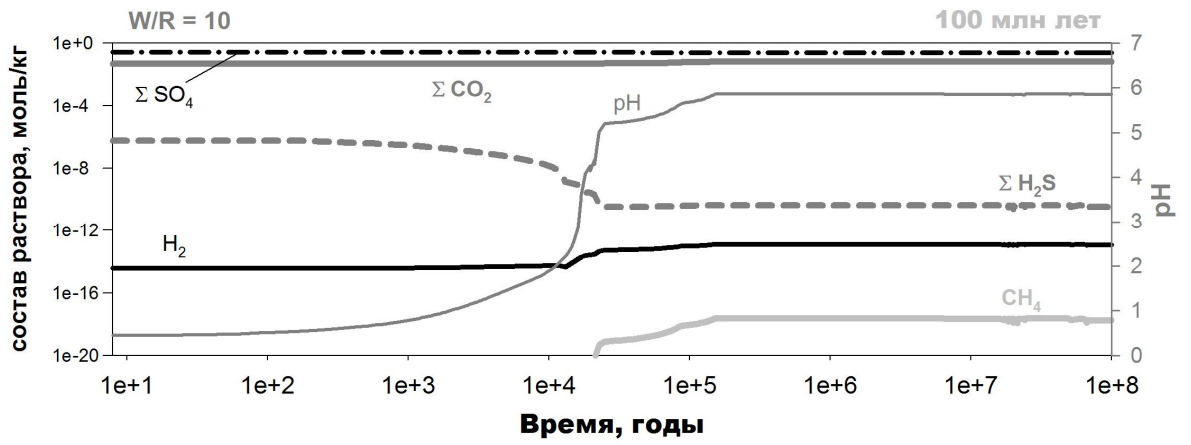


Рис. 1.7. Изменение содержания растворенных газов в растворе при W/R = 10

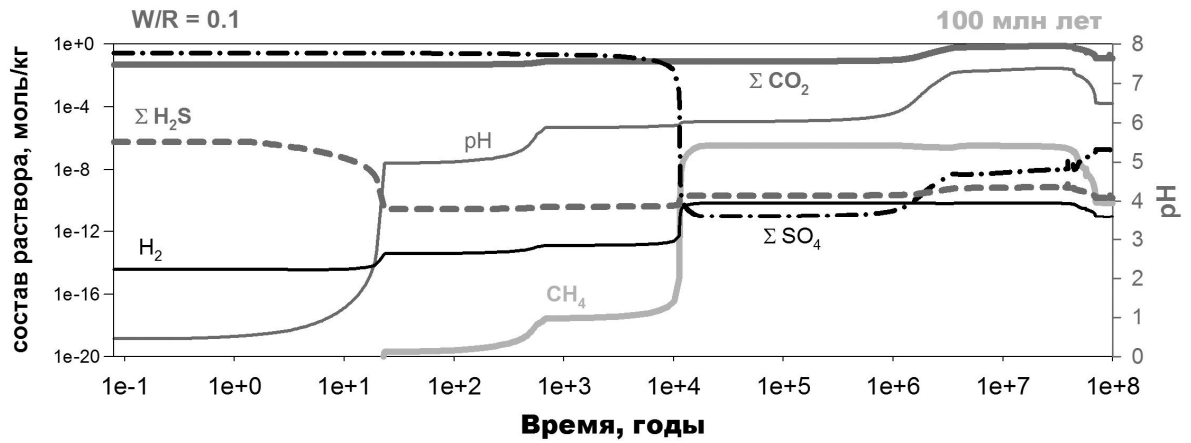


Рис. 1.8. Изменение содержания растворенных газов в растворе при W/R = 0.1

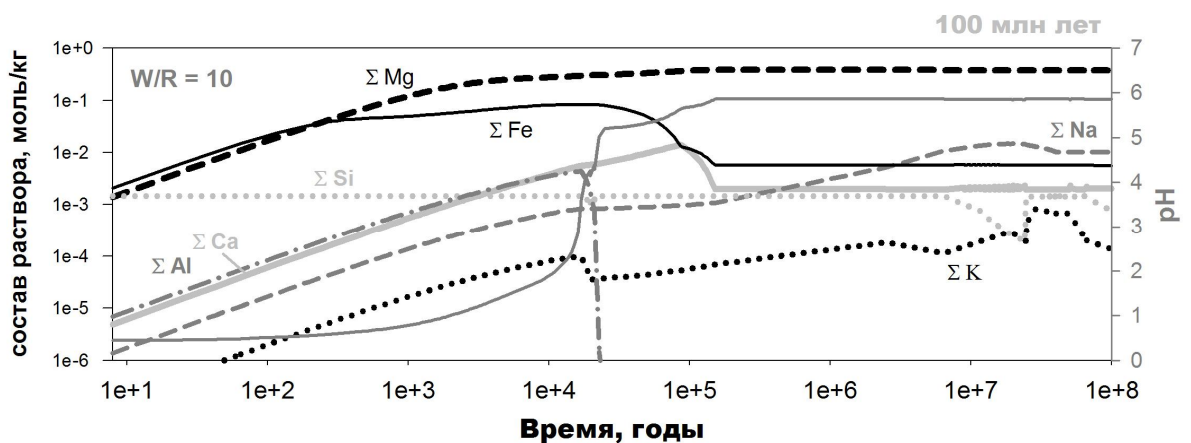


Рис. 1.9. Поведение катионов в растворе при W/R = 10

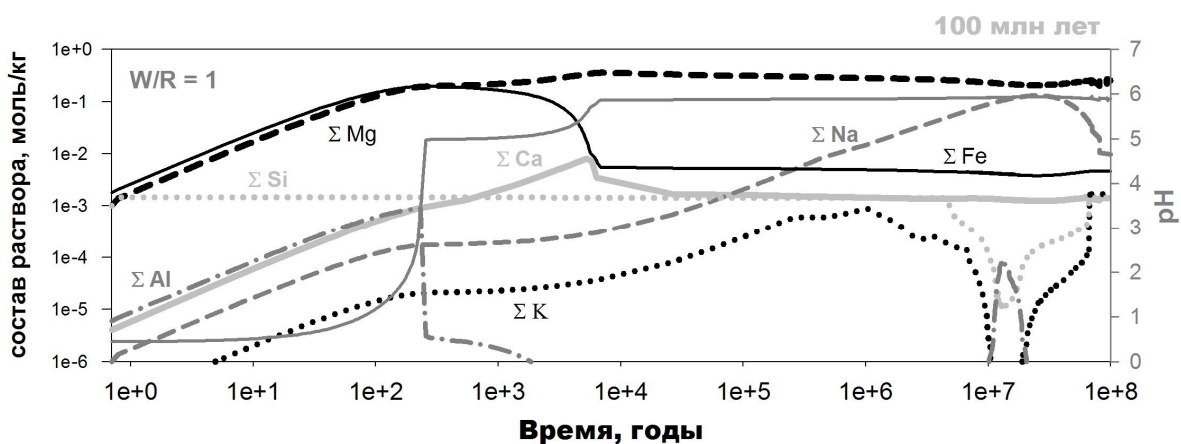


Рис. 1.10. Поведение катионов в растворе при $W/R = 1$

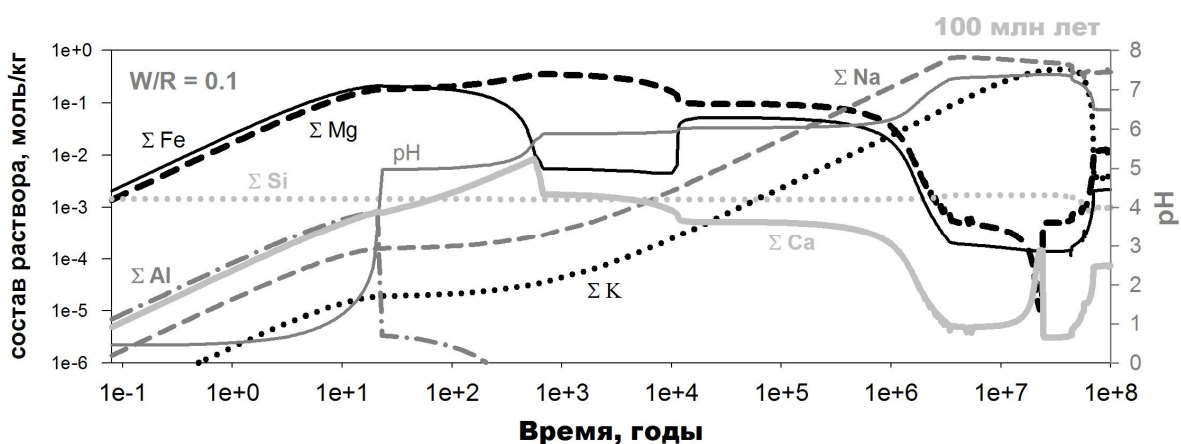


Рис. 1.11. Поведение катионов в растворе при $W/R = 0.1$

Не вызывает сомнения, что высокое K/Na отношение в водном растворе реализуется гораздо эффективнее в том случае, когда он находится во взаимодействии с коровым субстратом, характеризующимся высоким содержанием калия, например, с корами выветривания.

2. Модель формирования кор выветривания

При исследовании архейских базальтовых кор выветривания Карелии (Алфимова, 2007) было показано, что в отличие от современных кор выветривания, при образовании которых происходит вынос из протолита натрия и калия, в более древних аналогичных образованиях (3.2 Ga) активно выносятся только натрий, в то время как калий, характеризуется относительно инертным поведением.



Рис. 2.1. Схема модели

Для моделирования формирования кор выветривания был написан специальный программный модуль, который позволяет имитировать многократное «промывание» породы водным раствором постоянного состава (рис.2.1).

При расчетах использовались те же, что и рассмотренные выше составы базальтового коматиита и конденсата вулканического газа. Продолжительность единичного расчета составила 0.05^* года. Всего через блок породы прошло 40 000 волн водного раствора. Отношение вода/порода - 0.016^{**} . Температура - 15°C . Давление атмосферы, состоящей из CO_2 - 1 бар.

Согласно результатам моделирования (таблица 2.1, 2.2, рис. 2.2, 2.3) по мере изменения исходных силикатов породы натрия, кальция, магний и железо почти полностью выносятся, тогда как содержание кремнезема и калия в породе

относительно возрастает. Установлено значительное изменение объема исходной породы (базальтовый коматиит) по мере промывания его водным раствором. На первом этапе промывания, за счет формирования вторичных минералов, общий объем породы резко возрастает и достигает максимума (140 % от объема исходной породы) через 6.75 лет после начала выветривания.

Таблица 2.1. Изменение состава породы, вес. %

	Неизменная порода	7 лет	35 лет	100 лет	2000 лет
SiO ₂	48.76	41.06	57.24	74.27	98.33
Al ₂ O ₃	9.36	7.83	10.58	7.72	1.13
Fe ₂ O ₃	3.07	7.55	11.60	12.83	0.001
FeO	8.04	1.57	0.44	0.0008	0.00
MgO	21.65	6.73	6.90	0.47	0.005
CaO	8.05	15.70	3.68	1.15	0.10
Na ₂ O	0.90	0.72	0.38	0.30	0.003
K ₂ O	0.16	0.13	0.17	0.22	0.24
H ₂ O	0.00	0.62	2.41	3.04	0.20
CO ₂	0.00	17.86	6.20	0.00	0.00

Таблица 2.2. Состав раствора после взаимодействия с субстратом, мол/кг H₂O

	Исходный раствор	7 лет	35 лет	100 лет	2000 лет
K	0.00E+00	5.86E-04	4.35E-09	1.58E-05	1.43E-05
Mg	0.00E+00	3.86E-01	2.77E-01	9.86E-04	1.59E-05
Ca	0.00E+00	1.44E-03	9.91E-02	3.13E-04	3.00E-06
Al	0.00E+00	2.49E-09	1.20E-02	4.97E-03	1.07E-04
C	4.60E-02	7.55E-02	5.82E-02	4.69E-02	4.69E-02
Si	0.00E+00	1.45E-03	7.21E-06	1.45E-03	1.45E-03
S	2.62E-01	2.54E-01	2.61E-01	2.62E-01	2.62E-01

* - продолжительность единичного расчета обусловлена особенностью программы Geosheq. Данное значение минимально, при котором при данных P-T условиях будет происходить изменение исходной породы;

** - данное отношение вода/порода получено при условии, что в год выпадает 1000 мм осадков (среднее значение для современной Земли), взаимодействие длится 0.05 года и охватывает толщу породы мощностью 1 м.

Na	0.00E+00	7.80E-03	4.01E-03	3.56E-04	3.60E-06
Cl	2.60E-01	2.59E-01	2.59E-01	2.60E-01	2.60E-01
Fe	0.00E+00	5.82E-03	5.70E-04	1.22E-02	8.54E-07
pH	0.445	5.857	5.446	0.491	0.446

Далее в результате растворения вторичных минералов, общий объем породы уменьшается и в конце расчетного периода составляет 73 % от объема исходной породы.

Для коры выветривания, развивающейся по базальтовому коматииту, характерны 3 главных последовательно образующихся минеральных ассоциации:

1. Аморфный кремнезем, карбонаты, гетит, пирит (общий объем породы возрастает) (первые 7 лет);

2. Аморфный кремнезем, гетит, монтмориллониты, иллит (сокращение общего объема породы, к концу периода в породе не остается первичных минералов, резко снижается pH раствора) (7 - 50 лет);

3. Аморфный кремнезем, монтмориллониты, иллит, гетит (сокращение общего объема породы) (50 - 2000 лет).

По прошествии 2000 лет в результате промывания водным раствором базальтового коматиита образуется кора выветривания, состоящая из аморфного кремнезема (96.4 об.%) и иллита (3.3 об.%). Сходный механизм химического выветривания базальта и формирования его коры выветривания был описан в (Гаррелс, Макензи, 1974).

Для проверки потенциальной способности субстрата подобного состава выступать в качестве донора калия для древнейших водных резервуаров были проведены расчеты по алгоритму, описанному в первой части настоящего отчета. Рисунки 2.4 и 2.5 наглядно демонстрируют, что кора выветривания, образованная по базальтовому коматииту при его длительном взаимодействии с водным раствором может рассматриваться как субстрат, который в состоянии обеспечить в растворе высокие величины отношения K/Na (>1).

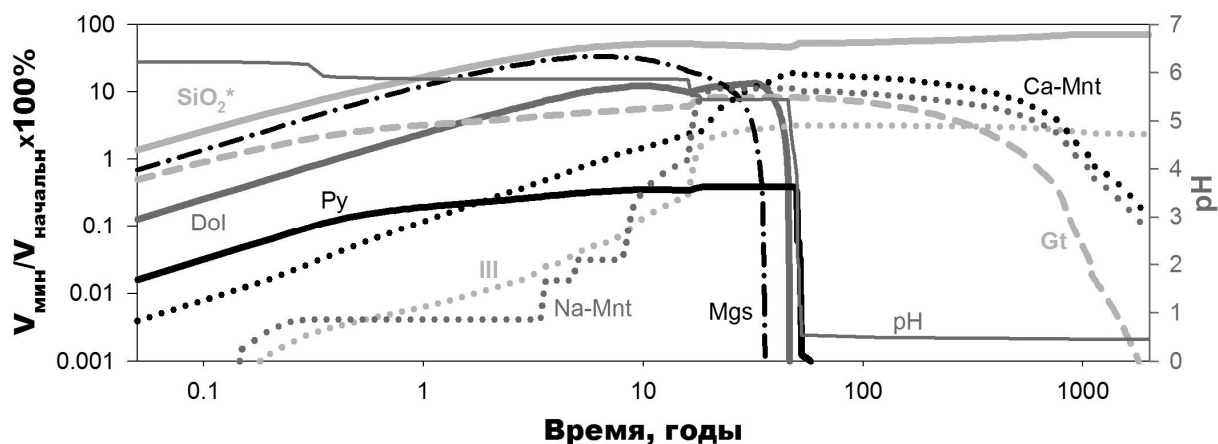


Рис. 2.2. Вторичное минералообразование

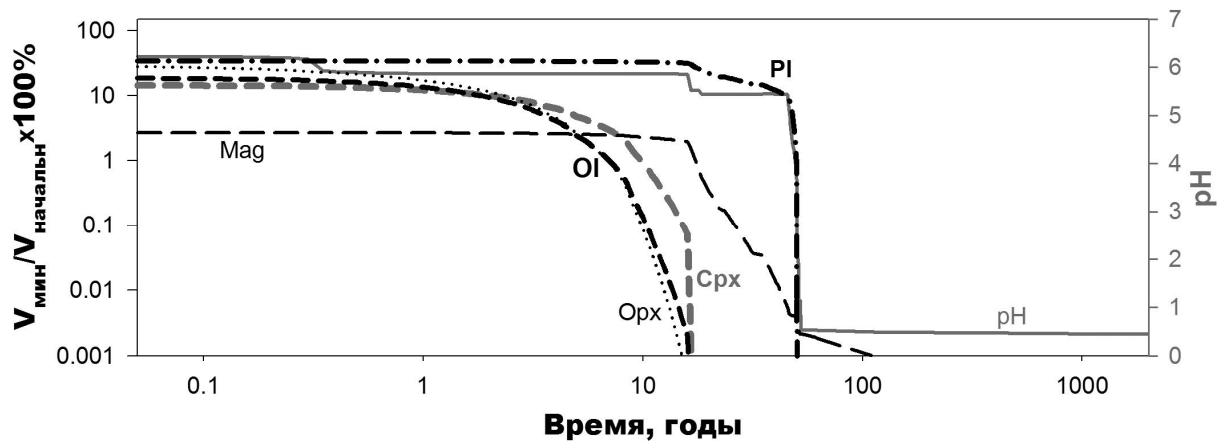


Рис. 2.3. Растворение первичных минералов

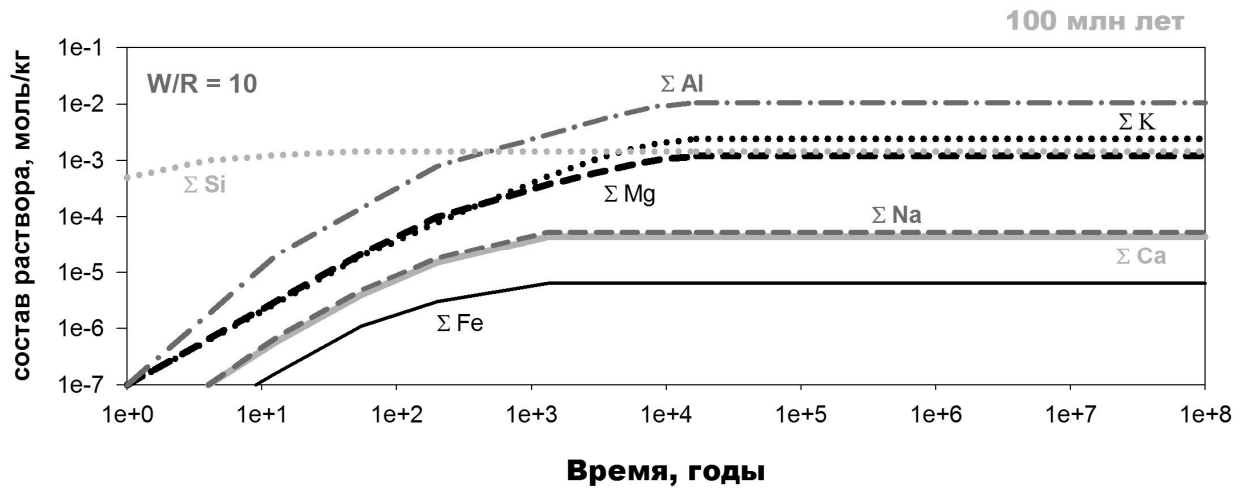


Рис. 2.4. Поступление катионов при взаимодействии водного раствора с корой выветривания при $W/R = 10$, $K/Na = 45$

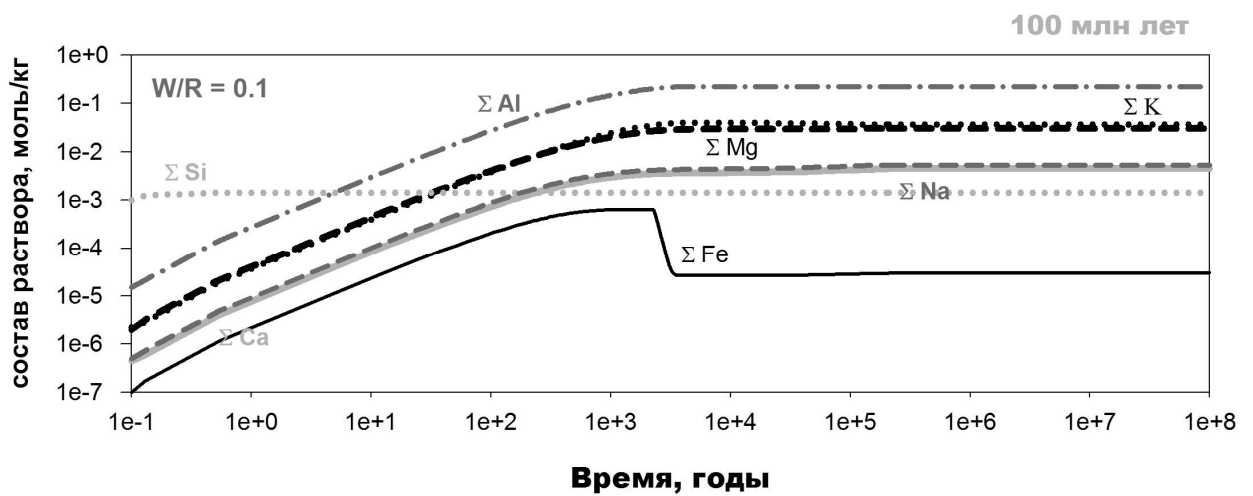


Рис. 2.5. Поступление катионов при взаимодействии водного раствора с корой выветривания при $W/R = 0.1$, $K/Na = 6.8$

Полученные в 2009 году результаты позволяют предполагать, что на ранних этапах формирования протокры Земли могли существовать локальные обстановки, в которых были реализованы условия для высоких отношений К/Na в водной среде.

В 2009 году была подготовлена и сдана в печать в журнал «Геохимия» статья «Гидротермальные системы хадейского океана и их влияние на баланс вещества в системе кора-гидросфера-атмосфера ранней Земли» (авторы – А.А.Новоселов, С.А.Силантьев)

Список литературы

Алфимова Н.А., Раннедокембрийские коры Карелии. Автореферат диссертации, Санкт-Петербург, 2007, 18 с.

Галимов Э.М., Рыженко Б.Н., Разрешение К/Na-биогеохимического парадокса // Доклады РАН. 2008. Т. 421. № 3. С. 375-377

Гаррелс Р., Макензи Ф. Эволюция осадочных пород, М., Мир, 1974, 272 с.

Мироненко М.В., Мелихова Т.Ю., Золотов М.Ю., Акинфиев Н.Н. GEOCHEQ_M – комплекс для термодинамического и кинетического моделирования геохимических процессов. Версия 2008 года. Вестник Отделения наук о Земле РАН. 2008. № 1(26). URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/mineral-22.pdf

Наточин Ю.В., Рыженко Б.Н., Галимов Э.М., Роль солевого состава (К/Na) водной среды в биологической эволюции // В: Проблемы зарождения и эволюции биосферы. URSS. Москва. 2008. С.403-409

Новоселов А.А., Силантьев С.А., Гидротермальные системы хадейского океана и их влияние на баланс вещества в системе кора-гидросфера-атмосфера ранней Земли // Геохимия, в печати.

ВРЕМЯ ЗАРОЖДЕНИЯ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ КОРЫ В РАННЕЙ ИСТОРИИ ЗЕМЛИ: ИЗОТОПНОЕ И ГЕОХИМИЧЕСКОЕ (U-ТН-РВ, Нf, О, REE) ИЗУЧЕНИЕ ТЕРРИГЕННЫХ ЦИРКОНОВ АРХЕЙСКИХ МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Научные руководители: д.г.-м.н. Е.В. Бибикова, д.г.-м.н. Ю.А. Костицын

Исполнители: Я.В. Бычкова, Ю.А. Невинный, А.А. Федотова, М.М. Фугзан, Т.И. Кирнозова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Проблема эволюции Земли на самой ранней стадии ее формирования, разделения на оболочку и возникновения протокры, несмотря на огромный объем накопленных к настоящему времени данных и разнообразие предложенных гипотез, остается остро дискуссионной. В решении этой проблемы ключевую роль играют методы изотопной геохимии, позволяющие реконструировать геохимический облик главных резервуаров, участвовавших в образовании первой коровой оболочки Земли, а также оценить длительность главных процессов корообразования на раннем этапе.

Большой вклад в наше знание о ранней коре Земли вносят терригенные цирконы древнейших метаосадочных пород. Содержащаяся в них изотопная и геохимическая информация может проливать свет на первичную природу пород уже денудированных с поверхности Земли и недоступных непосредственному изучению. Терригенный циркон кластогенных осадков, как правило, сохраняет изотопную и геохимическую память о первичном источнике минерала. Именно цирконы в кварцитах и конгломератах позднеархейского (около 3.0 млрд. лет) зеленокаменного пояса в блоке Илгарн, Западная Австралия, позволили расшифровать возраст и первичную природу самой ранней коры Земли (≥ 4.0 млрд. лет), хотя протолита этих пород уже не сохранилось. Этот, не доживший до нашего времени континент, является на сегодняшний день единственным континентом, возникшим в эпоху Хадей (4.5-4.0 млрд. лет), предшествующую архею в современной геохронологической шкале. Изотопный состав гафния и кислорода в древнейших цирконах, распределение редкоземельных элементов в них позволяют некоторым авторам говорить о возникновении первой коры средне-кислого состава и о существовании воды на земной поверхности уже более 4.0 млрд. лет назад. Наиболее интересны данные об изотопном составе гафния в цирконах. Так, исследование изотопного состава гафния в древнейших породах Австралии возрастом более 4.0 млрд. лет дало ценные сведения о характере ранней коры Земли, установило недеплетированный характер источника этих пород (Amelin et al., 1999, Valley et al., 2006).

Ценные сведения о генезисе циркона могут быть получены при изучении изотопного состава кислорода в этом минерале. Исследования последних лет установили низкий коэффициент диффузии кислорода в цирконах, а локальные изотопные исследования кислорода продемонстрировали различный изотопный состав кислорода цирконов различного генезиса (Peck et al., 2001). Цирконы магматического, ювенильного генезиса имеют величину $\delta^{18}\text{O}$ равную $+5.5 \pm 1\%$. Большие величины $\delta^{18}\text{O}$ свидетельствуют о процессах контаминации расплава с вовлечением осадочных или метаморфических пород, имевших контакт с водой. Изучение изотопного состава кислорода в цирконах детритового генезиса в конгломератах Мт Харриер (блок Илгарн)

установило существование цирконов с величиной $\delta^{18}\text{O}$, превышающей 10‰, что указывает на существование континентальной коры и свободной воды, т.е. океана, в момент образования пород возрастом в 4.4 млрд. лет (Mojzsis et al., 2001, Harrison et al., 2008).

Однако более тщательное исследование изотопного состава кислорода в участках цирконов, имеющих конкордантные значения возраста, превышающие 4.0 млрд. лет (Nemchin et al., 2006) не установило величин $\delta^{18}\text{O}$ превышающих 6-7‰, что не позволяло говорить о наличии свободной воды в это время. Не однозначны также данные о распределении редкоземельных элементов в древнейших цирконах. Некоторые авторы (Wild et al., 2001; Valley et al., 2008) полагают, что характер распределения редкоземельных элементов в древнейших цирконах свидетельствует об их кристаллизации из расплава гранитного состава. Однако Sm-Nd изотопная система в цирконах, как правило, нарушена, следовательно, возможно ожидать нарушенное соотношение и всех прочих редкоземельных элементов. О кристаллизации из расплава гранитного состава, по мнению ряда авторов, говорит и наличие в древнейших цирконах включений кварца и полевых шпатов. В то же время изучение цирконов ударного происхождения в породах основного состава Садбери (Канада) показало, что в результате удара в расплавах, образовавшихся при магматической дифференциации, кристаллизовались цирконы, содержащие включения кварца и полевых шпатов (Darling et al., 2009). Таким образом, для окончательного решения вопроса о происхождении древнейших цирконов в конгломератах блока Илгарн нужны дополнительные тщательные исследования.

Оценивая перспективы различных осадочных пород на присутствие древнейших цирконов А. Натман показал, что наиболее перспективными являются метаосадочные породы позднего архея. Авторы не обнаружили в метаосадочных породах возрастом более 3.5 млрд. лет цирконов древнее 3.9 млрд. лет.

На территории Восточно-Европейского кратона самые древние образования палеоархейского возраста были обнаружены в пределах Украинского щита. Согласно современным представлениям, Украинский щит состоит из отдельных блоков, разделенных глубинными разломами, сутурными зонами. Наиболее древние породы слагают гранит-зеленокаменную область Среднего Приднепровья и известны в двух высоко метаморфизованных регионах: Подольском, на западе, и Приазовском (на востоке щита). Детальные геохронологические исследования Среднеприднепровского региона не выявили возрастов древнее 3.3 млрд. лет, как для пород фундамента зеленокаменных поясов, так и для вулканитов самих поясов. Цирконы возрастом в 3.6-3.7 млрд. лет, были нами датированы в двух регионах. В центральной части щита - в тоналитах и ультрабазитах Новопавловского комплекса, вскрытого скважинами в пределах Орехово-Павлоградской тектонической зоны, расположенной между Среднеприднепровским и Приазовским доменами. На западе щита, в тоналитах и эндербитах днестрово-бугской серии, вблизи Голованенской сутурной зоны, расположенной вдоль восточной границы Подольского блока.

В данном исследовании мы подошли к изучению ранней коры Украинского щита путем изотопного датирования цирконов из позднеархейских метаосадочных пород Сорокинского зеленокаменного пояса Приазовского домена.

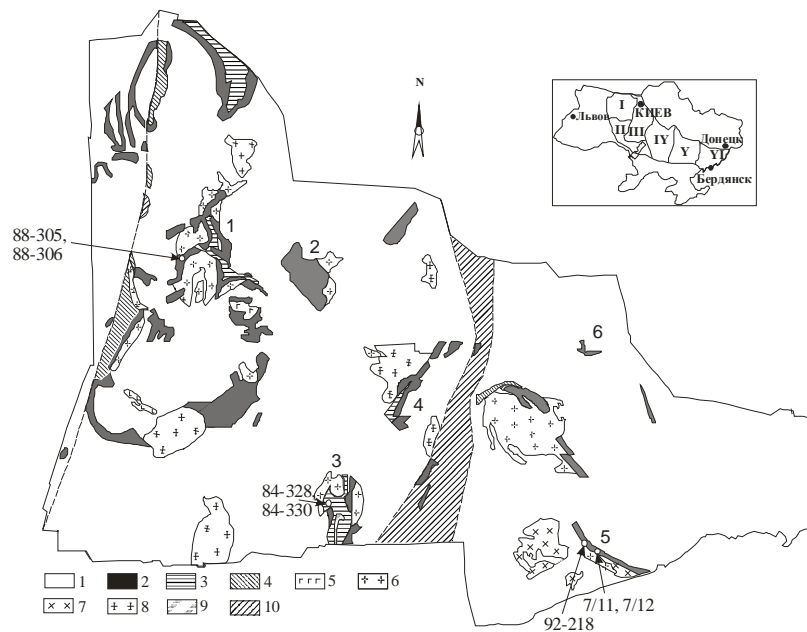


Рис. . Схематическая карта Среднеприднепровского и Приазовского мегаблоков с точками отбора проб метатерригенных пород в мезоархейских зеленокаменных структурах. 1 - архейские плагиогранитоиды и породы гранулит-гнейсовых комплексов; 2-3 зеленокаменные пояса: 2 - вулканогенные породы, 3 - метаосадочные породы; 4 - криворожская серия (протерозой); 5 - интрузии габброидов; 6 - интрузии гранитоидов ТТГ; 7 - интрузии гранодиоритов; 8 - мезоархейские калиевые граниты; 9 - интрузии ультраосновных пород; 10 - Орехово-Павлоградская структура. Зеленокаменные структуры: 1 - Верховцевская, 2 - Сурская, 3 - Белозерская, 4 - Конская, 5 - Сорокинская, 6 - Федоровская, На врезке: мегаблоки - I - Северо-Западный, II - Днестровско-Бугский, III - Росинско-Тикичский, IV - Ингуло-Ингулецкий, V - Среднеприднепровский, VI - Приазовский.

Зеленокаменные пояса на Приазовском блоке представлены многочисленными наложенными (рифтогенными) структурами - Новогоровской, Косивцевской, Сорокинской и др. Рис. Они представляют собой моноклинальные или синклинальные структуры, шириной до 1,5 км, которые расположены в пределах крупных региональных разломов, разделяющих блоки раннеархейской консолидации. Сорокинская зеленокаменная структура расположена в юго-восточной части Приазовского домена

Длина структуры около 35 км, ширина – до 1.2 км. Осадочно-вулканогенные породы смяты в синклинальную складку с симметричным строением крыльев.

В составе метаконгломерат-песчаниково-глиноземистой крутобалкинской свиты преобладают глиноземистые сланцы с биотитом, мусковитом, гранатом, ставролитом, силлиманитом, турмалином. В этих породах присутствуют редкие тела амфиболитов. Стратотипический разрез свиты на дневной поверхности расположен в правом борту долины р. Берда, между устьями балок Должик (на севере) и Собачья (на юге).

Они прорываются гранодиоритами Осипенковского массива возрастом 2,83 млрд. лет, что свидетельствует об архейском возрасте крутобалкинской свиты.

Нами проведено U-Pb изотопное датирование акцессорных цирконов из различных метаосадочных пород Сорокинского зеленокаменного пояса Приазовского блока Украинского щита.

Изотопное датирование цирконов было проведено U-Th-Pb точечным методом на масс-спектрометре вторичных ионов CAMECA 1270, NORDSIM, в Шведском музее Естественной истории, в Стокгольме.

Изотопный состав неодима и самария измерен на многоколлекторном масс-спектрометре Triton. Определение концентраций Sm и Nd проведено методом изотопного разбавления с использованием смешанного трассера $^{150}\text{Nd} + ^{149}\text{Sm}$ с точностью 0.1% для $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и 0.005% для $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Измеренное отношение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ нормализовано к

$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \cong 0.241572$, что соответствует $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Модельные возрасты пород (T_{DM}) [18] рассчитаны исходя из следующих значений для деплетированной мантии: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.513151$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.212$.

Нами были выделены цирконы из 4 проб метаосадочных пород крутобалкинской свиты Сорокинской структуры. Три пробы были взяты из обнажения в стратотипическом разрезе балки Собачей. Это мусковит-биотитовые гнейсы (пробы 7/11, 5/88) и кварцит (проба CU-1), и одна проба мусковит-биотитовых гнейсов (92-218) была отобрана в районе хутора Сороки.

Химический состав пород представлен на диаграммах.

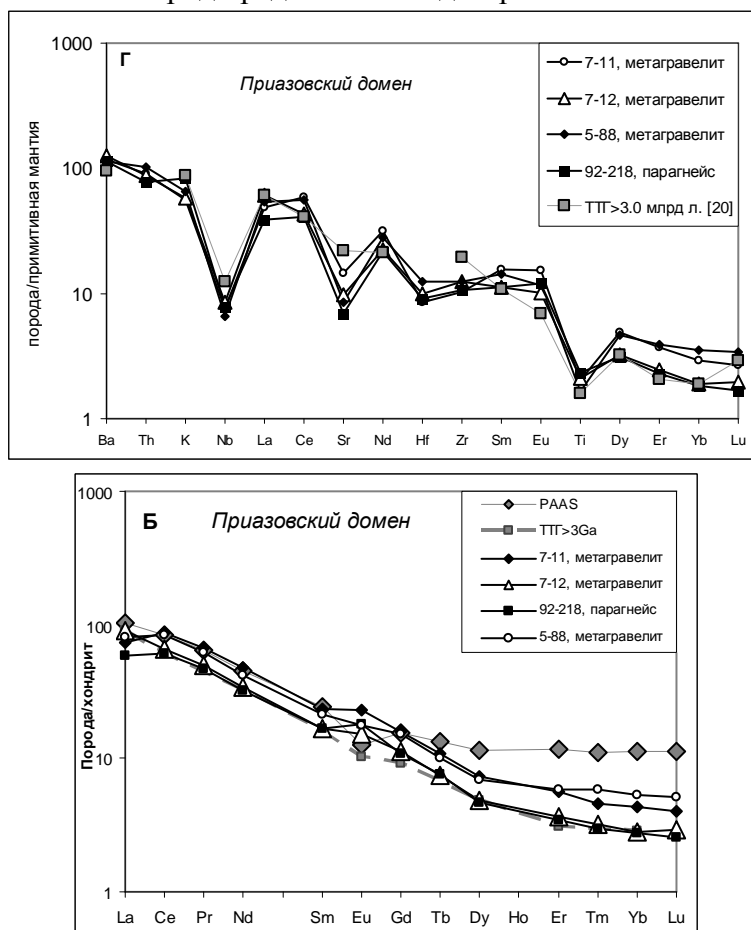


Рис. 2.

Из анализа данных видно, что гнейсы и кварциты Сорокинской структуры Приазовского блока, приближаются по содержаниям элементов-примесей, в том числе РЗЭ (La_N/Yb_N от 17 до 32) к породам тоналит-трондьемит-гранодиоритовых серий и не проявляют сходства с постархейскими глинистыми сланцами и с архейскими аргиллитами. Отношения Cr/Ni , Co/V являются достаточно низкими, тем не менее, эти отношения для изученных нами первично осадочных пород Приазовского блока выше, чем для среднеархейских аргиллитов. Это указывает на то, что в области сноса присутствовали магнезиальные мафит-ультрамафитовые породы.

Цирконы, выделенные из кварцита и высокоглиноземистых метаосадков крутобалкинской свиты Сорокинской структуры были изучены минералогически, были получены катодолуминесцентные изображения, продемонстрировавшие двухфазное строение большинства зерен – ядро, часто очень неоднородное и одно или несколько обрастаний.

Изотопное датирование цирконов на ионном микрозонде NORDSIM, в Стокгольме проводилось в два этапа. На первом этапе определялся лишь изотопный состав свинца и

рассчитывался возраст по изотопному отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Такое предварительное исследование было проведено для 110 зерен циркона. По полученным результатам были выбраны наиболее перспективные для нашей задачи – определения возраста терригенной составляющей, точки цирконов, и в них проведено полное U-Th-Pb изотопное исследование, результаты которого приведены на графиках.

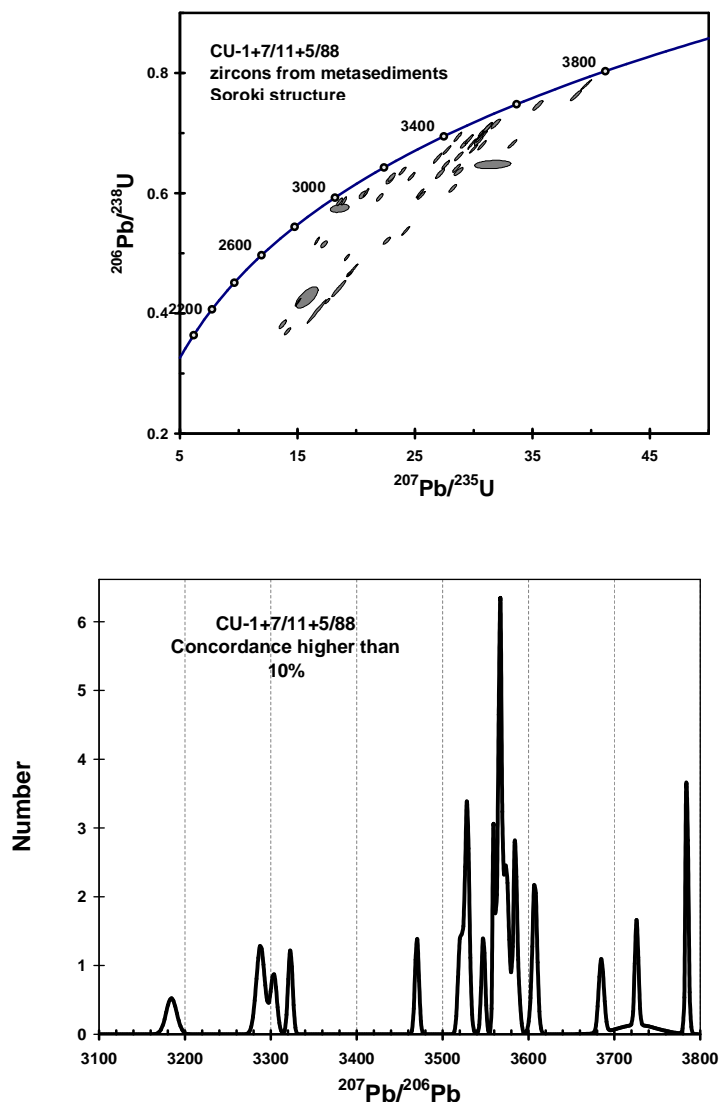


Рис. 3.

Около 40% ядер цирконов имели изотопные возрасты выше 3500 млн. лет, в 5 ядрах возраст превосходил 3700 млн. лет (Рис. 3). Содержание урана в двух самых древних ядрах, возрастом 3784 млн. лет 150- 320 ppm, величина торий-уранового отношения 0.4-0.7. Цирконы возрастом 3.5-3.6 млрд. лет имеют умеренные содержания урана 100-200 ppm и величину Th/U отношения около 0.5. Обрастания на ядрах представлены двумя различными генерациями – высоко и низко-урановыми. Возраст метаморфических обрастаний оценен в 3.2-3.3 млрд. лет. Для цирконов с наиболее конкордантными значениями возраста он составляет 3.3 млрд. лет. Содержание урана в светлых в катодоллюминесцентном изображении, низко-урановых обрастаниях менее 100 ppm, величина Th/U отношения 0.5-0.7. Содержание урана в высоко-урановых обрастаниях и самостоятельных темных зернах значительно выше, величина Th/U отношения ниже, изотопные возрасты сильно дискордантны.

Проведенное Sm-Nd изотопное исследование пород в целом, результаты которого приведены в таблице, установило для метаосадков модельные возрасты в интервале 3.42-3.2 млрд. лет.

Образец	Тип породы	Содержание, ppm		Изотопные отношения			T(DM), Ga
		[Sm]	[Nd]	147Sm/144Nd	143Nd/144Nd	± 2σ	
Сорокинская структура Приазовья							
7/12	парагнейс	2.9	18.5	0.0953	0.510626	0.000012	3.28
7/11	парагнейс	2.1	13.1	0.0972	0.510589	0.000008	3.38
	парагнейс	2.2	13.7	0.0985	0.510584	0.000005	3.42

Обсуждение результатов исследования

На основании данных по геохимии изученных нами первично осадочных пород Приазовского мегаблока Украинского щита можно предполагать, что область сноса обломочного материала была сформирована преимущественно породами тоналит-трондъемит-гранодиоритовой (ТТГ) серии и их эффузивными аналогами с некоторым участием магнезиальных пород основного-ультраосновного состава. Мафит-ультрамафитовая специфика вулканитов источника сноса выявлена на основании повышенных по сравнению со значениями для средних архейских аргиллитов отношений Cr/V, Ni/Co. Хорошо выраженная отрицательная аномалия Nb и другие геохимические особенности ТТГ, указывают на их образование за счет плавления погружающейся литосферной плиты в зоне субдукции.

При сравнении изученных парапород Украинского щита со средним составом архейских аргиллитов и с породами архейских поясов близкого возраста, распространенных, в частности в Западной Австралии (блок Илгарн), можно видеть, что парапороды Украинского щита обладают специфическим составом, наследующим особенности геохимии пород ТТГ комплексов, такие как сильно фракционированное распределение РЗЭ с отсутствием отрицательной аномалии Eu и минимумом Nb. Присутствие большего или меньшего количества кварцевого материала в обломочном составе пород влияет на уровень концентраций элементов-примесей, но не на конфигурацию и наклон графиков.

РААС, состав которого рассматривается в качестве оценки среднего состава современной верхней коры, заметно отличен по составу элементов-примесей от состава изученных парапород.

Результаты датирования осадков Сорокинской зеленокаменной структуры Приазовья оказались неожиданными, поскольку весь Приазовский домен представляет собой высоко метаморфизованную архейскую область, в пределах которой возрастов древнее 3.3 млрд. лет ранее обнаружено не было. Наметилось, по крайней мере, три группы возрастов терригенной компоненты в метаосадках Сорокинской структуры.

Шесть ядер цирконов имеют почти конкордантные изотопные возрасты в интервале 3700-3800 млн. лет. Так, точка 39 в цирконе пробы CU1 имеет возраст 3785 ± 2 млн. лет, степень дискордантности -0.9%. Около 50% ядер цирконов имеют возрасты в интервале 3680-3400 млн. лет. Поскольку для многих цирконов изотопные возрасты дискордантны, возможно предположить, что часть цирконов претерпела значительную потерю радиогенного свинца в ходе архейского метаморфизма, что занизило значение возраста и по изотопному отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Практически конкордантен возраст в 3685 ± 6 млн. лет. Слабо дискордантна и группа возрастов в 3570 млн. лет. Возможно, среди этой популяции присутствуют цирконы двух возрастных групп. Низко-урановые обрастания на цирконах имеют возрасты в интервале 3200-3300 млн. лет. Наиболее конкордантный возраст близок к 3300 млн. лет. По-видимому, именно в это время в пределах Приазовья протекали процессы метаморфизма, достигавшего условий

гранулитовой фации. Широкий разброс величины Th/U отношения в цирконах из метаосадков Сорокинской структуры свидетельствует о различных источниках сноса, как по составу пород, так и по их возрасту.

Для Приазовского домена, учитывая, что породы содержат значительную долю кварца, их протолит можно рассматривать как зрелый осадок, испытавший перенос на значительное расстояние, и предполагать, таким образом, что площадь, образованная породами комплекса TTG, была достаточно обширной, а распространение пород этой ассоциации – значительно более широким, чем в настоящее время.

Если искать аналогии ранней истории Украинского щита среди других континентов Земли, то по времени формирования и геохимическим особенностям Украинский щит сопоставим с блоком Пилбара, Австралия.

Таким образом, изучение парапород Украинского щита дает представление о возрасте и ориентировочную оценку состава палеоархейской континентальной коры, не представленной на современном эрозионном срезе. Обнаружен новый фрагмент неоархейской коры, что исключительно важно для оценки масштабов формирования ранней коры Земли.

По проекту сделаны 2 доклада на Международных конференциях и подготовлены 2 статьи, сданные в журналы «Геохимия» и American Journal of Science, in press.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДВИЖЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗНИКЕЛЕВЫХ, СУЛЬФИДНЫХ И СИЛИКАТНЫХ ФАЗ В ЧАСТИЧНО РАСПЛАВЛЕННОМ СИЛИКАТНОМ МОДЕЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЕ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СИЛИКАТНОГО КАРКАСА

Научный руководитель: д.х.н. Е.Б. Лебедев

Исполнители: Е.Б. Лебедев, Л.Ф. Павлова, С.Н. Летунова, Н.Н. Кононкова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Проблема

Определение физико-химических условий (минимальной степени плавления ультраосновных пород при деформировании силикатного каркаса), необходимых для просачивания металлических (FeNi) и сульфидных (FeS) фаз через силикатную матрицу перидотитового состава и осаждения металлических фаз при регулируемом парциальном давлении в центробежном поле и возможных механизмов образования металлического ядра планетного тела (Луны). Окончательно неизвестными остаются вопросы о возможности существования ядра Луны, его химическом составе, агрегатном состоянии и размерах (Галимов, 1995, 2004). Методы исследования определяются геохимическими критериями, характеризующимися дефицитом железа на Луне, обедненностью летучими компонентами, характером распределения сидерофильных элементов и связаны с первичным веществом образования планетного тела. Предполагается существование небольшого металлического ядра (~5%) и небольшого количества серы (5%S от Fe), т.е. состав металла близок к FeS (95%Fe, 5%S). Химическая дифференциация Земли и Луны и формирование их оболочек тесным образом связано с частичным плавлением глубинного вещества и разделением кристаллических фаз и расплавов по плотности под воздействием гравитационного и теплового полей Земли и Луны. Остается неясным, при каких минимальных степенях плавления планетарного вещества возможно осаждение металлической фазы и ее аккумуляция. Низкое содержание железа в недрах Луны сравнению с земными и метеоритными концентрациями вызвало дискуссии относительно механизма фракционирования металл/силикат, как в протопланетном облаке, так и в процессе формирования системы Земля-Луна, что привело к различным гипотезам формирования и состава Луны (Виноградов, 1975; Рускол, 1975; Рингвуд, 1982; Галимов, 1995). Принципиально неизвестными остаются вопросы о возможности существования ядра Луны, его химическом составе, агрегатном состоянии и размерах (Галимов, 1995, 1998, 2004; Кусков, 1995, 1997).

Материалы для исследования

Исходя из существующих геохимических представлений о формировании металлического ядра планетного тела (Луны) для изучения была выбрана система состава: 85 мас.% Ol, 10 мас.% Pic, 5 мас.% Fe, и 5 мас.% S от Fe, что соответствует расплаву Fe-S (95 мас. % Fe и 5 мас.% S), (Э.М.Галимов, 1995, 1998, 2004).

В качестве дополнительной системы использовался также состав с железистым базальтом: 85 мас.% ОI, 10 мас.% Bas (+10%FeO), 5 мас.% Fe-S (95 мас. % Fe и 5 мас.%S), где
ОI-оливин, Pиc-пикрит, Bas-базальт, Fe-металлическое железо, Fe-S железосульфидный расплав, соответствующий составу (95 мас. % Fe и 5 мас.%S)

Составы фаз

Изучаемые фазы составляли природные породы.

Оливин (MHP-85/1) - .

Состав оливина (MHP-85/1): SiO₂-41.10; MgO-48.58; FeO-10.26; CaO-0.08;

Оливин(MHP-85/2) - .

Состав оливина (MHP-85/1): SiO₂-42.87; MgO-53.56; FeO-9.51; CaO-0.09; **Пикрит** 349 (Исландия, хребет Мидфедль):

Состав пикрита 349 (Исландия, хребет Мидфедль): SiO₂-45.60; TiO₂-0.82; Al₂O₃-12.70; Fe₂O₃-2.15; FeO-8.19; MnO-0.19; MgO-18.17; CaO-10.56;

Пикрит (TRV-158, High-Ca boninite from Sous Troodos)

Состав пикрита (TRV-158, High-Ca boninite from Sous Troodos): SiO₂-49.62; TiO₂-0.17; Al₂O₃-8.75; Fe₂O₃---; FeO-7.96; MnO-0.15; MgO-17.61; CaO-8.76;

Базальт (Камчатка, Киргурич)

Состав базальта (Камчатка, Киргурич): SiO₂-52.5; TiO₂-0.85; Al₂O₃-15.16; Fe₂O₃-4.48; FeO-5.16; MnO-0.10; MgO-9.49; CaO-9.29;

Пирит – FeS₂.

Состав железа

Состав железа в виде химического реактива «карбонильное железо», размер частиц 3-5 микрон 98 %

В некоторых экспериментах состав металла составлял сплав железа с углеродом с добавкой 4 мас.% С (96% Fe и 2%С) в виде металлических опилок, размер частиц 30-50 микрон, (для снижения температуры плавления и повышения текучести).

Экспериментальные результаты

Продолжались работы по моделированию процессов возможного образования металлического ядра планетного тела, размером около 5% (Луны) с помощью высокотемпературной центрифуги. Наибольшее число проблем при моделировании связано с механизмами движения и аккумуляции металлических фаз Fe-Ni состава и сульфидов. Физические свойства взаимодействующих фаз и окислительно-восстановительные условия в значительной степени отвечают за них, рис.4, b.

Получено осаждение железа в опытах CS-97 и CS-110, рис. 1, a, b и частичное осаждение железа в опытах CS-122, CS-123, CS-126 рис. 3,a,b,d. Осаждение железа на стенках железной пробирки в опыте CS-78, показано на рис. 2,d.

Опыт CS-97. Состав: 85%ОI; 10% Bas (+10%FeO); 5%Fe (+2%С); 5%S от Fe (95мас.%Fe и 5мас.%S); g=4000; T=1480°C; t1=10мин (низкая скорость вращения); t2=5 мин (высокая скорость вращения). Пробирка алундовая. Буфер log pO₂ = ~ -11,5. Груз, действующий на расплав сверху, небольшой. Перед дном пробирки установлена «подставка, фильтр, вкладыш из алунда. Под ним небольшое свободное пространство, «ослабленная зона» (рис. 1,c), в которую течет оседающее железо. Температура опыта высокая (T= ~1480°C), однако оливины целы, в хорошем состоянии, рис. 3,a.

Используемый базальт железистый. В нем повышено содержание FeO до 20%, для того, чтобы оседающее железо не стремилось растворяться в расплаве. Для повышения текучести железа и снижения его температуры плавления в нем содержится 2% углерода. Вследствие того, что используется пробирка из алунда, после опыта в расплаве наблюдается повышенное содержание алюминия, Табл. 1.

Опыт CS -110. Состав: 85%OI; 10%Ba(+10%FeO); 5%Fe(+2%C); 5%S от Fe (95мас.% Fe и 5мас.%S); $g=4000$; $T=1460^{\circ}\text{C}$; $t_1=10$ мин (низкая скорость вращения); $t_2=5$ мин (высокая скорость вращения). Пробирка ZrO_2 . Буфер $\log p\text{O}_2 = \sim -11,5$

Перед дном пробирки установлена «подставка, фильтр, вкладыш из алунда. Температура опыта высокая ($T=1460^{\circ}\text{C}$), оливини целы, в хорошем состоянии, рис. 3,b. Вследствие того, что используется пробирка из ZrO_2 , после опыта в расплаве наблюдается повышенное содержание двуокиси циркония, Табл. 1. В межзерновом пространстве наблюдаются выпавшие кристаллы цирконов, которые, по-видимому, не мешают осаждению железа.

В опытах CS-122, CS-123, CS-126 (рис. 3,a,b,d) получен осадок железа в расплавах с пикритом под значительным грузом в центрифуге, но при температуре более низкой, равной $T=1440^{\circ}\text{C}$. Осадок железа оказался менее значительным. По-видимому, температура опыта была не достаточно высокой.

В опыте CS-78 (рис. 2,d) осаждение произошло тонким слоем на стенках железной пробирки. Осаждаемое железо трудно отличить от железа стенки пробирки. Условия осаждения наиболее подходящие по летучести кислорода, т.к. буфером является сама пробирка. Однако при высоких температурах плавится сама пробирка.

Обсуждение

Железистые силикатные расплавы. В опытах в железо для повышения литейных свойств и текучести железа следует добавлять малые количества, соответствующие геохимической концепции, Si и P. Это должно повышать проницаемость железа по аналогии с ферросилицием и феррофосфором. Как это делается в литейных чугунах. Метеориты Шрейберзиты содержат в своем составе фосфор, что также подтверждает возможность применения фосфора в малых количествах.

Понижения вязкости контактирующего основного силикатного расплава должно увеличить проницаемость железа. Она значительно ниже в железистых пикритовых и базальтовых расплавах. Палласитовые и фаялитовые составы силикатных расплавов с большим содержанием железа в виде окислов, по-видимому, могли существовать в планетном теле в момент образования металлического ядра.

Вязкость силикатной матрицы очень высокая (при 10% плавления) $\log \eta = \sim 10^9 - 10^{12}$ пуаз. В тоже время вязкость межзернового расплава, содержащего $\sim 40\%\text{FeO}$, может быть снижена на порядок и будет составлять $\log \eta = \sim 2 \cdot 10^{-1}$ пуаз. Это подтверждает возможность использования составов типа Палласитов и фаялита. Вязкость расплава железа ($\log \eta = \sim - 2 - 3 \cdot 10^{-2}$ пуаз) (минус $\log \eta$!!!) достаточно низкая, но и она может быть снижена за счет небольших добавок S, P, Si, рис. 4, с.

Применение механической нагрузки и деформации силикатного каркаса, посредством дополнительного груза во время центрифугирования приводит к улучшению осаждения железа, рис. 1,с; рис. 3,d. Получены результаты при использовании различного дифференциального давления дополнительного груза непосредственно на расплав. По-видимому, динамическая нагрузка за счет деформирования силикатного каркаса при вибрационных ударах и ультразвуке низкой частоты будет более эффективной для осаждения железа. Динамическая нагрузка может рассматриваться как метеоритная бомбардировка планетного тела. В настоящее время динамическая нагрузка за счет деформирования силикатного каркаса осуществляется в статических условиях, вне центрифуги. Разработана аппаратура и методика для осуществления этого эффекта в

центробежном поле. Совместно с механической нагрузкой эффективное осаждение может рассматриваться при течении железа или движение расплава металла «в ослабленную, свободную зону».

Проблема сохранения исходного состава межзернового расплава во время центрифугирования имеет важное значение для осаждения металла. Материал контейнера реагирует с исследуемым расплавом и мешает или способствует осаждению железа. Изменение состава расплава за счет материала контейнера нарушает исходную задачу. В результате закалочных опытов в образцах определены химические составы межзерновых расплавов и получена зависимость изменения их от материала контейнера. Было показано, как изменяется состав исходного расплава в зависимости от материала контейнера (железном, железоникелевом, вольфрамовом, графитовом, алундовом, из двуокиси циркония), Табл. 1.

Осаждение металла происходит более эффективно при сохранении в расплаве высокого содержания MgO в железистых расплавах пикрита и базальта, содержащих значительные содержания ~20-40% FeO. Это межзерновые расплавы типа Палласита, а также расплавы, близкие по составу к фаялиту. В этом случае должны использоваться «оливиновые» контейнеры.

По-видимому, одной из основных причин неполного осаждения железа является изменение состава расплава во время центрифугирования, за счет влияния материалов контейнеров, при котором меняется соотношение MgO, FeO, Al₂O₃, SiO₂, а также добавляется влияние добавок из керамики как Al₂O₃, ZrO₂, графита. Поэтому разработана новая методика, проведения экспериментов в специально изготовленных контейнерах-пробирках из кристаллов форстерита, хризолита, оливинита, магнезитовой керамики.

Применение в опытах более высокой температуры (T=1460-1480°C), чем ожидалось (T=1400-1440°C), по-видимому оправдано, т.к. по диаграмме (рис. 4,а) температура плавления (T пл.) сплава FeS (95 мас.% Fe и 5 мас.% S) равна T=1430°C, а температура плавления пикрита T=1421,9°C.

Заключение

Получено осаждение металла при частичном плавлении перидотитовых пород (10%) в железистом (20% FeO) основном силикатном расплаве при температурах T=1460-1480°C и летучести кислорода $\log p_{O_2} = \sim -11,5$ в центробежном поле под дополнительной механической нагрузкой и движении в ослабленную зону.

Таблица 1. Химический анализ межзерновых расплавов в опытах : SC-47, SC-53, SC -58, SC-97, CS-103, CS-110 , CS-120 после центрифугирования. Показано влияние материала контейнеров на сегрегации и аккумуляцию фаз расплавленного железа. Температура опытов T=1400°C.

Химический состав	Природные составы		Пробирки Межзерновые расплавы						
	Пикрит Исландия Исходный	Базальт Камчат. Киргурич Исходный	Графитовая SC -58	Железная SC-53	Алундовая SC-47	Алундовая SC-97	Вольфрамовая CS-120	Цирконевая ZrO2 CS-110	Графитовая CS-103 (Fo)
Na ₂ O	0.0142	2.46	0.00427	0.01209	0.01045		0.0129	0.0079	0.0009
SiO ₂	0.4560	52.5	0.67993	0.60433	0.43935	0.4741	0.5473	0.5781	0.4385
MgO	0.1817	9.49	0.08663	0.08778	0.15657	0.1812	0.0801	0.1659	0.1144
Al ₂ O ₃	0.1270	15.16	0.14191	0.13082	0.22896		0.1162	0.1171	0.2747
K ₂ O	0.0004	0.89	0.00464	0.00160	0.00143	0.0750	0.0033	0.0033	0.0002
CaO	0.1056	9.29	0.10957	0.12223	0.06624	0.0419	0.1345	0.0737	0.1546
TiO ₂	0.0082	0.85	0.00145	0.00584	0.00510		0.0061	0.0038	0.0077
P ₂ O ₅	0.0003	0.13	0.00000	0.00037	0.00000		0.0022		
FeO	0.1034	9.64	0.00405	0.07458	0.10894	0.0076	0.0888	0.0016	0.0061
MnO	0.0019	0.10	0.00115	0.00353	0.00250		0.0031	0.0036	0.0010
Cr ₂ O ₃	0.0000		0.00083	0.00262	0.00256		0.0016	0.06	0.0008
NiO	0.0000		0.00090	0.00004	0.00000				
WO ₃							0.0017		
ZrO ₂									
Σ			1.03535	1.04582	1.02210		99,94	95.54	99.89

Исходный расплав SC-97 составлял 20 % FeO (типа Палласита)

Межзерновой расплав CS-110 содержит закалочные кристаллы циркона около 30%

В опыте CS-103 (Fo) в исходном составе в силикатной матрице вместо оливина 85% форстерита

Распределение фаз по высоте
образца после центрифугирования

Схема измерительной ячейки

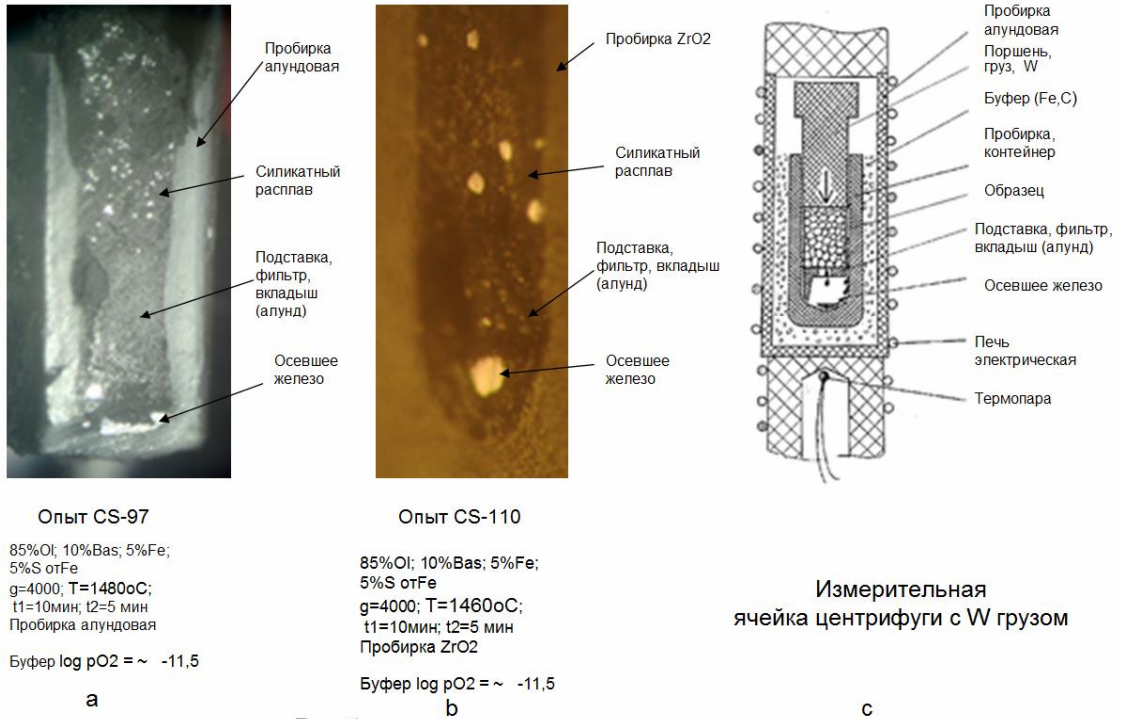


Рис. 1

Осадок железа в частичных расплавах с пикритом под грузом в
центрифуге.
Опыты CS-122, CS-123, CS-126. T=1440oC.

Железистый
силикатный
расплав CS-78

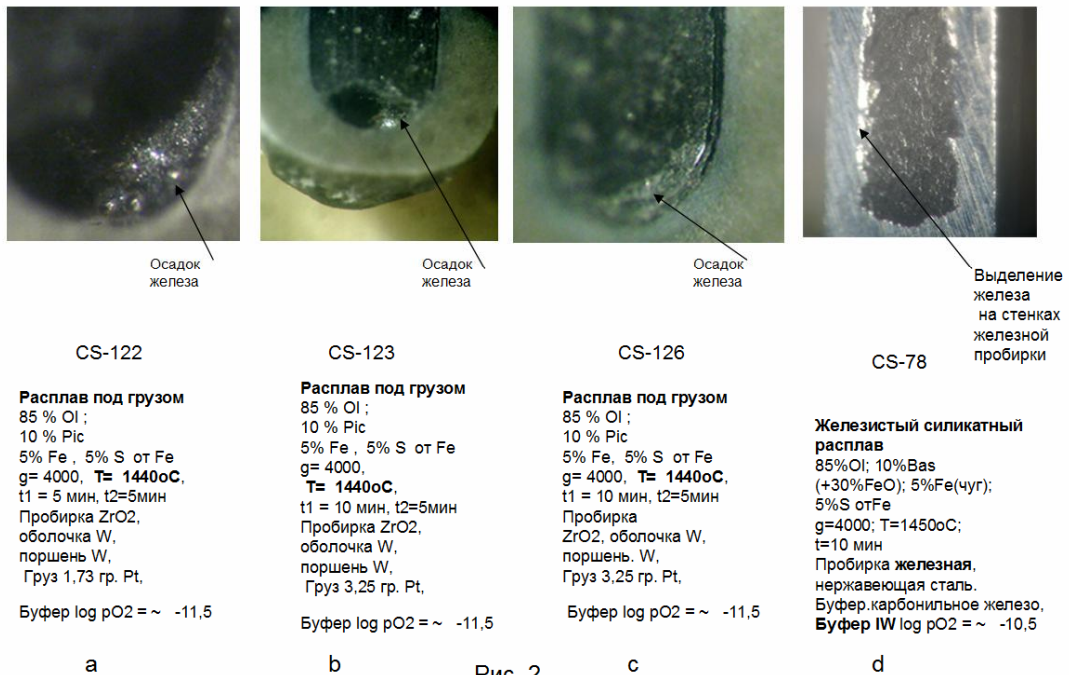
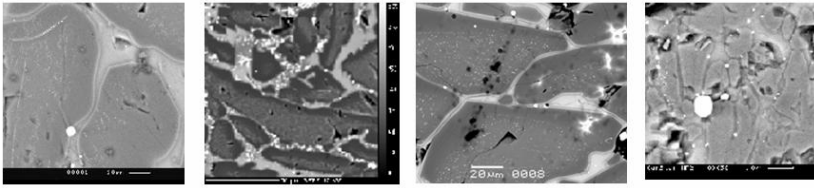


Рис. 2

Капли железа и оливины в частичных расплавах под грузом
в закалочных образцах после центрифугирования.
Опыты CS-97, CS-110, CS-122, CS-78.

Оливины в частичном расплаве



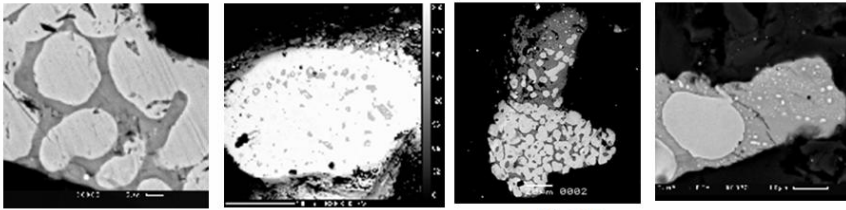
CS-97

CS-110

CS-122

CS-78

Капли железа в расплаве



CS-97

CS-110

CS-122

CS-78

a

b

c

d



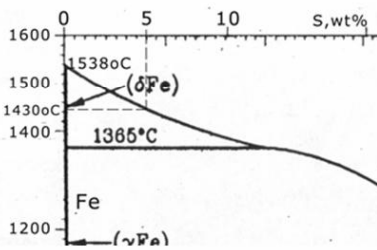
Измерительная ячейка центрифуги с W поршнем и Pt грузом. CS-120

c

Рис. 3

Физико-химические свойства расплавов

Часть диаграммы Fe-S. Температура плавления сплава Fe-S, при низких содержаниях S (5 мас.% S) (Raghavan, 1988).

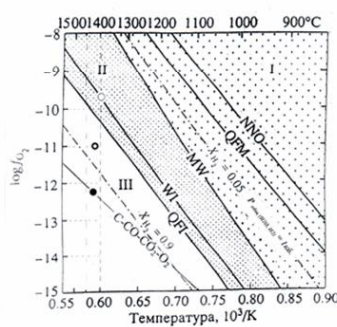


По диаграмме температура плавления (Т пл.) сплава FeS (95 мас.% Fe и 5 мас.% S) равна $T=1430^{\circ}\text{C}$.

По расчетам используемый пикрит плавится при $T=1421,9^{\circ}\text{C}$, (Арискин)

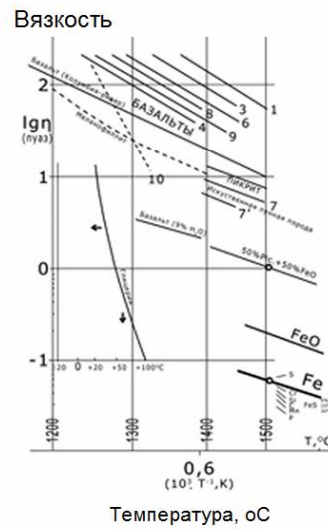
a

Значения фугитивности кислорода опытов в сопоставлении с окислительно-восстановительными условиями формирования магматических комплексов Земной коры и лунных пород (Кадик и др., 1990; Carmichael, 1991; Безмен, 1992).



b

Изменение вязкости взаимодействующих расплавов от состава компонентов. (Силикатные расплавы от-FeO, расплавы железа от - S, P, Si) (литературные и собственные данные)



c

Рис. 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛЕВОГО СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ ПРИ ЗАРОЖДЕНИИ ПЕРВЫХ ОРГАНИЗМОВ

Научный руководитель: к.х.н. Н.Н. Баранова

Исполнители: Н.Н. Акинфиев, А.А. Зотов, Б.Р. Тагиров, Л.Ф. Карташова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Этап 2009 г: «Создание экспериментальной установки для определения состава водной фазы с *in situ* контролем концентрации ряда металлов, Eh и pH».

РЕЗЮМЕ. Согласно плану исследований разработана конструкция ячейки для опытов по изучению взаимодействия в системе «вода – порода» при температурах до 150°C. Для обкатки экспериментальной ячейки выполнено исследование химического взаимодействия двух образцов - пироксенита и гарцбургита - при 25°C в системе, открытой к атмосфере. В водной фазе после эксперимента установлены следующие содержания катионов (мг/л): К 0.029-0.059, Na 0.024-0.036, Ca 1.41-10.34, Mg 3.33-5.74, K/Na (атом.)= 0.7-1.1, pH=6.73-7.88.

Согласно плану выполнения проекта в 2009 г разработана конструкция и изготовлена ячейка для опытов по исследованию систем «вода-порода» до 150°C (рис.1, 2). Ячейка изготовлена из нержавеющей стали. Предусмотрены непрерывные потенциометрические измерения pH-Eh и активности калия и натрия, а также периодический отбор проб. Возможна продувка системы инертным газом и создание контролируемых величин парциальных давлений CO₂ и H₂. В качестве измерительных электродов используются стеклянные электроды, селективные к ионам H⁺, K⁺ и Na⁺. Электрод сравнения – выносной Ag, AgCl/ 3M KCl, с солевым мостиком, заполненным NH₄NO₃ и «загущенным» внутренним электролитом.

На первом этапе для изучения равновесий в системе вода-порода воспользовались образцами пироксенита (№3836) и гарцбургита (№4021) из Вайкаро-Сыпунского массива (Полярный Урал). Известно, что пироксены и оливин являются главнейшими минералами почти во всех метеоритах (во многих хондритах, ахондритах, силикатных включениях в железных метеоритах). При изучении шлифов в качестве главных минералов установлены клинопироксены и ортопироксены (обр. 3836) и оливин и ортопироксен (обр. 4021), в качестве вторичных – тремолит и серпентин, развивающийся по ортопироксену (Табл. 1, Приложение 1.2).



Рис. 1. Внешний вид потенциметрической ячейки.



Рис. 2. Оголовок потенциметрической ячейки с отверстиями для электродов и пробоотборника.

Таблица 1. Химический состав пироксенита (обр. 3836) (по Макеев, Брянчанинова, 2007)

Химический состав, вес. %										
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	NiO
39.76	0.06	0.33	9.24	0.10	49.29	0.50	0.01	0.01	0.37	0.33

Для изучения состава водной фазы, возникающего при взаимодействии воды с изучаемыми образцами, последние измельчались, заливались бидистиллированной водой и выдерживались в течение 3 месяцев при комнатной температуре в контакте с воздухом. С интервалом в месяц проводился отбор проб раствора для определения концентрации натрия, калия, кальция, магния и измерения pH (табл.2). Поскольку концентрации калия и натрия составляли $(0.7-1.5) \cdot 10^{-6}$ М и $(1-1.6) \cdot 10^{-6}$ М соответственно, что ниже чувствительности потенциометрического метода ($\pm 5\%$ при содержании металлов порядка 10^{-6} М), то для их определения применялся атомно-абсорбционный метод в пламенном варианте.

Таблица 2. Состав водной фазы (мг/ л раствора) в контакте с образцами пироксенитов.

Время отбора пробы	Образец 3836					
	Содержание, мг/л					
	K	Na	Ca	Mg	pH	K/Na (ат)
27.07.09	0.029	0.024	10.34	5.74	6.73	0.7
26.08.09	0.029	0.024	3.87	3.33	6.78	0.7
28.09.09	0.044	0.036	3.41	3.64	6.92	0.7
	Образец 4021					
27.07.09	0.044	0.024	6.14	5.05	7.59	1.1
26.08.09	0.044	0.024	1.41	5.40	7.75	1.1
28.09.09	0.059	0.036	1.71	5.66	7.98	0.9

Из этих же образцов методом отмучивания была выделена тонкая фракция (<0.005 мм) с целью идентификации в ней глинистых минералов – возможных поставщиков K и Na. Рентгеновский анализ показал присутствие пироксена, амфибола и талька (обр. 3836), и форстерита, талька, амфибола и хлорита (обр. 4021).

Таким образом, очень малое содержание щелочей в породе, в сочетании с низкими скоростями реакций при комнатной температуре не позволили нам наблюдать заметного изменения содержания K и Na в растворе в контакте с исследуемыми образцами. Поэтому на следующем этапе мы планируем проводить исследования при температуре 90°C для преодоления кинетических трудностей; в качестве твёрдой фазы использовать образцы базальта, содержащего до 1.5 вес. % K₂O и до 3.5 вес. % Na₂O (табл. 3). Образец базальта для экспериментов дополнительно будет проанализирован на химический и минеральный состав.

Таблица 3. Химический состав базальта (по кн. «Магматические горные породы. Основные породы. М.: Наука, 1985).

Химический состав, вес. %										
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
47-52	1-3.4	14-18	2-6	4-11	0.1-0.3	5-7	6-13	1.6-3.5	0.1-1.5	<0.5

Параллельно с длительными опытами в потенциометрической ячейке предполагается провести серию поисковых опытов при той же температуре в автоклавах, варьируя величины pH исходного раствора (в диапазоне 7-13) и окислительно-

восстановительного потенциала, задавая его введением в систему навески металлического железа.

Полученные при 90°C результаты будут в дальнейшем экстраполированы к значениям температур, характерным для условий среды при зарождении первых организмов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Шлиф 3836 (пироксенит)

Главные минералы представлены клинопироксеном (Срх)-60 % и в меньшей степени ортопироксеном (Орх)- 40 %.

Акцессорные минералы представлены шлирами и полосами магнетита или титаномагнетита.

Вторичные изменения развиты умеренно и представлены тремолитом и серпентином.

Срх представлен буроватыми гипидиоморфнозернистыми кристаллами, размером от 0.5 до 2 см с высоким рельефом и резкой шагреновой поверхностью. На продольных разрезах видна совершенная спайность параллельно (100), на поперечных разрезах отмечаются две системы спайности, пересекающиеся почти под прямым углом. Во многих случаях проявлена диаллаговая (100) и матаколитовая (001) отдельности. Нередко трещины отдельности выражены более ясно, чем трещины спайности.

Оптически двуостный, положительный.

Мах интерференционная окраска зеленая IV порядка, угасание косое $c:N_g = 38'$

Орх образует бесцветные удлиненно-призматические и гипидиоморфнозернистые кристаллы, размером от 0.5 до 6 см с высоким рельефом и резкой шагреновой поверхностью. Спайность совершенная в двух направлениях.

Оптически двуосный, отрицательный.

Мах интерференционная окраска синяя II порядка, угасание прямое, удлинение положительное.

Нередко отмечаются тонкие вросстки моноклинного пироксена в ромбическом, параллельные (100), поэтому в некоторых случаях ортопироксен приобретает волокнистое, струйчатое строение. В редких случаях появляются двойники по (101).

Акцессорный минерал представлен **магнетитом**, он образует изотропные зерна неправильной формы, часто слагающие шлиры и полосы по трещинам или во вторичных минералах.

Вторичные минералы представлены **тремолитом**, развивающимся по Орх. Тремолит образует бесцветные радиально-лучистые агрегаты сильно вытянутых кристаллов, рельеф средний положительный, угасание косое, удлинение положительное.

По периферии кристаллов Орх, а так же по трещинам и жилам развивается желтовато-оливковый **серпентин** со слабым положительным рельефом, не ясным плеохроизмом, серо-желтыми интерференционными окрасками. Более точный состав данного вторичного минерала можно определить по химической пробе. Структура - неравномернозернистая. среднезернистая. Микроструктура- гипидиоморфнозернистая



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Шлиф и-4021 (гарцбургит)

Главные минералы представлены оливином -75 % и в меньшей степени ортопироксеном (Орх)- 25 %

Аксессуарный минерал представлен шпинелью

Вторичные изменения развиты умеренно и представлены группой серпентина, развивающейся по оливину.

Оливин образует бесцветные ксеноморфные зерна, размером от 1 до 6 мм с высоким положительным рельефом и резкой шагреновой поверхностью. Спайность несовершенная в одном направлении. Оптически одноосный.

Мах интерференционная окраска желто-оранжевая II порядка (толщина шлифа выше стандартной), угасание прямое, вследствие деформации зерен, с неодинаково гаснущими полосами излома, структурой кинкбанд.

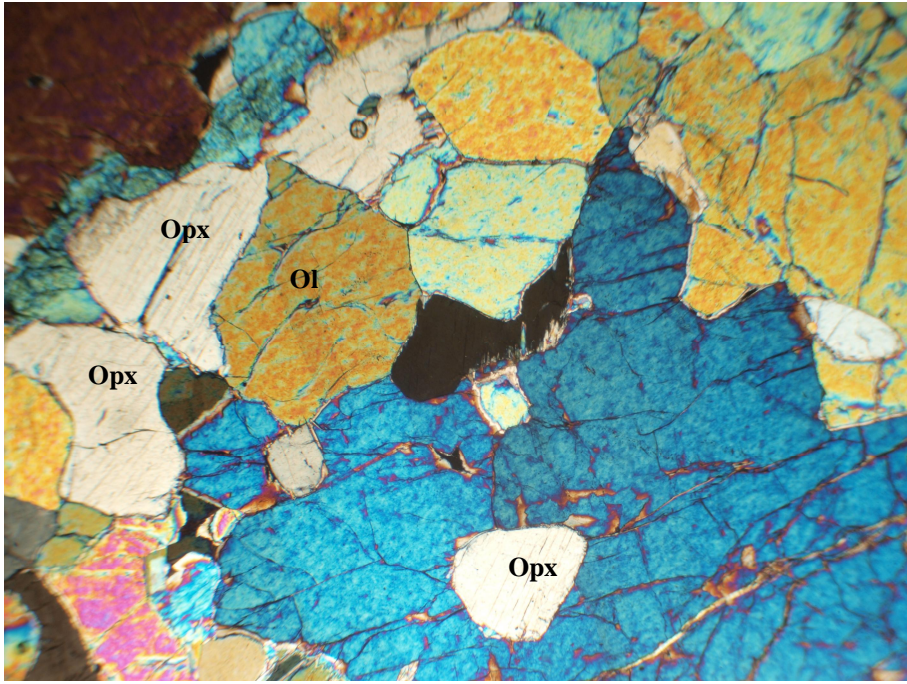
Среди вторичных минералов по оливину развивается минералы группы серпентина, образующие бесцветные волокнистые агрегаты с низким положительным рельефом.

Орх образует бесцветные гипидиоморфнозернистые кристаллы, размером от 0.5 до 2 мм с высоким рельефом и резкой шагреновой поверхностью. Спайность совершенная в двух направлениях.

Оптически двуосный, отрицательный.

Мах интерференционная окраска синяя II порядка, угасание прямое, удлинение положительное.

Структура от средне- до крупнозернистой; микроструктура бластическая. Видна перекристаллизация минеральных агрегатов в твердом состоянии.



ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ СИНТЕЗА ПЕПТИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ СМЕСЕЙ АМИНОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭВОЛЮЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Научный руководитель: член-корр. С.Д. Варфоломеев

Исполнители: С.Д. Варфоломеев, А.А. Ходонов, Е.Н. Николаев, О. В. Демина, И.А. Будашов, А.С. Кононихин, Н.Е. Беликов, С.В. Луцкекина, И.К. Сакодынская, И.В. Гачок, А.С. Амелин

Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН

Цель работы

Целью проекта является исследование модельных систем синтеза пептидов и их производных из смесей аминокислот на основе кинетической модели эволюции макромолекул для выяснения возможностей получения пре-биотических катализаторов и экспериментального подтверждения разработанной и предложенной ранее кинетической теории кинетической теории селекции макромолекул.

Проект направлен на решение проблемы возникновения саморазмножающихся полимерных молекул с последующей селекцией макромолекулярных структур.

Целью работы этапа 2009 года по теме проекта являлось исследование модельных систем синтеза пептидов и их производных из смесей 2-х, 3-х и 4-х аминокислот на основе кинетической модели эволюции макромолекул для выяснения возможностей получения пребиотических катализаторов. Были проведены эксперименты по синтезу пептидов из смесей 3-х и 4-х аминокислот, содержащих заряженные и незаряженные аминокислоты, в режиме термического синтеза (130 °С, 300 час) с использованием методов комбинаторной химии. Трехкомпонентные смеси содержали Ala, Gly и Asp в соотношениях 1:1:1 и 1:4:1 или Ala, Gly и Glu в соотношениях 1:1:1 и 1:4:1 при варьировании концентрации катализатора – серной кислоты. Четырехкомпонентные смеси содержали Ala, Gly, Asp и Lys в соотношениях 1:1:1:1 и 1:2:1:1 или Ala, Gly, Glu и Lys в соотношениях 1:1:1:1 и 1:2:1:1 при различных концентрациях катализатора – серной кислоты. Полученные образцы смесей были проанализированы с применением ТСХ. В настоящее время проводятся исследования образцов двух- (Ala и Gly) и трехкомпонентных смесей с использованием методов масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса. На примере образца E2 (Ala, Gly и Glu в соотношении 1:1:1, 1.5 эквив. H₂SO₄) было показано, что получена комбинаторная библиотека пептидов разнообразного состава (от ди- до гептапептидов) и их производных, содержащих вместо остатка Glu его циклическое производное, получаемое при отщеплении молекулы H₂O. Наличие пептидов (в некоторых случаях – в следовых количествах) подтверждает положение классического органического синтеза природных молекул, что вначале образуется пептидная связь, а только затем происходит циклизация остатка дикарбоновой аминокислоты, в данном случае – остатка Glu. Были проведены эксперименты по отработке методики определения возможной каталитической активности (целлюлолитической и трипсиноподобной). В качестве тестового соединения были использованы 2 образца полученных нами полиаспарагиновых кислот. Было показано, что оба образца проявили трипсиноподобную активность, но целлюлолитическая активность – отсутствует. Были проверены на трипсиноподобную активность 12 образцов конечных смесей, полученных из

трехкомпонентных смесей аминокислот (без дополнительной обработки), но ни один из них не показал трипсиноподобной активности, несмотря на наличие в них пептидов, содержащих остатки Glu. В настоящее время проводятся эксперименты по усовершенствованию и дальнейшей отработке методики измерения возможной каталитической активности. По результатам работы подана в печать 1 статья. Результаты работы были представлены в виде устного доклада «Исследование возможности получения прото-пептидов в режимах термоцикла и термосинтеза с определением структуры получаемых биополимеров методами масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса.» на конкурсе научных работ ИБХФ РАН (химическая секция, 11-12 марта 2009 г., ИБХФ РАН, Москва) и стендового доклада на 57-й Конференции Американского общества по масс-спектрометрии (31 мая – 4 июня 2009 г., Филадельфия, Пеннсильвания, США).

Публикации

1. *А.С. Кононихин, А.В. Лантев, О.В. Демина, А.А. Ходонов, Е.Н. Николаев, С.Д. Варфоломеев* Моделирование предбиологической эволюции пептидов в режиме термоцикла и термического синтеза. // *Биохимия*, 2009 г. – подана в печать.

2. *Alexey S. Kononikhin, Olga V. Demina, Erast V. Kunenkov, Andrey A. Khodonov, Maria I. Indeykina, Igor A. Popov, Sergey D. Varfolomeev, Eugene N. Nikolaev.* Sequencing of peptides produced in the process of mimicking prebiotic syntheses from amino acids by thermocycling. // *57th ASMS Conference on Mass Spectrometry, May 31 - June 4, 2009 (Phyladelphia, Pennsilvaniay, USA). Abstract 1475.*

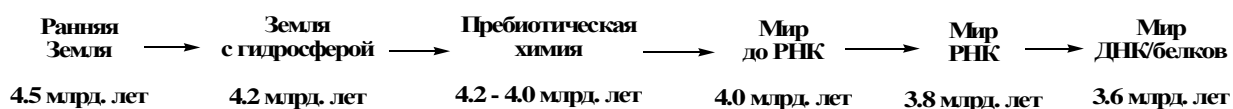
Введение

Эволюция макромолекул на предбиологическом уровне - ключевой вопрос происхождения жизни

Вопрос о механизме процессов саморазмножения макромолекул, о движущей силе, обеспечивающей упорядочение и «конкурентное преимущество» и, в конечном итоге, молекулярную конвергенцию разнообразия полимеров к ограниченному числу типов биомолекул, а также создание кинетических моделей данного процесса, является одним из ключевых вопросов фундаментальной проблемы происхождения жизни.

Одно из направлений химии - пребиотическая химия изучает экспериментальные и теоретические подходы и сценарии для понимания, как биологически значимые молекулы могли образоваться, и как из них могли самоорганизоваться протоклеточные системы, которые привели к возникновению жизни. В литературе описаны различные сценарии происхождения жизни [1-4], но в настоящее время эта область науки интенсивно развивается благодаря новым научным подходам и новым физико-химическим методам исследования.

Общепринятым является следующая гипотеза [2]:



Безусловно, в каждой стадии есть много неясного, и любые аспекты пребиотической химии, возникновения мира пре-РНК, мира РНК, и, наконец, мира ДНК и

пептидов требуют тщательного изучения и точных доказательств, полученных при помощи новых физико-химических методов исследования.

Конденсация аминокислот в пептиды является важной стадией процесса возникновения жизни. Не смотря на многочисленные эксперименты, до настоящего времени удовлетворительных (полных) объяснений правдоподобных путей образования пребиотических пептидов нет [2-4]. К физико-химическим ограничениям существования пептидов относят кинетическую и термодинамическую стабильности образования пептидной связи. Несомненно, что пребиотические пептиды подвергались воздействию пребиотической окружающей среды в течение длительных периодов времени, поэтому физико-химическую стойкость биомолекул стоит рассматривать не как статическое состояние, а как устойчивое состояние, предпочтительное для происхождения или эволюции новых свойств. Образование внутренней связи в пептидной цепи часто относится к процессу почти равновесному ($K_{\text{пеп}} \sim 0.1\text{M}^{-1}$), при этом данный процесс не является совершенно непригодным процессом, а фактически относится к изменению стандартной свободной энергии, которое близко к нулю. Это утверждение справедливо только в ограниченном диапазоне рН, когда образование пептидной связи является настолько медленным процессом в отсутствие катализатора, что обратимость процесса гидролиза этой связи, выявляемая при ферментативном катализе, обычно не достижима в чисто химических системах. Низкая стабильность пептидных связей в диапазоне рН 4 – 7.5 не наблюдалась, поскольку для образования пептидных связей с большим выходом в некоторых случаях требуются сильные реагенты. Фактически, сложность в образовании пептидных связей ассоциируется скорее с кинетическим, чем с термодинамическим барьером. В обратном направлении кинетическая стабильность по отношению к гидролизу является несомненным преимуществом с биологической точки зрения, и обычный период жизни пептидной связи, как было оценено, был порядка сотен лет в нейтральной воде и при обычных температурах. Этим также объясняются трудности при селекции искусственных катализаторов, способных гидролизовать пептидную связь при умеренных рН и применяться для замены или имитации протеолитических ферментов [5]. С точки зрения пребиотической химии можно заключить, что образование пребиотических пептидов с большой вероятностью требовало катализаторов и/или дегидратирующих или активирующих веществ, хотя их спонтанное образование нельзя полностью исключить при определенных условиях.

Поскольку пептидные связи не являются крайне нестабильными с точки зрения термодинамики, их стабильность можно увеличить при незначительных изменениях физико-химических свойств среды синтеза, которые могут оказывать влияние на константу равновесия или на активность реагентов и воды [6]. Ранее было показано, что изменяющаяся окружающая среда при нагревании и наличие минералов, несомненно, приводили к образованию пептидной связи в течение долгого времени [6]. Это согласуется с фактом, что, оказывается, повышенные температуры являются термодинамически предпочтительными для образования пептидной связи [7]. Но системы, которые эффективны при умеренных температурах, требуют наличия катализатора - сильных кислот, солей, ионов металлов (железа, меди), глин, фосфатов и др.

Несмотря на множество публикаций, остается открытым вопрос о механизме процессов саморазмножения макромолекул, о движущей силе, обеспечивающей упорядочение и «конкурентное преимущество» и, в конечном итоге, приводящее к ограниченному числу типов биомолекул, а также создание кинетических моделей данного процесса.

Нами были рассмотрены модели синтеза пептидов из смесей 2-х противоположно заряженных аминокислот (Asp и Lys, Asp и Arg, Glu и Lys, Arg и Glu) на основании предложенной концепции предбиологической эволюции макромолекул, объясняющей феномен селекции макромолекул в процессе предбиологической эволюции [8-9]. Экспериментальная проверка предложенной кинетической теории была проведена путем

исследования процессов синтеза пептидов из вышеуказанных смесей аминокислот. Мы изучали термический синтез пептидов в этих модельных системах в периодическом режиме (режим термического синтеза) и термоциклическом режиме (термоцикл). Режим термического синтеза (термический синтез в твердой фазе) включал приготовление сухой смеси аминокислот с последующим нагреванием реакционной смеси в течение определенного периода времени. Термоцикл включал многократное повторение начального цикла (нагревание аликвоты раствора исходной смеси аминокислот – фазовый переход – поликонденсация мономеров в твердой фазе – охлаждение – конденсация воды – взаимодействие мономеров с синтезированным полимером при каждом цикле вращения Земли). Этот процесс мог быть реализован в большом числе связанных между собой мелких прудов, локальных мини- и микроводоемов на поверхности Земли. Периодический режим синтеза мог протекать после высыхания такого микрорезервуара. Для процесса поликонденсации в периодическом режиме нами были подобраны начальные условия с использованием в качестве катализатора концентрированной серной кислоты. Для режима термоцикла нами были выбраны условия проведения реакции, перекрывающие практически весь диапазон возможных кислотно-основных условий предбиологической Земли (от pH 4.2 до pH 8.2). Было показано, что в этих условиях процесс полимеризации протекает достаточно эффективно, а скорость реакции и степень превращения зависели от температуры и времени протекания процесса. Показано, что в процессе синтеза в твердой фазе происходит эволюция системы с исчезновением ряда наиболее неустойчивых пептидов. Проведение синтеза пептидов в режиме термоцикла показало, что идет селекционный процесс с образованием комплементарных цепей, что соответствует представлениям развитой нами кинетической теории.

Целью данного этапа работы в 2009 году являлось исследование модельных систем синтеза пептидов и их производных из смесей 2-х, 3-х и 4-х аминокислот в режиме термосинтеза на основе кинетической модели эволюции макромолекул для выяснения возможностей получения пребиотических катализаторов.

Результаты и их обсуждение

Синтез биополимеров и идентификация продуктов методами физико-химического анализа

1. Методы

Нами были исследованы возможности абиогенного термосинтеза биополимеров – моделей протобелков в открытых системах на основе смесей аминокислот: Ala и Gly; Ala, Gly и Asp; Ala, Gly и Glu; Ala, Gly, Lys и Asp; Ala, Gly, Lys и Glu - с использованием подходов комбинаторной химии. Для идентификации продуктов реакции были использованы масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье и тонкослойная хроматография. Определение структуры полимеров проводили при помощи масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье.

Процесс поликонденсации проводили с применением ранее выбранного катализатора - концентрированной серной кислоты. Полимеризация проходила в относительно мягких условиях при температуре 120 °С - 130 °С. Для тонкослойной хроматографии (ТСХ) использовали пластины с силикагелем с флуорофором UF256 фирмы Merck, в качестве элюента использовали смеси: метанол-хлороформ-аммиак (10%) в соотношении 4:4:2, этанол-вода-ацетон (7:4:2, для смесей Ala-Gly), для детекции продуктов – 5%-й нингидрин в этаноле.

Масс-спектрометрический анализ смесей проводили на комбинированном масс-спектрометре Finnigan LTQ FT (Thermo Electron, Германия), состоящем из масс-

спектрометра ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (ИЦР ПФ) со сверхпроводящим соленоидом 7 Тесла и высокочувствительной линейной квадрупольной ионной ловушки. Масс-спектры регистрировали в режиме ИЦР ПФ, в качестве метода ионизации использовали электроспрей (ESI). Для определения состава биополимеров смесей было важно подобрать условия измерения масс-спектров, поскольку съемка масс-спектров в автоматическом режиме для полученных нами смесей продуктов была невозможна из-за разнородности получаемых наборов веществ и очень малых концентраций отдельных биополимеров (пептидов). При масс-спектрометрическом анализе сложной смеси полимеров и пептидов в качестве метода ионизации предпочтительным был электроспрей.

2. Определение набора биополимеров в полученных смесях продуктов из исходных смесей аминокислот в режиме термического синтеза (синтеза в твердой фазе)

Нами были проведены синтезы биополимеров в режиме термоцикла и в режиме термосинтеза из смеси незаряженных аминокислот - Ala и Gly. Состав образцов указан в таблице 1.

Таблица 1.

Состав образцов А-П и условия проведения синтеза для смеси Ala - Gly.

№ п/п	Шифр	Состав	Катализатор
Синтез в твердой фазе (140 ⁰ С, 300 часов)			
1.	А	Gly-Ala (1:1)	1 экв. H ₂ SO ₄
2.	Б	Gly-Ala (2:1)	1 экв. H ₂ SO ₄
3.	В	Gly-Ala (1:2)	1 экв. H ₂ SO ₄
4.	Г	Gly-Ala (1:1)	2 экв. H ₂ SO ₄
5.	Д	Gly-Ala (2:1)	2 экв. H ₂ SO ₄
6.	Е	Gly-Ala (1:2)	2 экв. H ₂ SO ₄
7.	Ж	Gly-Ala (1:1)	3 экв. H ₂ SO ₄
8.	З	Gly-Ala (2:1)	3 экв. H ₂ SO ₄
9.	И	Gly-Ala (1:2)	3 экв. H ₂ SO ₄
10.	К	Gly-Ala (1:1)	1 экв. NaOH
11.	Л	Gly-Ala (2:1)	1 экв. NaOH
12.	М	Gly-Ala (1:2)	1 экв. NaOH
13.	Н	Gly-Ala (1:1)	2 экв. NaOH
14.	О	Gly-Ala (2:1)	2 экв. NaOH
15.	П	Gly-Ala (1:2)	2 экв. NaOH
Синтез в режиме термоцикла			
16.	Р	Gly-Ala (1:1)	pH 4.5
17.	С	Gly-Ala (2:1)	pH 4.5
18.	Т	Gly-Ala (1:2)	pH 4.5
19.	У	Gly-Ala (1:1)	pH 8.5
20.	Ф	Gly-Ala (2:1)	pH 8.5
21.	Х	Gly-Ala (1:2)	pH 8.5

Было показано, что в режиме термического синтеза получены пептиды разнообразной структуры, однако точная первичная последовательность данных пептидов пока не определена (см. рис. 1 и рис. 2).

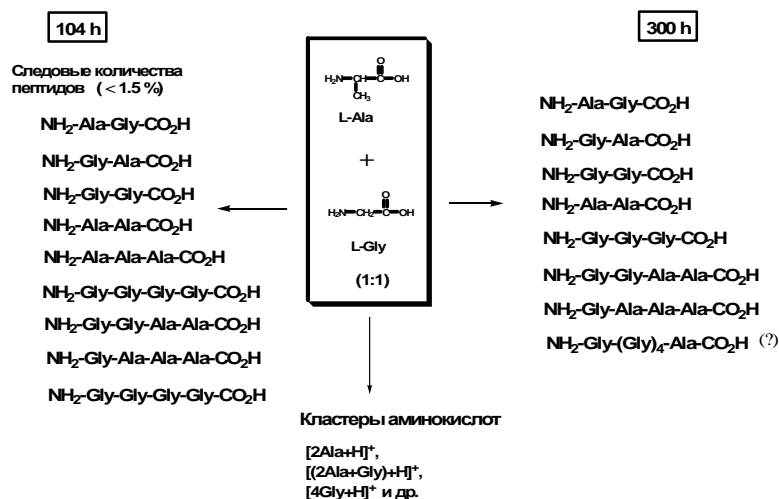


Рис. 1. Набор продуктов после нагрева смеси L-Ala - L-Gly (образец Ж, 1:1, 130⁰С, точная последовательность биополимеров не определена, максимальное количество катализатора)

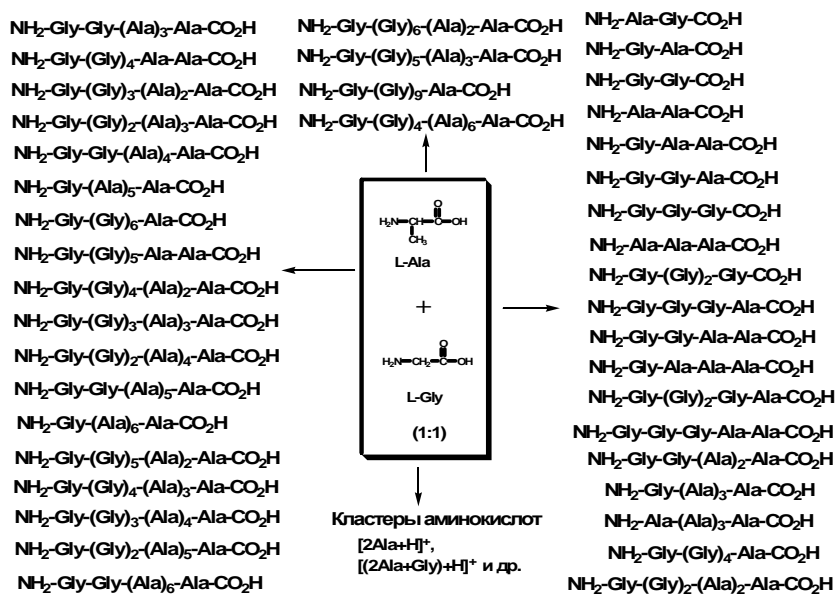


Рис. 2. Набор продуктов после нагрева смеси L-Ala - L-Gly (образец А, 1:1, 1300С, 300 часов, точная последовательность биополимеров не определена, минимальное количество катализатора).

Следует отметить, что в случае использования данной пары кислот, не имеющих заряженных функциональных групп, пришлось подбирать количество катализатора заново. Как видно данных рис. 1 и 2, при минимальном количестве серной кислоты набор пептидов был более разнообразным. Что касается данных для режима термоцикла, то стоит отметить, что наблюдались лишь следовые количества трипептида Ala-Ala-Ala (образец Ф5) и полиглицина (тетра – и гексапептидов – образец Р2).

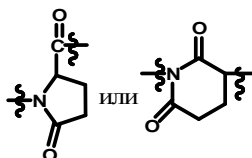
Нами также были проведены синтезы биополимеров в режиме термоцикла из смеси трех аминокислот, включающих Ala и Gly и одну из двух заряженных аминокислот – Asp или Glu. Состав образцов указан в таблице 2.

Таблица 2.

Состав образцов A-L и условия проведения синтеза в твердой фазе для смесей (Ala, Gly и Glu) и (Ala, Gly и Asp).

№ п/п	Шифр образца	Состав образца	Т нагрева (°C)	Время нагрева, час; (шифр пробы)	Время нагрева, час; (шифр пробы)
	A	Ala, Gly, Glu (1:1:1), 4,5 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (A1)	300 (A2)
	B	Ala, Gly, Glu (1:4:1), 9 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (B1)	300 (B2)
	C	Ala, Gly, Asp (1:1:1), 4,5 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (C1)	300 (C2)
	D	Ala, Gly, Asp (1:1:1), 9 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (D1)	300 (D2)
	E	Ala, Gly, Glu (1:1:1), 1,5 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (E1)	300 (E2)
	F	Ala, Gly, Glu (1:4:1), 3 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (F1)	300 (F2)
	G	Ala, Gly, Asp (1:1:1), 1,5 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (G1)	300 (G2)
	H	Ala, Gly, Asp (1:4:1), 3 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (H1)	300 (H2)
	I	Ala, Gly, Glu (1:1:1), 3 экв. H ₂ SO ₄		104 (I1)	300 (I2)
	J	Ala, Gly, Glu (1:4:1), 6 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (J1)	300 (J2)
	K	Ala, Gly, Asp (1:1:1), 3 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (K1)	300 (K2)
	L	Ala, Gly, Asp (1:4:1), 6 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (L1)	300 (L2)

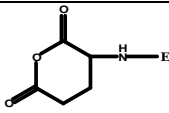
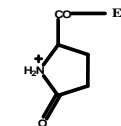
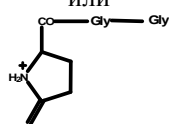
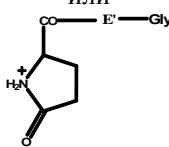
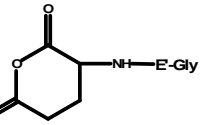
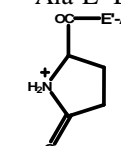
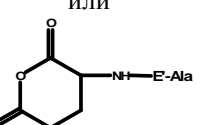
В настоящее время проводится анализ образцов методами масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса. В качестве примера дана расшифровка масс-спектра образца E (проба E2) (см. табл. 3), которая показывает, что получена комбинаторная библиотека пептидов разнообразного состава (от ди- до гептапептидов) и их производных, содержащих вместо остатка Glu его циклическое производное, получаемое при отщеплении молекулы H₂O. Наличие пептидов (в некоторых случаях – в следовых количествах) подтверждает положение классического органического синтеза природных молекул, что вначале образуется пептидная связь, а только затем происходит циклизация остатка дикарбоновой аминокислоты, в данном случае – остатка Glu. По литературным данным известно, что возможно существование нескольких форм цикла глутаминовой кислоты (по условиям классического синтеза пептидов):

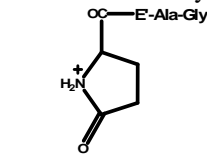
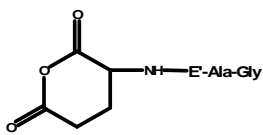
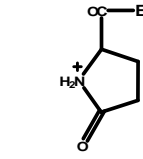
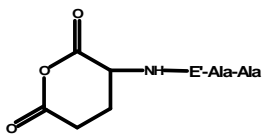
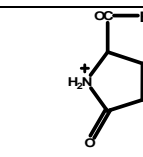
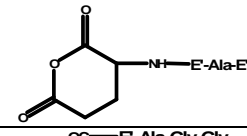
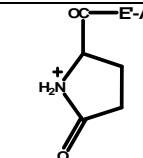
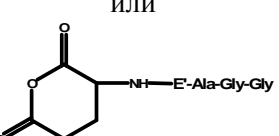
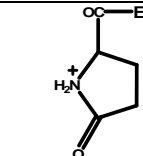
циклический остаток Glu

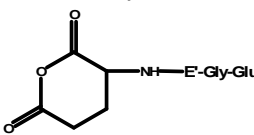
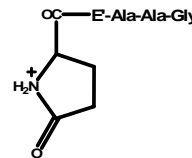
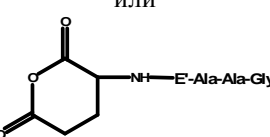
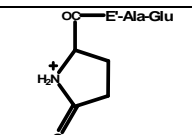
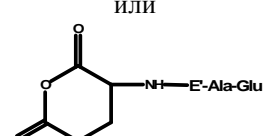
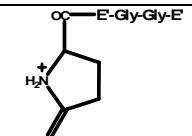
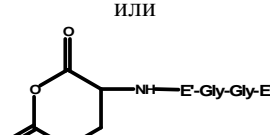
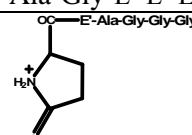
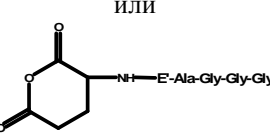
Этот циклический остаток обозначен нами как E' (или Glu – 2H₂O) при расшифровке состава продуктов.

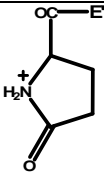
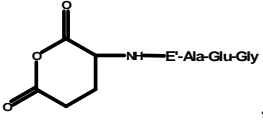
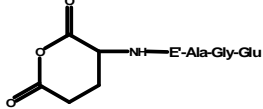
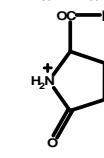
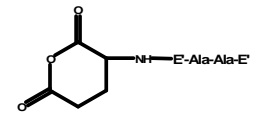
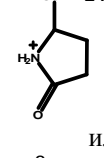
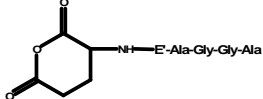
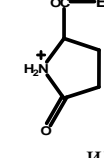
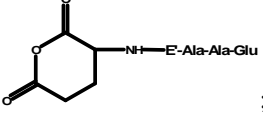
Таблица 3. Расшифровка образца E2 из 3-х-компонентной смеси аминокислот Ala, Gly и Glu с использованием масс-спектрометрии ИЦР ПФ.

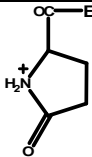
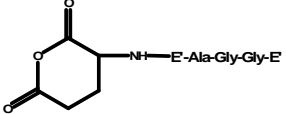
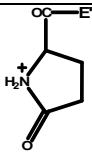
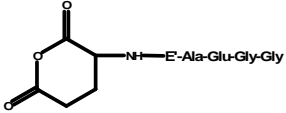
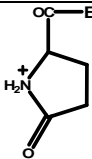
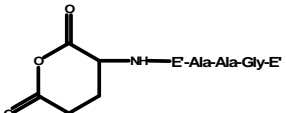
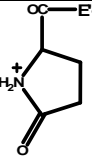
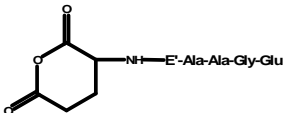
№ п/п	Формула (но не точная структура)	[M+H] ⁺ эксперимент.	[M+Na] ⁺ эксперимент.	E2 (синтез в твердой фазе)	Прим.
Пептиды					
	Ala-Gly (Gly-Ala)	147.078	-	+	
	Ala-Ala	161.094	-	+	
	Gly-Gly	133.062	-	+	следы
	Gly-Gly-Gly	190.0835	-	+	следы
	Gly-Gly-Ala	204.0995	-	+	следы
	Gly-Glu и/или (Glu-Gly)	205.08	227.06	+	следы
	Ala-Ala-Gly Ala-Gly-Ala Gly-Ala-Ala	218.1155	-	+	
	Ala-Glu и/или Glu-Ala	219.10	241.08	+	
	Ala-Ala-Ala	232.1315	-	+	следы
	Gly-Gly-Glu	262,1	-	+	
	Gly-Gly-Ala-Ala	275.137	-	+	следы
	Ala-Gly-Glu; Gly- Ala-Glu	276.12	298.10	+	
	Glu-Glu	277.10	299.11	+	
	Gly-Ala-Ala-Ala	289.153	-	+	следы
	Ala-Ala-Glu	290.13	312.12	+	
	Gly-Glu-Glu или Glu-Glu-Gly	334.12	-	+	
	Ala-Gly-Glu-Ala; Ala-Ala-Gly-Glu	347.16	-	+	
	Ala-Glu-Glu; Glu-Glu-Ala	348.14	-	+	
	Gly-(Gly) ₄ -Gly	361.148	-	+	следы
	Glu-Glu-Gly-Gly	391.15		+	следы
	Ala-Gly-Glu-Ala-Gly	404.18	-	+	
	Gly-Glu-Glu-Ala; Ala-Gly-Glu-Glu	405.16	427.15	+	несколько структур
	Gly-(Gly) ₅ -Gly	418.17	-		
	Gly-(Gly) ₅ -Ala	432.1855	-		
	Gly-Glu-Glu-Ala-Gly; Ala-Gly-Glu-Glu-Gly	462.18	-		
	Gly-(Gly) ₃ -(Ala) ₂ -Ala	460.2175	-	+	следы
	Glu-Glu-Gly-Glu	463.17	-	+	следы
	Gly-Glu-Glu-Ala-Ala; Ala-Gly-Glu-Ala-Glu	476.20	498.18	+	несколько структур
	Glu-Glu-Ala-Glu	477.187	499.16	+	
	Glu-Glu-Ala-Gly-Gly-Ala; Ala-Gly-Glu-Ala-Gly-Glu; Gly-Glu-Glu-Ala-Ala-Gly; Ala-Gly-Glu-Ala-Glu-Gly	533.22		+	несколько структур
	Ala-Gly-Glu-Glu-Glu; Gly-Glu-Glu-Ala-Glu	534.20	-	+	
	Gly-Glu-Glu-(Ala) ₂ -Ala; Ala-Gly-Glu-Ala-Glu-Ala	547.24	569.22	+	следы
Производные пептидов					
	E'-E'	130.05	-	+	
	Gly-E' или E'-Gly	187.07	-	+	

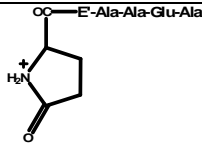
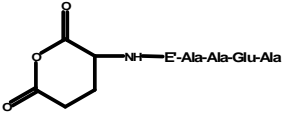
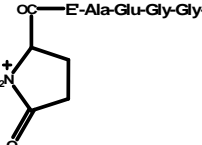
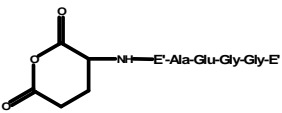
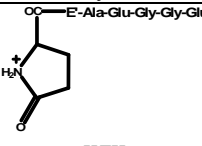
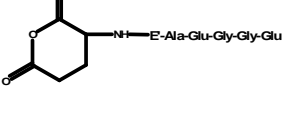
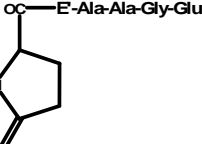
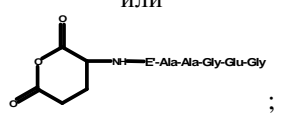
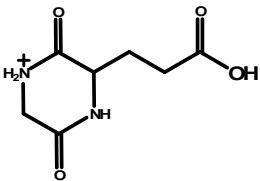
	Ala-E'; E'-Ala	201.09	-	+	
	 или 	241.08	-	+	
2	Gly-Gly-E' или 	244.09	-	+	
	Ala-Gly-E' или [Дикетопиперазин (Glu+Gly-2H ₂ O)]-Ala	258.11	280.09	+	
	Glu-E'	259.09		+	
	Ala-Ala-E'	272.12	294.10	+	
	Gly-E'-E' или  или 	298.10	-	+	
	Gly-Gly-E'-Gly	301.11		+	
	Ala-E'-E';  или 	312.12		+	
	Ala-Gly-E'-Gly; Glu-E'-Gly Gly-Gly-E'-Ala	315.13	-	+	
	Gly-Glu-E'; Glu-E'-Gly	316.11	-	+	
	Ala-Ala-E'-Gly; Ala-Gly-E'-Ala; Ala-E'-Glu-Ala; Ala-Ala-Glu-E';	329.15	351.13	+	
	Ala-Glu-E'; Glu-E'-Ala; E'-Glu-Ala	330.13	-	+	
	Gly-Gly-E'-E'	355,12	-	+	

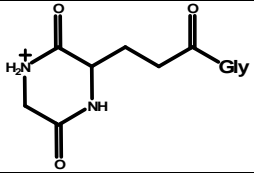
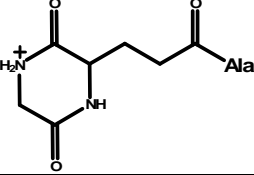
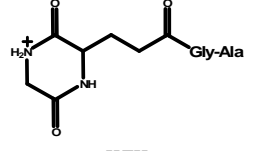
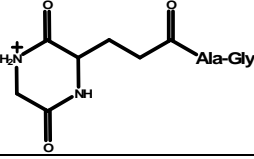
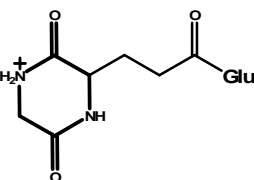
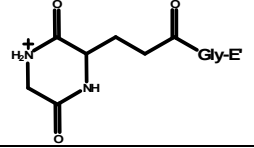
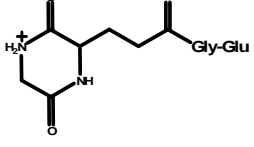
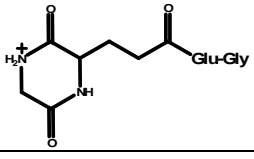
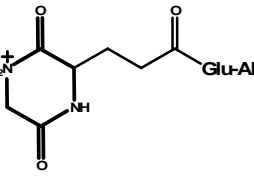
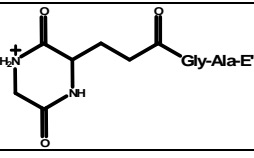
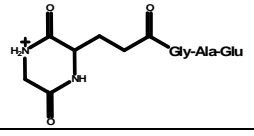
<p>Gly-E'-E'-Ala; Ala-E'-E'-Gly;</p>  <p>ИЛИ</p> 	369.14	-	+	несколько структур
Glu-E'-E'	370.12	-	+	следы
Gly-Gly-E'-Glu; Glu-E'-Gly-Gly	373.14	-	+	
Ala-Ala-E'-E';	383.154	-	есть 383.16 +	
 <p>ИЛИ</p> 				
Gly-Glu-E'-Ala; Ala-Gly-Glu-E' Ala-Gly-E'-Glu Glu-E'-Gly-Ala	387.15	409.14	+	несколько структур
Glu-E'-Glu	388.13	-	+	следы
Ala-Ala-E'-Gly-Ala	400.19		+	следы
Ala-Glu-E'-Ala; Glu-E'-Ala-Ala	401.17	423.15	+	
 <p>ИЛИ</p> 	423.15	-	+	
 <p>ИЛИ</p> 	426.16	-	+	
	427.15		+	

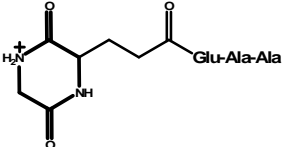
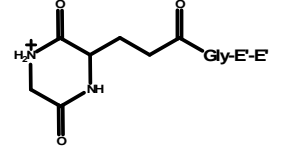
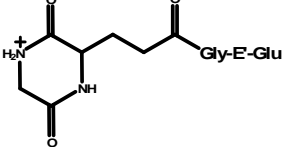
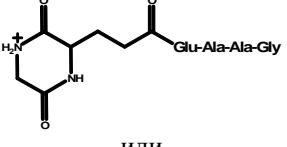
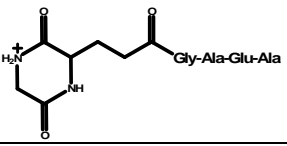
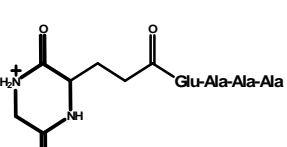
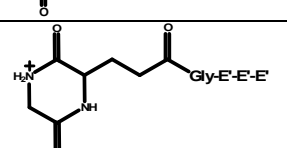
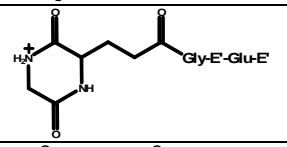
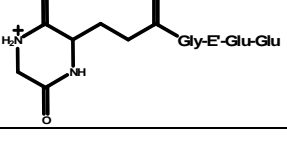
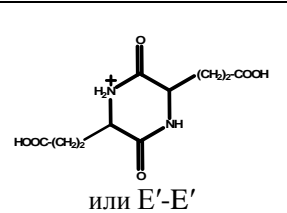
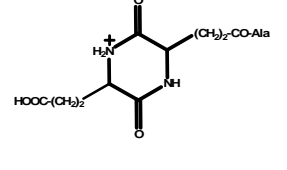
	<p>ИЛИ</p>  <p>Glu-E'-Gly-E'</p>				
	<p>Gly-E'-E'-Ala-Ala; Ala-E'-E'-Gly-Ala; Ala-Gly-E'-E'-Ala;</p>  <p>ИЛИ</p> 	440.18	-	+	несколько структур
	 <p>ИЛИ</p> 	441.16	-	+	следы
	Glu-E'-Ala-Gly-Gly	444.17	-	+	
	Glu-E'-Gly-Gly	445.16	-	+	небольшое кол-во
	Gly-Glu-E'-Ala-Ala; Ala-Glu-E'-Ala-Gly; Glu-E'-Gly-Ala-Ala; Glu-E'-Ala-Ala-Gly	458.19	480.17	+	несколько структур
	Ala-Glu-E'-Glu; Glu-E'-Glu-Ala; Glu-E'-Ala-Glu	459.17	-	+	
	 <p>ИЛИ</p> 	466.16	-	+	
	Ala-Gly-E'-E'-E'	480.17	502.15	+	
	 <p>ИЛИ</p> 	483.18	-	+	

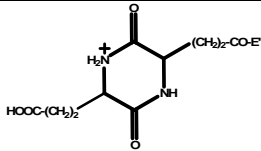
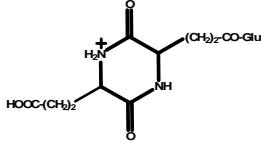
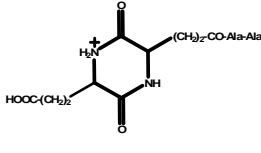
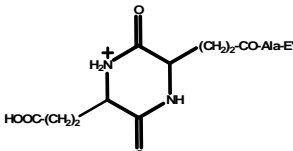
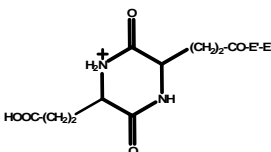
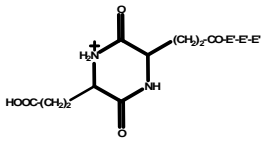
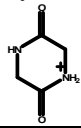
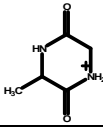
	<p>OC-E-Ala-Glu-Gly</p>  <p>ИЛИ</p>  <p>ИЛИ</p> 	484.17	-		
	<p>Ala-Ala-E'-E'-E';</p> <p>OC-E'-Ala-Ala-E'</p>  <p>ИЛИ</p> 	494.19	-	+	
	<p>OC-E'-Ala-Gly-Gly-Ala</p>  <p>ИЛИ</p> 	497.20	519.18	+	СЛЕДЫ
	<p>Ala-Gly-Glu-E'-E';</p> <p>Ala-Gly-E'-E'-Glu;</p> <p>Glu-E'-Gly-Ala-E';</p>	498.18	520.16	+	
	Gly-E'-Ala-Gly-Gly-Gly	501.197	-		
	Gly-E'-E'-(Ala) ₂ -Ala	511.22	533.20	+	
	<p>OC-E'-Ala-Ala-Glu</p>  <p>ИЛИ</p>  <p>Glu-E'-Ala-Ala-E' ;</p>	512.20	534.18	+	
	Ala-Glu-E'-Ala-Gly-Gly;	515.21	-	+	

	Glu-E'-Ala-Gly-Gly-Ala; Ala-Gly-Glu-Ala-Gly-E' Gly-Glu-E'-Ala-Ala-Gly; Glu-E'-Gly-Ala-Ala-Gly				
	Ala-Gly-(Glu) ₂ -E'; Gly-Glu-Glu-Ala-E'	516.19	-	+	
	Gly-Glu-E'-(Ala) ₂ -Ala; Ala-Glu-E'-Ala-Gly-Ala; Glu-E'-Gly-Ala-Ala-Ala	529.23	541.19	+	несколько структур
	Ala-Glu-E'-Glu-Ala; Glu-E'-Ala-Ala-Glu;	530.21	-	+	несколько структур;
	 ИЛИ 	537.19	-	+	следы
	 ИЛИ 	541.19	-	+	следы
	 ИЛИ 	551.21	-	+	
	Glu-E'-Ala-Gly-Gly-E'; Glu-E'-Gly-Ala-E'-Gly	555.20	-	+	
	 ИЛИ  Gly-Glu-E'-Ala-Ala-E'; Ala-Glu-E'-Ala-Gly-E'; Glu-E'-Gly-Ala-Ala-E'; Glu-E'-Gly-Ala-E'-Ala	569.22	-	+	несколько структур
	Glu-E'-Ala-Gly-Gly-Ala-Gly	572.25	-	+	следы; несколько

	 ИЛИ 	583.24	-	+	структур следы
	Glu-E'-Ala-Ala-Gly-Glu; Ala-Gly-Glu-Ala-Gly- E'; Gly-Glu-E'-Ala-Ala-Glu; Ala-Glu-E'-Ala-Gly-Glu; Glu-E'-Gly-Ala-Ala-Glu	587.23	-	+	несколько структур
	Ala-Gly-E'-E'-E'-E'	591.20	-	+	следы
	 ИЛИ 	595.20	-	+	следы
	Ala-Gly-Glu-E'-E'-E'; Glu-E'-Gly-Ala-E'-E'	609.21	631.19	+	следы
	 ИЛИ 	613.21	-	+	следы
	 ИЛИ 	626.24	-	+	следы
	Glu-E'-Ala-Gly-Gly-Ala-E' Glu-E'-Ala-Ala-Gly-Glu-Gly; Glu-E'-Ala-Gly-Gly-Ala-Glu	644.2565	-	+	следы
Серия 1 (с дикетопиперазином)					
		187.07	-	+	

		244.09	-	+	
		258.11	-	+	
	 ИЛИ 	315,13	-	+	
		316.11	-	+	
		355.12	-	+	
	 ИЛИ 	373.138	-	+	
		387.15	-	+	
		426.16	-	+	
		444.17	-	+	

		458.19	-	+	
		466.16	-	+	
		484.17	-	+	
	 ИЛИ 	515.21	-	+	
		529.23	-	+	следы
		577.19	-	+	
		595.20	-	+	
		613.21	-	+	
Серия 2 (с дикетопиперазином)					
	 или E'-E'	259.095	-	+	
		330.13	-	+	
		370.12	-	+	

					
	388.135	-	+	следы	
	401.17	-	+		
	441.16	-	+	следы	
	481.16	-	?		
	592.18	-	+	следы	
Дикетопиперазины					
(2 Gly - 2H ₂ O) 	115.05	-	+		
(Ala + Gly - 2H ₂ O) 	129.067	-	+		
(2 Ala - 2H ₂ O)	143.083	-	-		
(2 Glu - 2H ₂ O)	259.095	-	+		
(Ala + Glu - 2H ₂ O)	201.089	-	+		
(Glu + Gly - 2H ₂ O)	187.073	-	+		

Применение тандемной масс-спектрометрии в сочетании с HPLC позволит определить ряд структур, содержащих циклические остатки Glu и дикетопиперазины.

Были выполнены синтезы биополимеров в режиме термоцикла из смеси четырех аминокислот, включающих Ala и Gly и 2 противоположно заряженные аминокислоты – Asp и Lys или Glu и Lys. Состав образцов указан в таблице 4.

Таблица 4. Состав образцов М-Х и условия проведения синтеза в твердой фазе для смесей (Ala, Gly, Lys и Glu) и (Ala, Gly, Lys и Asp).

№ п/п	Шифр образца	Состав образца	Т нагрева (°C)	Время нагрева, час; (шифр пробы)	Время нагрева, час; (шифр пробы)
	M	Ala, Gly, Asp, Lys (1:1:1:1), 2 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (M1)	300 (M2)
	N	Ala, Gly, Asp, Lys (1:1:1:1), 4 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (N1)	300 (N2)
	O	Ala, Gly, Asp, Lys (1:1:1:1), 6 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (O1)	300 (O2)
	P	Ala, Gly, Asp, Lys (1:2:1:1), 2.5 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (P1)	300 (P2)
	Q	Ala, Gly, Asp, Lys (1:2:1:1), 5 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (Q1)	300 (Q2)
	R	Ala, Gly, Asp, Lys (1:2:1:1), 7.5 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (R1)	300 (R2)
	S	Ala, Gly, Glu, Lys (1:1:1:1), 2 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (S1)	300 (S2)
	T	Ala, Gly, Glu, Lys (1:1:1:1), 4 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (T1)	300 (T2)
	U	Ala, Gly, Glu, Lys (1:1:1:1), 6 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (U1)	300 (U2)
	V	Ala, Gly, Glu, Lys (1:2:1:1), 2.5 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (V1)	300 (V2)
	W	Ala, Gly, Glu, Lys (1:2:1:1), 5 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (W1)	300 (W2)
	X	Ala, Gly, Glu, Lys (1:2:1:1), 7.5 экв. H ₂ SO ₄	130	104 (X1)	300 (X2)

Полученные образцы (пробы 1 и 2 по 12 образцов) будут проанализированы при помощи масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса и тандемной масс-спектрометрии в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией.

3. Определение возможной каталитической активности конечных смесей продуктов

Были проведены эксперименты по отработке методики определения возможной каталитической активности (целлюлолитической и трипсиноподобной). В качестве тестового соединения были использованы 2 образца полученных нами полиаспарагиновых кислот (образцы F8_p и F9_p). Было показано, что оба образца проявили слабую трипсиноподобную активность. Трипсиноподобную активность определяли путем гидролиза п-нитрофенил-ацетата. Гидролиз пара-нитрофенилацетата (10⁻³ М) проводили при pH 3 и 30 °С, скорость фоновой реакции не изменялась в присутствии 10⁻² М аспарагиновой кислоты. В присутствии 10⁻² М в расчете на мономер полиаспарагиновой кислоты образцов F8 и F9 скорость реакции несколько выше (см. табл. 5).

Таблица 5.

Скорость реакции А в сек	фон	Образец F8 с вычетом фоновой реакции	Образец F9 с вычетом фоновой реакции
	1,3 ±0,2 E-5	0,5±0,1 E-5	0,6±0,1 E-5

(приведены средние значения для 4-5 измерений)

Были проверены на трипсиноподобную активность 12 образцов конечных смесей, полученных из трехкомпонентных смесей аминокислот (без дополнительной обработки), но ни один из них не показал трипсиноподобной активности, несмотря на наличие в них пептидов, содержащих остатки Glu и Asp. Полученные смеси продуктов не обрабатывались методом, использованным нами при определении биополимеров в образцах тестового соединения – полиаспарагиновой кислоты. Судя по данным масс-спектра образца E2, биополимеры – производные полиаминокислот, характерные для бинарных смесей аминокислот с участием Glu, отсутствуют. Таким образом, примененный нами ранее способ раскрытия цикла сукцинимида [9] не годится для смесей продуктов подобного состава, так как кроме возможного раскрытия цикла глутаминовой и аспарагиновой кислот можно разорвать амидные связи между Asp (или Glu) и Ala или Gly. После расшифровки масс-спектров всех образцов планируется использование возможных более щадящих методик раскрытия цикла, хотя ни одна из них не гарантирует сохранение полного набора найденных пептидов и их производных.

Было обнаружено, что целлюлолитическая активность у образцов линейных полиаспарагиновых кислот F8_p и F9_p отсутствует. В качестве контрольного образца полиаспарагиновой кислоты, проявляющего целлюлолитическую активность, были использованы ферромагнитные наночастицы, покрытые полиаспарагиновой кислотой с высокой поверхностной плотностью карбоксильных групп на их поверхности [10]. Известно, что в ферментах группы целлюлаз каталитический гидролиз α -гликозидных связей осуществляется под воздействием двух карбоксильных групп аспарагиновой или глутаминовой кислот. Опыты показали, что эти образцы [10] являются эффективными катализаторами гидролиза α -гликозидных связей, соизмеримыми по временам реакции с ферментами целлюлазного типа. Исследование процесса гидролиза проводили на модельном объекте – крахмале, так как он содержит только амилозу и амилопектин, которые, гидролизуясь, расщепляются до моно- (глюкоза), ди-, три- и олигосахаридов. Была проведена оптимизация процесса гидролиза крахмала, как модельного соединения. Спектрофотометрический анализ продуктов гидролиза проводили на спектрофотометре UNICO 2800 (США) в УФ-диапазоне специфическими на глюкозу ферментативными наборами производства ВекторБест-Европа: глюкозидазным и глюкозоксидазным (Глюкоза-УФ-Ново и Глюкоза-Ново), которые дают полную сходимость в представленных системах. Спектры снимали на характерных для этих систем длинах волн – 340 нм и 510 нм относительно контрольных образцов глюкозы (рис. 3). Основными продуктами гидролиза через 24 ч являются глюкоза 46%, а также набор олигосахаридов (при охлаждении рабочего раствора через 4 ч или 6 ч обнаружено наличие более длинных фрагментов амилозы и амилопектина, которые выпадают в осадок).

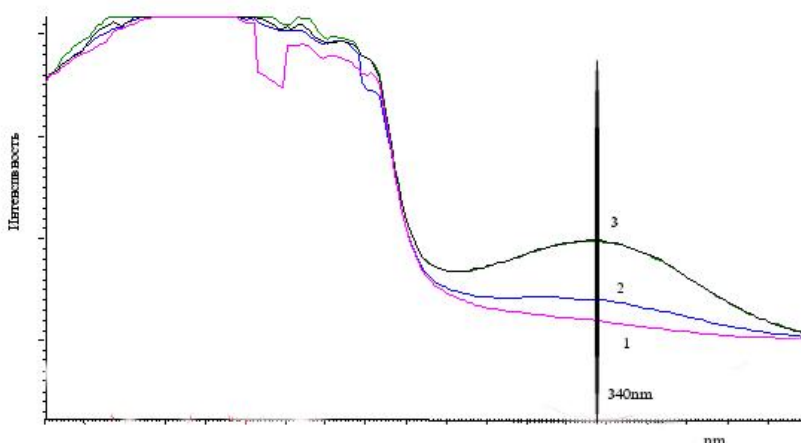


Рис. 3. Накопление продукта гидролиза – глюкозы во времени реакции, под действием ферментоподобного катализатора в зависимости от времени гидролиза. кривая 1 - 4 ч; кривая 2 - 6 ч; кривая 3 – 24 ч.

В настоящее время проводятся эксперименты по усовершенствованию и дальнейшей отработке методики измерения протеолитической и целлюлолитической каталитической активностей смесей.

Проведенные эксперименты на модельных системах синтеза полипептидов позволяют сделать следующие выводы:

1. Показано, что при синтезе пептидов из смеси Ala и Gly в режиме термосинтеза получены комбинаторные библиотеки пептидов, тогда как в режиме термоцикла в образцах были найдены только следовые количества 1-3 пептидов. Дальнейшие исследования полученных образцов методами тандемной масс-спектрометрии в сочетании с HPLC позволят подтвердить гипотезу о необходимости трехфункциональных мономеров для образования пептидов в модельных системах в рамках разработанной кинетической теории.

2. Набор получаемых продуктов существенным образом зависит от условий проведения процесса и природы аминокислот. Набор полученных продуктов при поликонденсации смеси трех аминокислот, включающей Ala, Gly и Glu/или Asp, весьма разнообразен по химической природе: пептиды и их производные, включающие циклические остатки Asp и Glu, полисукцинимиды, дикетопиперазины, полиамины. Наличие Ala и Gly потребовало нового подбора условий синтеза в режиме термоцикла, включая и количество катализатора – серной кислоты.

3. На примере образца E2 (Ala, Gly и Glu в соотношении 1:1:1, 1.5 эквив. H_2SO_4) было показано, что получена комбинаторная библиотека пептидов разнообразного состава (от ди- до гептапептидов) и их производных, содержащих вместо остатка Glu его циклическое производное, получаемое при отщеплении молекулы H_2O . Наличие пептидов (в некоторых случаях – в следовых количествах) подтверждает положение классического органического синтеза природных молекул, что вначале образуется пептидная связь, а только затем происходит циклизация остатка дикарбоновой аминокислоты, в данном случае – остатка Glu.

4. Проведено испытание двух образцов линейных полиаспарагиновых кислот на трипсиноподобную активность. Показано, что есть слабая трипсиноподобная каталитическая активность, но целлюлолитическая активность в данных образцах отсутствует.

5. Были проверены на трипсиноподобную активность 12 образцов конечных смесей, полученных из трехкомпонентных смесей аминокислот (без дополнительной

обработки), но ни один из них не показал трипсиноподобной активности, несмотря на наличие в них пептидов, содержащих остатки Glu. В настоящее время проводятся эксперименты по усовершенствованию и дальнейшей отработке методики измерения возможной каталитической активности.

б. Проведено испытание двух образцов линейных полиаспарагиновых кислот и образца ферромагнитных частиц, покрытых полиаспарагиновой кислотой, на целлюлолитическую активность. Показано, что образцы линейных полиаспарагиновых кислот не обладали данной активностью, тогда как третий образец проявлял достаточно высокую целлюлолитическую активность.

Заключение

На основе ранее предложенных модельных систем были проведены эксперименты по синтезу пептидов из смесей 2-х, 3-х и 4-х аминокислот, содержащих заряженные и незаряженные аминокислоты, в режиме термического синтеза (130°C , 300 час) с использованием методов комбинаторной химии. Трехкомпонентные смеси содержали Ala, Gly и Asp в соотношениях 1:1:1 и 1:4:1 или Ala, Gly и Glu в соотношениях 1:1:1 и 1:4:1 при варьировании концентрации катализатора – серной кислоты. Четырехкомпонентные смеси содержали Ala, Gly, Asp и Lys в соотношениях 1:1:1:1 и 1:2:1:1 или Ala, Gly, Glu и Lys в соотношениях 1:1:1:1 и 1:2:1:1 при различных концентрациях катализатора – серной кислоты. Полученные образцы смесей были проанализированы методом ТСХ. В настоящее время проводятся исследования образцов двух- (Ala и Gly) и трехкомпонентных смесей с использованием методов масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса. На примере образца E2 (Ala, Gly и Glu в соотношении 1:1:1, 1.5 эквив. H_2SO_4) было показано, что получена комбинаторная библиотека пептидов разнообразного состава (от ди- до гептапептидов) и их производных, содержащих вместо остатка Glu его циклическое производное, получаемое при отщеплении молекулы H_2O . Наличие пептидов (в некоторых случаях – в следовых количествах) подтверждает положение классического органического синтеза природных молекул, что вначале образуется пептидная связь, а только затем происходит циклизация остатка дикарбоновой аминокислоты, в данном случае – остатка Glu. Были проведены эксперименты по отработке методики определения возможной каталитической активности (целлюлолитической и трипсиноподобной). В качестве тестового соединения были использованы 2 образца полученных нами полиаспарагиновых кислот. Было показано, что оба образца проявили трипсиноподобную активность, но целлюлолитическая активность у образцов отсутствует. Были проверены на трипсиноподобную активность 12 образцов конечных смесей, полученных из трехкомпонентных смесей аминокислот (без дополнительной обработки), но ни один из них не показал трипсиноподобной активности, несмотря на наличие в них пептидов, содержащих остатки Glu. В настоящее время проводятся эксперименты по усовершенствованию и дальнейшей отработке методики измерения возможной каталитической активности. По результатам работы подана в печать 1 статья. Результаты работы были представлены в виде устного доклада «Исследование возможности получения прото-пептидов в режимах термоцикла и термосинтеза с определением структуры получаемых биополимеров методами масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса.» на конкурсе научных работ ИБХФ РАН (химическая секция, 11-12 марта 2009 г., ИБХФ РАН, Москва), и стендового доклада на 57-й Конференции Американского общества по масс-спектрометрии (31 мая – 4 июня 2009 г., Филадельфия, Пеннсильвания, США).

Литература

1. Галимов Э.М. Феномен жизни - М.: УРСС, 2001. 253 сс.
2. R. Stern† and M. J. Jędrzejak, Carbohydrate Polymers at the Center of Life's Origins: The Importance of Molecular Processivity. // *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5061–5085
3. H. R. Kricheldorf. Polypeptides and 100 Years of Chemistry of α -Amino Acid N-Carboxyanhydrides. // *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), **45**, 5752 – 5784.
4. A. Commeyras, H. Collet, L. Boiteau, J. Taillades, O. Vandenabeele-Trambouze, H. Collet, J-P. Biron, R. Plasson, L. Mion, O. Lagrille, H. Martin, F. Selsis, M. Dobrijevic, Prebiotic synthesis of sequential peptides on the Hadean beach by a molecular engine working with nitrogen oxides as energy sources. // *Polym. Int.* (2002), V. 51, P.661-665
5. Corey M.J., Corey E. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1996, V. 93, P. 11428
6. Lahav N., White D., Chang S. // *Science*, 1978, V. 201, P. 67
7. Flegmann A.W., Tattersall R. // *J. Mol. Evol.*, 1979, V. 12, P. 349
8. Varfolomeev S.D., Kinetic models of the prebiological evolution of macromolecules. Thermocycle as the motive force of the process. // *Mendeleev Commun.*, 2007, V. 17, N 1, pp. 7-9.
9. Варфоломеев С. Д., Демина О. В., Ходонов А. А., Лаптев А. В., Николаев Е. Н., Кононихин А. С., Предбиологическая эволюция макромолекул. Мир пептидов. // в сборнике «Проблемы зарождения и эволюции биосферы.» под ред. акад. Галимова Э.М.: М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008, с. 57-78.
10. С.Д.Варфоломеев, В.М. Гольдберг, А.Н. Щеголихин, положительное решение по патентной заявке № 2007142696 от 21.11.2007 на изобретение «Способ получения полимерного покрытия на поверхности частиц». Решение о выдаче патента на изобретение от 23.03.2009 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ К/НА СООТНОШЕНИЯ В ЖИДКОСТЯХ ВНУТРЕННЕЙ СРЕДЫ МНОГОКЛЕТОЧНЫХ ЖИВОТНЫХ

Научный руководитель: академик Ю.В. Наточин

Исполнители: Е.И. Шахматова, А.А. Кузнецова, А.Е. Боголепова, А.В. Кутина

Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И.М. Сеченова РАН

Проведенные ранее исследования, направленные на выяснение особенностей физико-химических условий среды возникновения жизни, дали ответ на один из ключевых вопросов пункта программы, касающегося *становления метаболических систем клетки в условиях ранней Земли* (коэволюция солевого состава водной среды и клеточной жидкости). Были приведены аргументы, что в первичной водной среде должен был доминировать ион калия, а не натрия, как в океанической среде и было общепринято наше предположение нашло подтверждение в выполненной в рамках этой программы работы ак. Э.М. Галимова и проф. Б.Н. Рыженко. Полученные данные легли в основу гипотезы о среде возникновения мембраны первичных клеток и возможных её свойствах.

Хорошо известно, что клетки окружены мембраной. Существенно ответить на вопрос, в какой среде возникла клетка, когда было реализовано её отграничение от среды, ибо для того, чтобы появилась первая клетка, даже самая простая, чтобы она делилась, ей необходимо быть отделенной от среды, быть независимой. Можно принять в виде аксиомы, что возникновение жизни связано с реализацией по меньшей мере ряда условий – 1) наличием веществ, необходимых для формирования клеток, 2) существованием внешней среды, благоприятной для развития живого, 3) формированием прообраза генетического кода, 4) появлением мембраны, оболочки, отделяющей клетку от внешней среды. Ясно, что необходимы физико-химические условия на поверхности Земли, приемлемые для биологической эволюции. Возникла ли жизнь на Земле или какие-то её элементы привнесены из космоса, в любом случае благоприятные физико-химические условия обязательны для её развития на Земле, а неблагоприятные – фатальны для эволюции живого.

Одним из важнейших физико-химических параметров среды, в которой появилась жизнь, служит концентрация ионов Na и K, а возможно существенна не абсолютная концентрация, а соотношение этих ионов. Ответ на этот вопрос не прост и потребовал поиска адекватных, но строгих подходов для его решения, ибо ясно, что не найти прямых свидетельств о составе водоёмов на поверхности ранней Земли, не может быть и осуществлено прямое измерение тех жидкостей живых систем, которые существовали в период возникновения жизни на ранней Земле. Для ответа на поставленный вопрос было предпринято ретроспективное исследование – рассчитано отношение концентраций калия к натрию в ряде перечисленных ниже объектов 1) водная среда обитания современных живых существ, 2) окологлеточная жидкость, которая омывает каждую клетку многоклеточного организма, 3) жидкость внутри клеток и тканей живых существ разного уровня развития, 4) у прокариот и эукариот в идентичных условиях, наконец 4) во Вселенной по данным спектроскопических исследований, найденным в литературе. В наших исследованиях был использован стандартный метод пламенной фотометрии на фотометре Corning-410 (Великобритания) в воздушно-пропановом пламени. Статистическая обработка выполнена методом ANOVA.

К/Na отношение во внутренней среде животных и водной среде обитания

Объектом исследования служила вода ряда морей, рек, озер, сыворотка крови, гемолимфа, ткани животных. Проведенные исследования показали, что концентрация Na^+ в воде исследованных водоёмов (оз. Байкал, р. Нева, р. Волга, Японского моря, Баренцова моря и др.) отличается почти на 4 порядка – от 0.16 до 465 ммоль/л. В тех же пробах была измерена концентрация калия и вычислено К/Na отношение в воде, в этом случае были найдены достаточно близкие величины, среднее значение составило 0.03 ± 0.006 (табл. 1).

Таблица 1. К/Na отношение в среде обитания животных – морях, реках, озерах.

Исследованный водоём	К/Na
Мировой океан	0.025
Баренцево море	0.025
Черное море	0.028
Северный Каспий	0.022
Белое море	0.027
Оз.Балхаш	0.057
Оз.Байкал	0.056
	0.034±0.006

Аналогичный прием был применен в отношении многоклеточных живых существ, имеющих систему кровообращения и измерена концентрация Na и K в жидкостях внутренней среды (кровь, гемолимфа), а затем рассчитано отношение К/Na. При изучении сыворотки крови позвоночных (круглоротые, рыбы, амфибии, рептилии, птицы, млекопитающие) найдены значительные отличия концентрации ионов Na^+ (табл. 2), они составляют 188% величины колеблется в пределах от 108 до 203 ммоль/л, в то время как К/Na отношение довольно постоянно и составляет от 0.029 ± 0.001 .

Таблица 2. К/Na отношение в сыворотке крови человека и представителей различных классов позвоночных

Объект исследования	n	К/Na
Человек	10	0.028
Собака	10	0.03
Крыса белая Wistar	10	0.028
Голубь	9	0.027
Черепаша	15	0.037
Лягушка	50	0.031
Окунь <i>Perca fluviatilis</i>	10	0.028
Байкальский омуль <i>Coregonus</i>	19	0.027
Колочая акула <i>Squalus acanthias</i>	12	0.020
Русский осетр <i>Acipenser</i> , Северный Каспий	11	0.032
Минога <i>Lampetra fluviatilis</i>	10	0.029
		0.029±0.001

Несравненно более широкий диапазон отличий абсолютных значений концентрации этих катионов выявлен в гемолимфе у беспозвоночных животных (табл. 3), где концентрация ионов Na^+ отличается на 3250% – от 14,4 до 468 ммоль/л. Однако и в этом случае К/Na отношение оказалось величиной не только стабильной, но сопоставимой с найденной в воде среды обитания 0.034 ± 0.006 (табл. 1).

Таблица 3. K/Na отношение в гемолимфе представителей различных классов беспозвоночных

Объект исследования	n	K/Na
Гребешок <i>Pecten islandicus</i>	20	0.032
Мидия черноморская <i>Mytilus galloprovincialis</i>	12	0.028
Перловица обыкновенная <i>Unio pictorium</i>	6	0.033
Жемчужница <i>Margaritifera margaritifera</i>	14	0.028
Краб <i>Paralithodes camtschatica</i>	11	0.034
Стрекоза <i>Labellula quadrimaculata</i>	18	0.043
		0.033±0.002

В литературе имеются данные спектроскопических исследований об общем содержании K, Na и ряда других элементов во Вселенной [Фолсом, 2005]. Проведенный нами расчет данных, приведенных в этой книге (табл.4) показал, что оно также близко к приведенным выше значениям.

Таблица 4. Соотношение некоторых элементов во Вселенной по данным исследований спектра Солнца, межзвездных облаков, туманностей.

Элемент	Относительное число атомов*	Соотношение с Na
Углерод	3000	176.5
Натрий	17	
Магний	290	17.1
Калий	0.8	0.047
Кальций	17	1

Примечание. * Значение даны по Фолсом, 2005, (стр. 16).

Существующие гипотезы о появлении жизни в океане, морской воде, с концентрацией катионов такой же, как в современных морях или сходных с ними по концентрации ионов, не приемлемы, т.к. в таких условиях не мог быть реализован синтез белка. Чтобы сформировалась белково-липидная мембрана, отделяющая живую клетку от окружающей её водной среды необходим синтез белков, входящих в её состав, для этого абсолютно важна высокая концентрация Mg^{2+} и K^+ , а ионы Na^+ оказались непригодны для этих процессов [Спирин, 1971; Pestka, 1968]. На этот факт не обращали внимания, а он имеет решающее значение для суждения об особенностях среды, в которой могла возникнуть жизнь. Следует подчеркнуть – речь идет именно о возникновении жизни, поскольку в последующем развитии адаптивные возможности живых организмов исключительно велики для занятия новых ареалов и разнообразных форм и способов приспособления.

Естественно, никаких экспериментальных данных о солевом составе водоемов, которые были в истории ранней Земли, т.е. около 4 млрд лет назад, нет, потому требовались иные подходы к решению этой задачи. Приведенные выше данные следовало дополнить расчетом соотношения K/Na в клетках и тканях у существ, относящихся к разным группам. Если у живой природы были жесткие ограничения для внутриклеточных процессов, они должны были удерживаться в течение длительной эволюции жизни на Земле.

Следует ответить на вопрос, почему K/Na отношение дано для тканей, а не для отдельных клеток. Эти данные в литературе имеются и они свидетельствуют о доминировании ионов K^+ по отношению к Na^+ у подавляющего большинства

исследованных клеток. Данные о тканях, а не клетках использованы потому, что внутри клетки распределение Na^+ и K^+ в отдельных её компартментах тоже гетерогенно, а суммарное значение для клеток и тканей отражает закономерность – доминирование K^+ в клетках живых систем. Полученные нами результаты дают ответ на поставленный вопрос. В тканях животных, в которых естественно преобладают клетки, во всех случаях доминировали ионы K^+ и это соотношение превышало 1. Изучение внутриклеточной концентрации ионов Na^+ и K^+ давало величину, значительно превышающую значения в околочклеточной среде (табл. 5). Найдено сходство отношения K/Na не только во внешней водной среде для организмов, внешней для клеток жидкости (сыворотки крови), но и спинномозговой жидкости, ликворе (табл. 5)

Таблица 5. K/Na отношение во внутренней среде животных, водной среде обитания, тканях, клетках

Объект исследования	K/Na	Пределы Na	n
Вселенная	0.047		
Моря, океаны, озера	0.034 ± 0.006	0.16 – 465	7
Сыворотка крови	0.029 ± 0.001	108 – 203	166
Гемолимфа	0.033 ± 0.002	14.4 – 468	69
Ликвор, человек	0.021		8
Ликвор, собака	0.021		12
Клетки мочевого пузыря, <i>R. temporaria</i>	6.29		13
Печень, крыса	2.77		8
Гепатопанкреас, <i>Littorina saxatilis</i>	1.01		10
Нога, <i>Unio tentaculata</i>	1.35		6

n – число исследованных водоёмов, особей различных видов животных

Суть нашей гипотезы, основанной на приведенных фактах состоит в том, что жизнь возникла в водоемах, в которых доминировал ион K^+ по отношению к Na^+ . Оболочка (мембрана), окружающая первичные клетки в отличие от мембраны современных клеток, была свободно проницаема для ионов, но была избирательна, мало проницаема в отношении полимерных частиц, иными словами синтезируемых органических веществ.

В пользу такого предположения свидетельствуют результаты термодинамического расчета K/Na отношения в системе вода–порода при разных значениях парциального давления CH_4 и CO_2 . Предположение основано на возможности преобладания в первичной атмосфере CH_4 , а не CO_2 [Галимов, Рыженко, 2008] и формирования системы Земля – Луна в результате коллапса пылевого скопления и попадания на поверхность планеты тел кометного и углестохондритового состава, которые стали источниками воды и органических соединений ранней Земли. В итоге, эти данные подтверждают предположение о преобладании K над Na в солевом составе водоёмов ранней Земли.

K/Na отношение в колониях молочнокислых бактерий *Lactobacillus fermentum* 94С

Очевидно, что на первых этапах возникновения жизни развитие было связано с формированием различных групп прокариот. Вряд ли можно сомневаться и в том, что базовые принципы организации живого, связанные с взаимоотношением неорганической и органической жизни, могут быть приоткрыты при глубоком проникновении в природу становления прокариот и эукариот. Концентрация неорганических ионов в клетках микроорганизмов, растений, животных определяет такие ключевые параметры, как объем клеток, осмотическое давление, активация ферментов. Поэтому большой интерес представляло не только определение K/Na отношения в клетках и внеклеточных жидкостях, но и попытка сопоставить эти же параметры у прокариот и эукариот близких условиях внешней среды сосуществования прокариот и эукариот. Имеются данные о

содержании катионов в клетках различных видов бактерий, обитающих в водной среде, регуляция их концентрации в клетках, но нас интересуют данные о соотношении Na и K в клетках прокариот при сопоставлении с млекопитающими, в организме которых они могут обитать. С этой целью объектом исследования были выбраны молочнокислые бактерии *Lactobacillus fermentum* 94С. Выбор бактерий этого вида обусловлен значительным размером отдельных колоний, что имело преимущество для точного измерения концентрации ионов при последующих процедурах и возможность сопоставить содержание в них тех же элементов, что и в организме млекопитающих – в печени крыс, к которой оттекает кровь от кишечника, где могут жить эти бактерии, по воротной вене. Тем самым предполагаются близкие физико-химические условия.

Бактериальные клетки выращивали в аэробных условиях в пробирках в 5 мл жидкой питательной среды МРС1 в течение 48 ч при 37°C. Полученную бактериальную суспензию рассевали по методу Коха, наносили ее в объеме 0.1 мл на поверхность плотной питательной среды МРС4 для выращивания отдельных колоний при тех же условиях культивирования. Каждую выросшую колонию бактерий снимали с поверхности плотной питательной среды платиновой микробиологической петлей и помещали на кварцевые стекла, предварительно взвешенные на ультрамикровесах «Sartorius» 4413 МР8 (Германия). Затем навески высушивали в термостате при 105°C до постоянного веса, переносили в кварцевые пробирки, добавляли 30 мкл концентрированной HNO₃ и помещали в суховоздушную баню при 90°C до полного растворения органических веществ. После испарения влаги добавляли 1 мл дистиллированной воды для растворения минеральных компонентов в стандартном объеме жидкости. По аналогичной схеме исследовали содержание тех же ионов в образцах печени самок белых крыс линии Вистар. Животных содержали в стандартных условиях вивария, эксперименты одобрены Комиссией по биомедицинской этике ИЭФБ им. И.М.Сеченова РАН. Концентрацию Na и K определяли в воздушно-пропановом пламени на фотометре Corning – 410 (Англия). Статистическая обработка данных представлена в виде $M \pm m$, для сравнения и оценки достоверности использован тест ANOVA.

Полученные результаты показали, что в колониях *Lactobacillus fermentum* 94С содержание K по отношению к Na достигало 2.2 ± 0.1 . Колонии выращивали на питательной среде МРС4, содержащей 2% агар-агара, отношение K/Na в этой среде составляло 0.25. Тем самым, очевидно, что бактерии активно накапливали K⁺ по сравнению с Na⁺. Аккумуляция K⁺ в колониях по отношению к его содержанию в агар-агаре превышала 800%. Очевидно, что накопление K⁺ в отдельной бактериальной клетке еще выше, поскольку измерение содержания K проводили не в отдельных бактериях, а в колонии, где между клетками расположен межклеточный матрикс. В этом веществе содержание K⁺ будет, близким к плотной питательной среде, т.е. меньше, чем в клетках молочнокислых бактерий. Выбор для расчетов содержания катионов в сухом веществе колонии обусловлен тем, что при соприкосновении с воздушной средой с поверхности колонии происходит испарение воды. Это может исказить результаты при переносе проб на чашечку весов и последующий расчет концентрации ионов в сыром веществе. Однако потеря воды при испарении не может оказать влияния на соотношение катионов в той же пробе при расчете на сухое вещество.

Естественной средой обитания молочнокислых бактерий является желудочно-кишечный тракт животных и человека. Сопоставление K/Na отношения в колониях бактерий и в печени крыс, дало близкие значения: в колонии 2.2 ± 0.1 , в печени – 2.77 ± 0.1 , т.е. намного выше, чем в околклеточной жидкости, где практически оно такое же, как в сыворотке крови, и равно 0.03. Тем самым, как в колониях бактерий, так и в клетках печени, K⁺/Na⁺ отношение значительно превышает 1. Сопоставление отношения K⁺/Na⁺ в печени и колониях бактерий, а не в клетках печени и отдельных особях микроорганизмов, обусловлено гетерогенностью колоний и ткани печени, в которых имеются клетки, межклеточное вещество и околклеточная жидкость. Большая доля клеток в ткани печени

и бактериальных клеток в колониях определяет доминирование К по отношению к Na, и отражает необходимость высокого содержания K^+ для обеспечения ключевых функций клетки.

Описанные результаты в полной мере сопоставимы с соотношением K^+ и Na^+ в клетках многих видов эукариот как беспозвоночных, так и позвоночных животных. Полученные результаты имеют важное значение для аргументации высказанной нами гипотезы о первичной среде происхождения жизни на Земле. Так как синтез белков требует среды с доминированием K^+ , а построение клеточной мембраны или ее аналогов зависит от синтеза белков, то можно предполагать, что средой развития первых форм жизни могли быть водоемы с преобладанием K^+ . Минеральные компоненты предопределяли физико-химические параметры среды, в которой формировались исходные формы живых существ. Эти условия должны были удовлетворять базовым принципам возникновения живого, либо если они не соответствовали им, жизнь в существующей форме не могла бы развиваться.

Таким образом, физико-химические условия среды с превалированием K^+ имели ключевое значение для возникновения первых живых организмов, а последующие поколения не смогли игнорировать эти базовые принципы. Блестяще резюмировал подобную ситуацию по отношению к биохимической и физиологической эволюции акад. Е.М.Крепс (2007), который писал, что им «и некоторыми другими исследователями не раз высказывалась мысль, что если Природа нашла удачное решение какой-нибудь биологической задачи, она использует его в дальнейшей эволюции». Физико-химические принципы организации клеток, по-видимому, сохранились в ходе последующей эволюции жизни. Результаты проведенного исследования восполняют недостающее звено в построении гипотезы о роли физико-химических факторов одного из базовых условий развития жизни, единого у прокариот и эукариот, касающегося аккумуляции ионов K^+ в клетках.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АБИОГЕННОГО СИНТЕЗА РЯДА ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ, АДЕНОЗИНТРИФОСФАТА (АТФ) И ДРУГИХ КОФЕРМЕНТОВ, И АНАЛИЗ ИХ ВОЗМОЖНЫХ ФУНКЦИЙ В ПРИМИТИВНОМ МЕТАБОЛИЗМЕ

Научный руководитель: проф. М.С. Крицкий

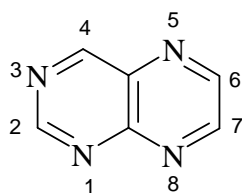
Исполнители: Т.А. Телегина, В.А. Отрощенко, М.П. Колесников, Т.А. Людникова, Ю.Л. Вечтомова, Н.В. Васильева

Институт биохимии им. А.Н.Баха РАН

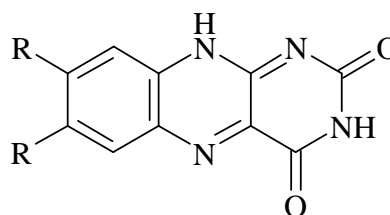
Постановка задачи исследования

Абиогенное возникновение живых систем рассматривается как антиэнтропийный процесс. Вне зависимости от конкретных химических сценариев, ключевое значение приобретает вопрос о возникновении механизмов, способных консервировать и трансформировать энергию в системе. Следовательно, при анализе явлений ранней эволюции привлекает внимание ключевой переносчик и распределитель энергии в клетке - аденозинтрифосфат (АТФ), макроэргические фосфорильные группы которого играют роль универсальной энергетической валюты [Галимов Э.М. *Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью*, М. 2001].

В наших предыдущих исследованиях показано, что в условиях, моделирующих пребиотическую Землю, возможно абиогенное образование достаточно сложных органических систем, способных конвертировать энергию света в энергию макроэргических связей АТФ [Крицкий М.С. и др., *ДАН*, 2007, **417**, 265; Kolesnikov M.P. et. al., *Origins Life Evol. Biosph.*, 2008, **38**, 243]. Такими системами являются «протеиноидные микросферы», т.е. абиогенные надмолекулярные агрегаты, состоящие из конъюгатов птерицинов и изоаллоксазинов (флавинов) с аминокислотными полимерами.



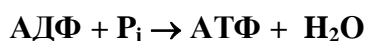
Птеридин



R=H – изоаллоксазин; R=CH₃ – флавин

Суспензия микросфер, состоящих из протеиноидов, в состав которых входят флавины, а также птерицины, при возбуждении светом фотокатализировала реакцию фосфорилирования АДФ ортофосфатом с образованием АТФ.

$h\nu$



Присутствие в препаратах микросфер флавиновых и птерициновых пигментов было установлено [Heinz B. and Ried W., *BioSystems.*, 1981, **14**, 33; Колесников, М.П. и Крицкий, М.С., *Журнал эвол. биохим. физиол.*, 2001, **37**, 385], однако, участие именно этих пигментов в процессе фотофосфорилирования, строго говоря, можно было лишь постулировать, но экспериментально оно доказано не было. Кроме того, нельзя было исключить возможную активность в фосфорилировании каких-либо еще пигментов. Экспериментальное доказательство участия флавиновых и птерициновых хромофоров в фотофосфорилировании с участием микросфер и составляет предмет данного отчета.

Экспериментальные подходы и оборудование

Основу исследования составил спектрофотометрический анализ препаратов протеиноидов (флавопротеиноидов) и водных суспензий микросфер. Проведено две группы экспериментов.

1. Характеристика спектров возбуждения и спектров эмиссии флуоресценции препаратов с целью выявления пигментов, способных под влиянием света переходить в эффективные возбужденные состояния. Двумерное сканирование спектров возбуждения и эмиссии позволяло четко выявить фотоактивные пигменты и идентифицировать их химическую природу.

2. Определение спектров действия реакции фотофосфорилирования, т.е. определение интенсивности фосфорилирования при облучении суспензий одинаковыми дозами фотонов разной длины волны. Характер спектра действия аналогичен спектру поглощения пигментов, непосредственно участвующих в фотохимической реакции (фотофосфорилировании), что позволяет с его помощью идентифицировать молекулы, непосредственно участвующие в фотопроцессе, «отсеивая» их, тем самым, от паразитных примесей в материале.

В опытах использовали следующее оборудование. Облучение образцов квазимонохроматическим светом проводили на установке, собранной на основе спектрофотометра СФ 2000 и источника возбуждающего света - ксеноновой лампы ДКсШ-150 с монохроматором, при этом дозы облучения при разных длинах волн уравнивали по количеству фотонов. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ 2000 фирмы «Спектр» (Россия). Спектры флуоресценции исследовали на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» фирмы «Люмэкс» (Россия), позволяющем снимать низкотемпературные спектры флуоресценции, а также представлять результаты измерения в виде трехкоординатных графиков. Определение АТФ проводили люциферин-люциферазным методом с измерением интенсивности люминесценции на люцинометре фирмы «Биотокс» (Россия). Кроме того, продукты фотореакций разделяли с помощью ВЭЖХ на хроматографическом оборудовании фирмы «Стайер» фирмы «Аквилон» (Россия). Авторы отмечают, что без финансовой поддержки со стороны Программы, проведение настоящей работы было бы невозможно.

Результаты

Флуоресцентная характеристика пигментов микросфер из протеиноидов глю-гли-лиз. На первом этапе объектом исследования были протеиноиды и микросферы, полученные при термоконденсации смеси аминокислот, состоящей из глутаминовой кислоты, глицина и лизина (глу-гли-лиз в отношении 8:3:1). Были исследованы спектры флуоресценции (эмиссии и возбуждения) пигментного набора протеиноидов. Проведено двумерное сканирование спектров возбуждения и эмиссии флуоресценции флавопротеиноидов и образующихся из них в водной среде микросфер, что позволяет выразить результаты в виде трехкоординатных графиков, удобных для идентификации потенциальных участников фотопроцесса (рис.1). В спектрах превалировала эмиссия с

$\lambda_{\text{max}} = 525$ нм, которой соответствует возбуждение с $\lambda_{\text{max}} = 450$ нм (что соответствует спектрам поглощения флавинов). Однако, помимо этого, в пигментном материале присутствовала флуоресценция с λ_{max} эмиссии = 440 нм и λ_{max} возбуждения = 340 нм, характерная для производных птеридина (Рис. 2).

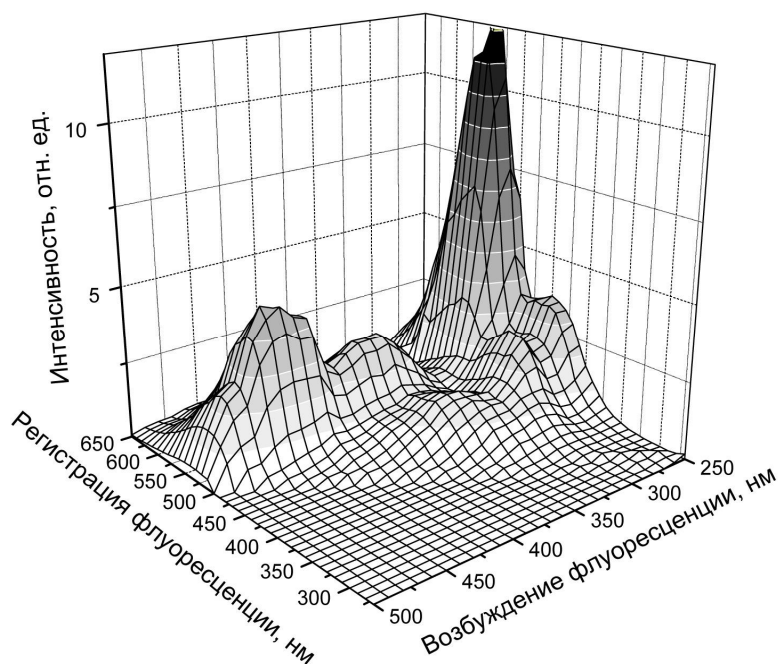


Рис. 1. Двумерный спектр возбуждения флуоресценции флавопротеиноида.

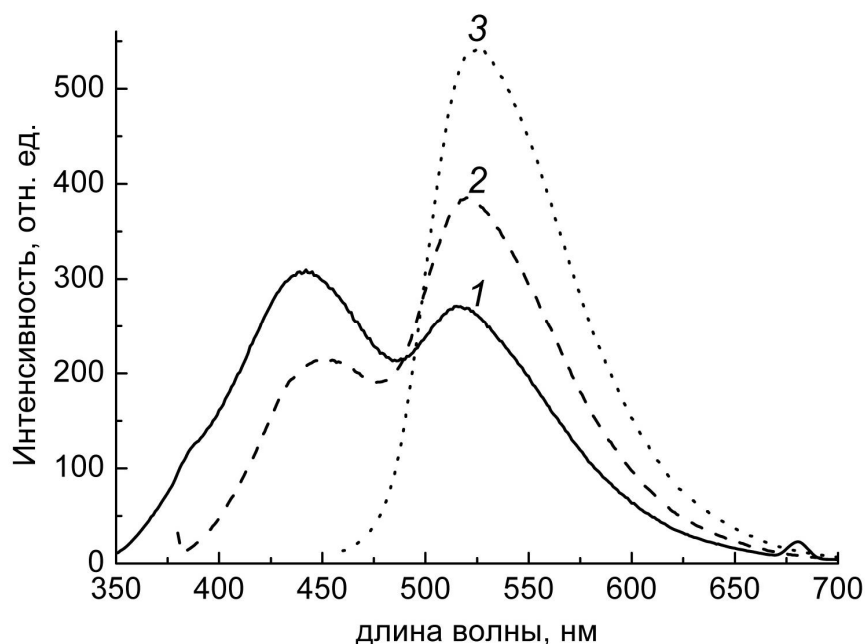


Рис. 2. Спектры флуоресценции флавопротеиноида

- 1 – при возбуждении 340 нм
- 2 – при возбуждении 375 нм
- 3 – при возбуждении 450 нм

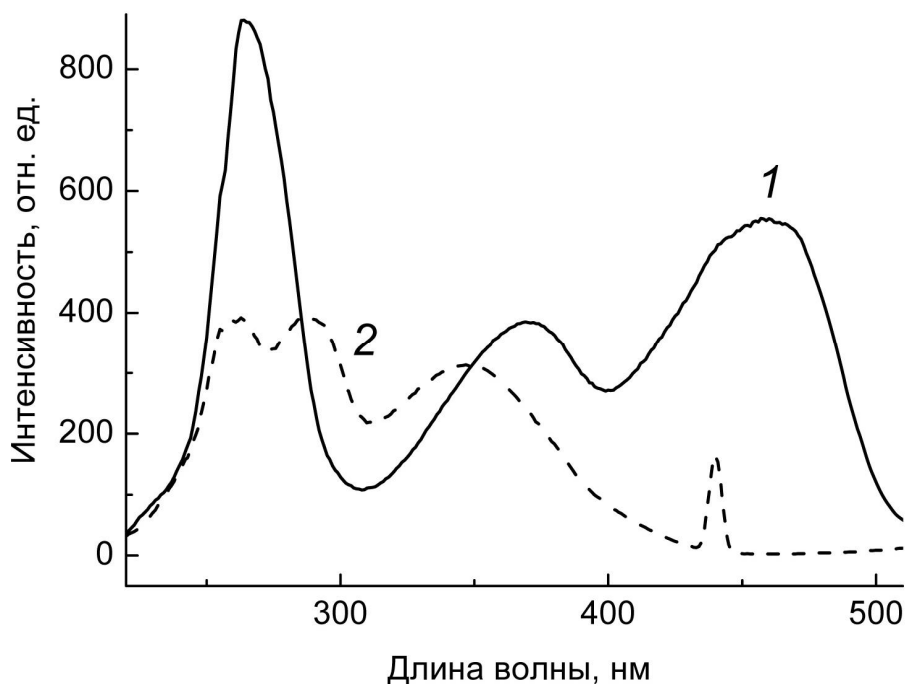


Рис. 3. Спектры возбуждения флуоресценции флавопротеиноида
 1 – при эмиссии 525 нм
 2 – при эмиссии 440 нм

При исследовании протеиноида в спектре возбуждения, соответствующем эмиссии при 525 нм наряду с максимумами, характерными для поглощения света флавиновыми пигментами, возбуждающимися в области 260, 375 и 450 нм, имеются максимумы в области 290 и 340 нм, ответственные за эмиссию флуоресценции в области 440 нм. Эти спектры возбуждения, как и спектры эмиссии, соответствует люминесценции птеридинов (рис. 3). Полученные данные полностью подтверждены посредством анализа низкотемпературной флуоресценции протеиноидов (77 К).

Спектр действия фотофосфорилирования с участием микросфер из протеиноидов глу-гли-лиз. Расчет спектров действия базировался на оценке количества АТФ, образовавшееся за первые 20 минут фотоинкубации, поскольку далее на процесс синтеза накладывалось разложение образовавшегося АТФ (рис. 4). Кинетика накопления АТФ в реакции активно развивалась после некоторого лаг-периода, наличие которого может указывать на накоплении какого-то промежуточного продукта. Для построения спектра действия полученные данные по количеству образовавшегося при разных длинах волн АТФ нормировались по количеству квантов падающего света, выраженному в эйнштейнах (молях фотонов).

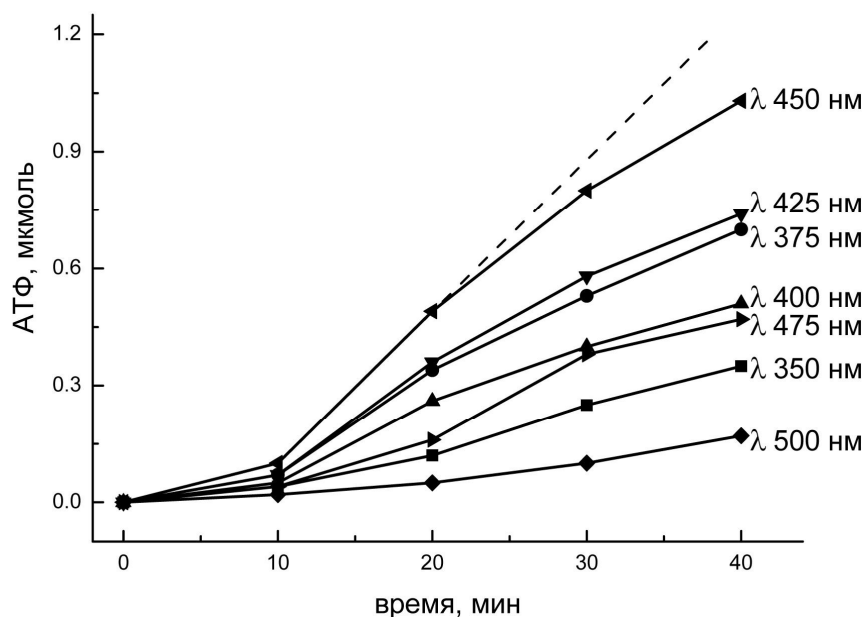


Рис. 4. Накопление АТФ во времени в реакции фотофосфорилирования с участием флавопротеиноидных микросфер

Далее, на график наносили зависимость накопления АТФ от длины волны падающего света. В результате мы получили спектр действия, представленный на рисунке 5 (сплошная линия). Пунктирной линией на рисунке изображен типичный спектр поглощения флавина (ФМН), имеющий максимумы поглощения в области 260, 375 и 455 нм, которым соответствуют молярные коэффициенты экстинкции 27100, 10400 и 12200 $M^{-1} cm^{-1}$, соответственно. В принципе, эти два спектра достаточно сходны. Таким образом, можно заключить, что процесс фотофосфорилирования действительно фотокатализируется абиогенными флавиновыми пигментами.

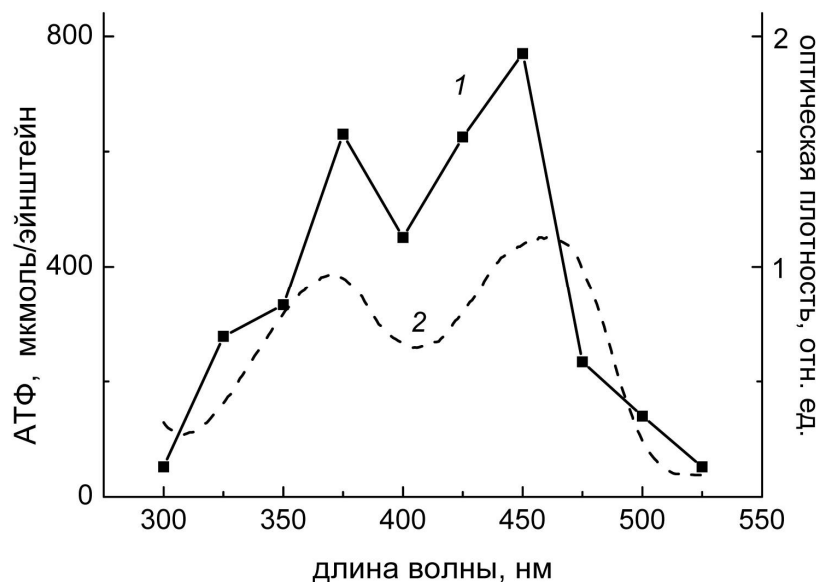


Рис. 5.1 Спектр действия реакции фотофосфорилирования АДФ в АТФ с участием флавопротеиноидных микросфер (сплошная линия). По ординате — количество АТФ, образовавшееся за 20 мин. облучения, нормированное по числу квантов падающего света.

Однако обращало на себя внимание наличие в спектре действия перегиба в области 340 нм, что, как можно было предположить, отражало присутствие в составе протеиноидных микросфер наряду с флавинами, также птериридиновых пигментов,

поглощающих длинноволновую УФ радиацию, но не видимый свет. Можно было предположить, что и птеридиновые пигменты обладают фотофосфорилирующей активностью.

Птеридин-протеиноидная система фотофосфорилирования на основе протеиноидов глу-ала-лиз. С целью получения дополнительной информации о возможной роли птеридинов в составе протеиноидов мы провели термическую конденсацию смеси аминокислот, в которой глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (смесь глу-гли-лиз) был заменен на аланин $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$. Можно было ожидать, что замещение в молекуле аланина водорода метильным радикалом будет препятствовать образованию бензольной составляющей изоаллоксазиновой циклической структуры флавинов, не затрагивая птеридиновой составляющей. Далее, протеиноид, полученный при термической конденсации глутаминовой кислоты, аланина и глицина (8:3:1), был также переведен в микросферы посредством обработки горячей водой, и полученные микросферы использовались в качестве фотосенсибилизатора для синтеза АТФ.

Синтез АТФ в этом варианте опыта происходил только при облучении ультрафиолетовой областью спектра, в отличие от флавинодержащих микросфер, где синтез АТФ наблюдали и под воздействием света видимого диапазона (до 500 нм). На рисунке 6 приведена ВЭЖХ хроматограмма продуктов фотофосфорилирования АДФ до АТФ в присутствии птеридинсодержащих микросфер при облучении псевдомонохроматическим светом с длиной волны 350 нм. Можно видеть, что в результате фотофосфорилирования выход АТФ составлял 6% (в расчёте на исходную АДФ), в то время как при использовании флавинодержащих микросфер при облучении их псевдомонохроматическим светом с длиной волны 450 нм выход АТФ достигал 15%.

Спектр действия реакции фотофосфорилирования АДФ до АТФ для протеиноидов, полученных при термической конденсации смеси глутаминовой кислоты, аланина и лизина, приведен на рисунке 7. Этот спектр действия сходен со спектрами поглощения птеридинов (длинноволновый максимум при 340 нм), что может служить указанием на участие абиогенных птеридинов в фотофосфорилировании.

Относительно высокая фотофосфорилирующая активность флавинодержащих микросфер, в области индуцируемой UV-A излучением, указывает на вероятное участие в фотохимическом механизме наряду с флавинами также и птеридинов. С этим согласуется характер распределения максимумов эмиссии и возбуждения флуоресцирующего материала в птеридин-протеиноидных микросферах (Рис. 8). Таким образом, процесс фотофосфорилирования в изученной модели сенсибилизируют как флавиновые, так и птеридиновые пигменты абиогенной природы.

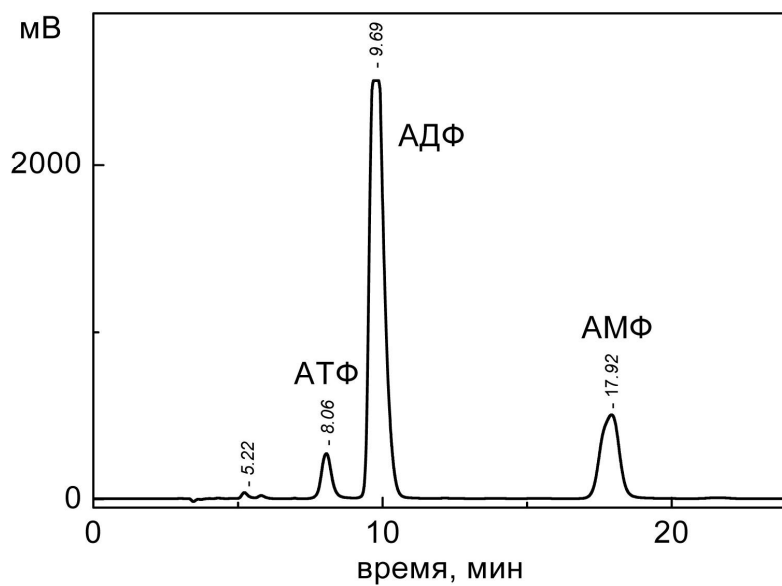


Рис. 6. ВЭЖХ анализ продуктов реакции фотофосфорилирования АДФ до АТФ в присутствии протеиноидных микросфер, полученных при термоконденсации глутаминовой кислоты, аланина, лизина (соотношение 8:3:1). Длина волны облучения 350 нм.

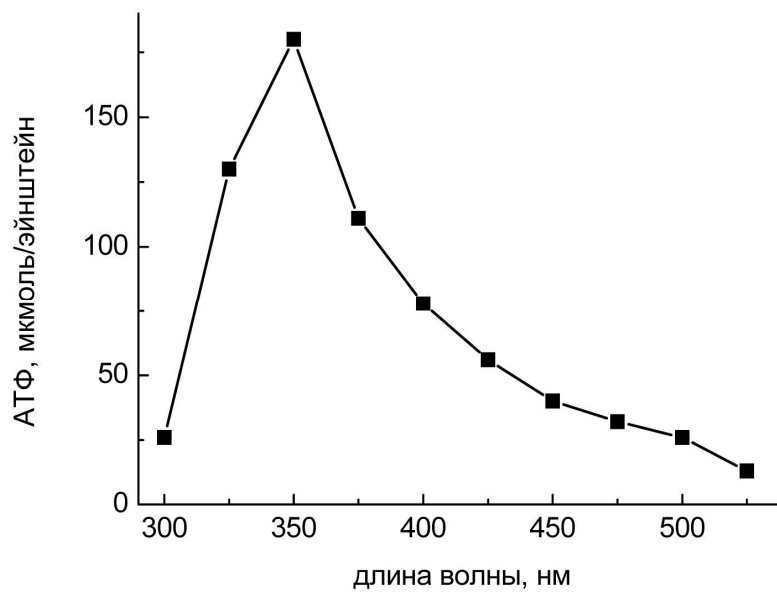


Рис. 7. Спектр действия реакции фотофосфорилирования АДФ в АТФ с участием птеридинпротеиноидных микросфер. По ординате – количество АТФ, образовавшееся за 40 мин. облучения, нормированное по числу квантов падающего света.

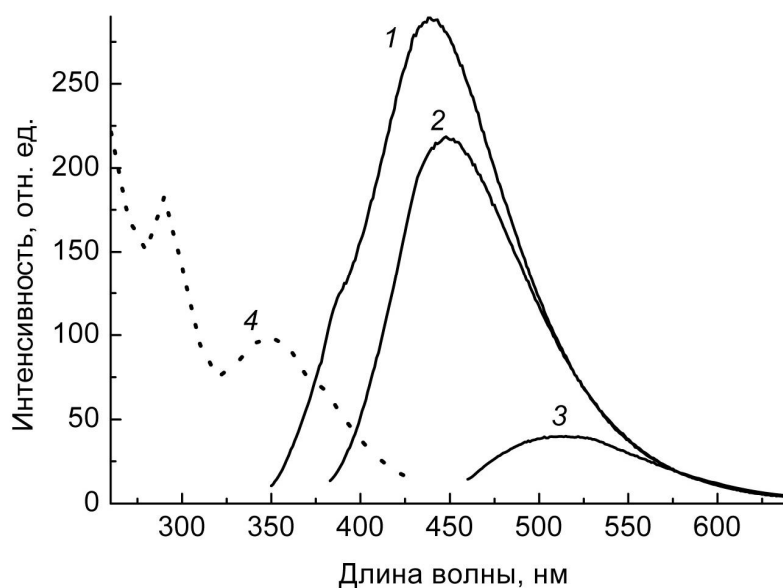


Рис. 8. Спектры флуоресценции (сплошные линии 1, 2, 3) и спектр возбуждения флуоресценции (пунктирная линия 4) протеиноидов состава глут-ала-лиз (8:3:1). Флуоресценция: 1 – от $\lambda_{\text{возб}}$ 340 нм; 2 – от $\lambda_{\text{возб}}$ 375 нм; 3 – от $\lambda_{\text{возб}}$ 450 нм; Возбуждение: 4 – от $\lambda_{\text{флуор}}$ 440 нм.

Заключение

В плане анализа ранних эволюционных процессов представляют интерес два аспекта проведенной работы.

Первым из них является экспериментальное установление факта участия в примитивных процессах фотофосфорилирования как абиогенных флавинов, так и птериридиновых пигментов. Нужно отметить, что птериридиновые производные (как и флавины) сохранили функции сенсоров фотона и в ряде современных фотобиологических систем (в фоторегуляторных процессах).

Второй аспект имеет, возможно, более общее значение для обсуждения проблем предбиологической эволюции. Речь идет о том, что, казалось бы, незначительное изменение состава абиогенной среды (замена глицина, как одного из соединений-предшественников, на аланин) может иметь следствием формирование сильно различающихся моделей метаболизма, в нашем случае это проявляется в способности фотосистем утилизировать фотоны разных диапазонов спектра.

АТФ-ЗАВИСИМЫЙ СИНТЕЗ ПЕПТИДОВ

Научный руководитель: академик Э.М. Галимов

Исполнители: Л.А. Кодина, В.Г. Токарев

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

В предшествующих работах мы стремились показать, что явление жизни возникает и развивается на основе принципа устойчивого упорядочения.

Акт упорядочения характеризуется уменьшением степеней свободы системы (уменьшением энтропии).

Уменьшение энтропии в системе возможно лишь при обязательном условии микроскопической сопряженности двух процессов, которые практически являются разными частями одного процесса, совершающегося в единой системе.

Иными словами - в системе сопряженных реакций имеет место диспропорционирование энтропии.

Если пара сопряженных реакций образует стационарную систему, то в ней возникают предпосылки к производству упорядочения. Система может выходить из стационарного состояния по разным причинам: из-за изменения температуры, состава среды, поступления новых компонентов. Релаксация к стационарному состоянию сопровождается производством упорядочения. Чередующиеся акты выведения системы из стационарного состояния и возвращения к нему делают цикличность характерным свойством процесса упорядочения.

Реакции образования биологически значимых полимеров из мономеров (аминокислоты, нуклеотиды, моносахариды), происходящие с участием АТФ, полностью отвечают требованиям предполагаемого механизма упорядочения. Гидролиз АТФ сопровождается поглощением воды, в то время как большинство реакций синтеза протекает с *выделением молекулы* воды. Молекула воды является сопрягающим компонентом в синтезе нуклеиновых кислот, полисахаридов пептидов, липидов и др.

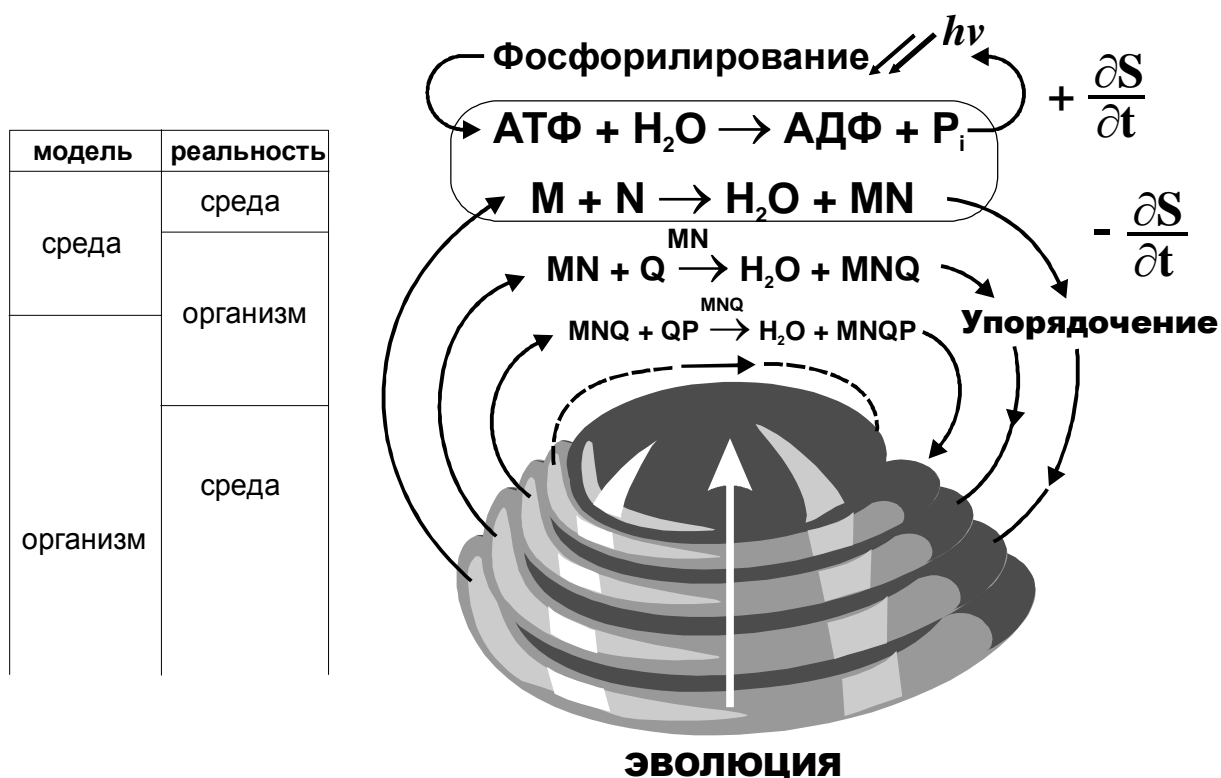
Гидролиз АТФ, связанный с выделением энергии, обеспечивает протекание таких реакций синтеза, которые не могли бы протекать спонтанно.

Развитие теории

В истекшем году в теорию упорядочения, развиваемую нами, были введены некоторые дополнения. Помимо принципиально важного положения о необходимости восстановительной атмосферы (в которой устойчивы CH_4 , NH_3) для осуществления раннего фосфорилирования при синтезе АТФ, сделан вывод о необходимости перманентной утраты состояния стационарности для осуществления эволюции упорядочения.

Уточнено представление о функционировании «ячейки упорядочения». Хотя гидролиз АТФ локализован в организме, модель описывает эту реакцию как часть среды. Она идёт с производством энтропии и замыкается через реакцию фотофосфорилирования, потребляющую энергию среды. Эта энергия доставляется в сопряженную с ней реакцию биосинтеза. Последняя идет с понижением энтропии, т.к. является реакцией упорядочения. Она замыкается через резервуар органических компонентов. Эти

компоненты далее, если они находятся в окружающей среде, рассматриваются в модели как часть среды. (рис. 1).

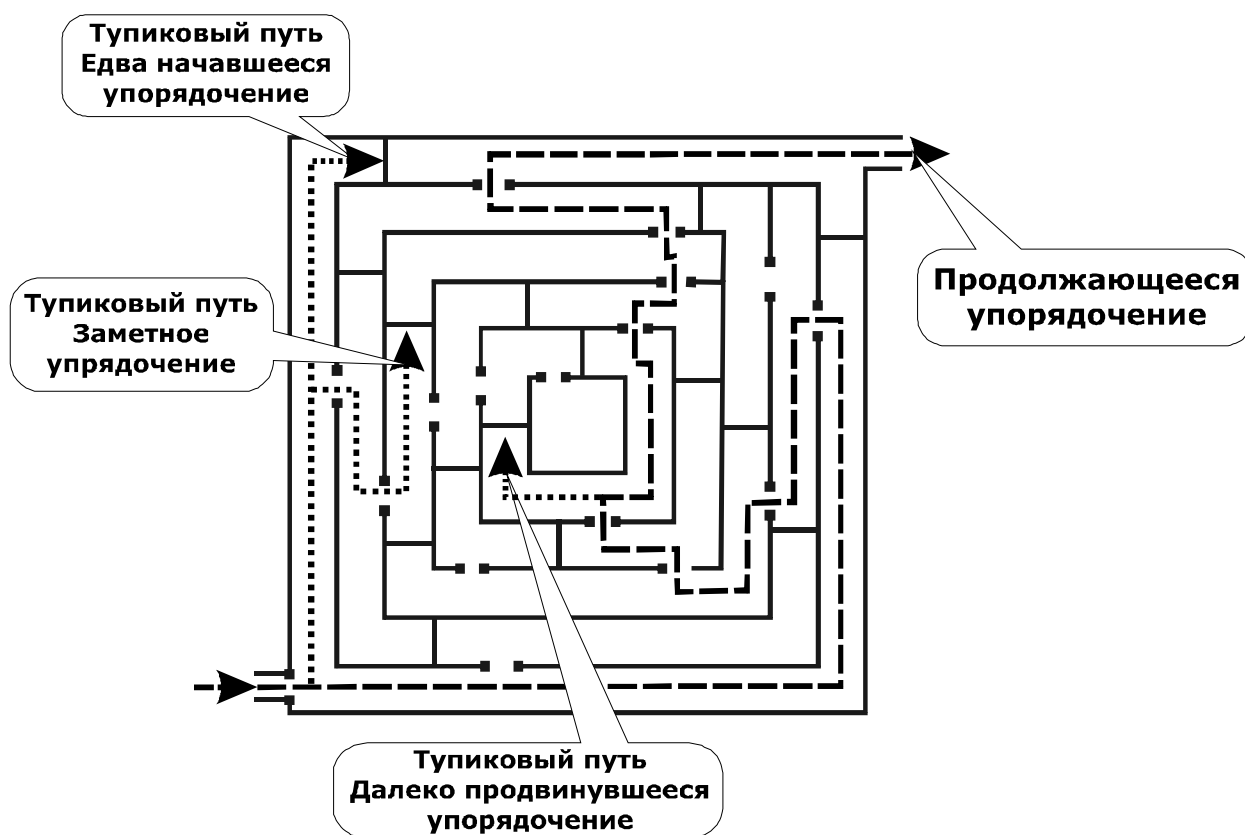


Таким образом, физические границы организма и среды не совпадают с модельными границами разупорядочивающейся среды и упорядочивающегося организма.

Другая идея, получившая развитие в отчётном году, относится к движущей силе эволюции. Принцип упорядочения, как было показано, имеет аттрактор. Таким аттрактором является устойчивость стационарного состояния - стремление системы, выведенной из стационарного состояния, вернуться в него. Однако в отличие от процесса упорядочения процесс эволюции не имеет аттрактора.

Нельзя указать конечное стабильное состояние процесса эволюции. Делается вывод, что биологическая эволюция, которую мы реально наблюдаем, обусловлена ограниченным диапазоном возможностей, в пределах которых процесс упорядочения может быть воплощен.

В самом деле, концепция упорядочения применима не только к явлениям жизни, но и к процессам в неорганическом мире. Но в неорганических системах упорядочение не может продвинуться слишком далеко. После одного-двух шагов она заходит в тупик и останавливается. Напротив, жизнь находит свой путь развития в течение миллиардов лет. Это обусловлено уникальными чертами химии углерода. Не тот продукт обладает эволюционным преимуществом, который более стабилен или образуется в реакции с более высоким выходом, а тот, который обеспечивает возможность последующего упорядочения. Это подобно движению в лабиринте: правильный шаг тот, который подготавливает следующий правильный шаг. (рис. 2).



При этом обнаруживается, что принципиально имеется не так много возможностей. Из всех химических элементов только углерод обладает свойствами, обеспечивающими функции живого вещества, включая структуру биополимеров, ферментативный катализ и способность к репродукции. Это обеспечивает комбинаторные возможности, несравнимые с другими элементами. С другой стороны, эволюционно-способные комбинации относительно ограничены. Среди соединений углерода только пептиды обладают уникальной способностью к селективному катализу. Нуклеиновые основания обладают способностью к саморепродукции. Уникальность функции является свойством многих других биологически важных соединений. Поэтому эволюция упорядочения выглядит до некоторой степени инвариантной. Конечно, существует ветвление путей эволюции. Но существующие молекулярные структуры и в целом филогенетическое древо заключено в узком диапазоне эволюционно возможных вариантов по сравнению с, казалось бы, бесконечным числом мыслимых комбинаций упорядочения.

Одним из следствий этого является сходный в основном, хотя и различный в деталях, путь эволюции растительного и животного мира на континентах, которые были изолированы друг от друга в течение длительного геологического времени, например, в Австралии и Евразии. По этой же причине следует ожидать, что всюду во вселенной, где бы ни возникала жизнь на молекулярном уровне, она будет подобна земной. Предполагаемая иногда в литературе гипотетическая жизнь, основанная на других принципах, на других, помимо углерода, элементах или на другой молекулярной основе помимо пептидно-нуклеиновых соединений, по-видимому, невозможна.

Результаты развития теории упорядочения были опубликованы:

Е.М. Galimov/ Intern.Journal of Molecular Sciences, v.10, p.2019-2030, 2009, а также доложены в приглашенной лекции в Казанском Государственном Университете и на Колмогоровском математическом семинаре (руководитель акад. В.А. Садовничий) в Московском Государственном Университете.

Экспериментальное исследование

Поликонденсация аминокислот с использованием энергии расщепления АТФ (на примере пары аминокислот: аланин—глицин)

При изучении зарождения живой материи одним из важнейших нерешенных вопросов остается предбиологический синтез биологически значимых полимерных соединений: полинуклеотидов, полипептидов и полисахаридов.

Изучение образования полипептидов, на ранней стадии эволюции органического вещества в условиях ранней Земли является актуальной задачей и представляет предмет настоящего исследования.

В настоящее время широко исследуется возможность протекания реакций поликонденсации аминокислот как в условиях ранней Земли, так и на космических объектах под воздействием излучений, высоких давлений, энергии ударной волны, перепада температур от -100 до $+200^{\circ}\text{C}$, рН от 2 до 12, на минеральных матрицах и под воздействием минеральных соединений.

В ходе этих синтезов было показано, что идут процессы не только реакции поликонденсации с образованием пептидной связи, но и протекают реакции с участием боковых цепочек аминокислот, что приводит к "сшиванию" макромолекул в сетчатый или объемный полимер или к обрыву пептидной цепочки, при этом образуются полимеры аминокислот – протеиноиды. Они непригодны для выполнения биологических функций, в первую очередь к проявлению специфической ферментативной активности.

До сегодняшнего дня длинные аминокислотные цепочки (полипептиды) не были синтезированы ни в условиях водного раствора, ни в «сухих» условиях с участием неорганических соединений, и это направление исследований не приводит к решению вопроса синтеза полипептидов и других биополимеров.

При исследовании химической стадии эволюции органических веществ интерес представляет возможность протекания процесса синтеза только линейных продуктов поликонденсации аминокислот - длинноцепочечных линейных пептидов, которые при химической эволюции органического вещества могли быть сопряжены с системами синтеза нуклеиновых кислот, несущих и хранящих генетическую информацию, и которые могут наследовать информацию с кодовых матриц РНК и образовывать все структуры белка.

Согласно теории упорядочивания и концепции академика Э.М.Галимова об АТФ как ключевой молекуле предбиологического синтеза, реакции полимеризации должны протекать по универсальному механизму и связаны с наличием сопряженных процессов отщепления воды от мономеров и гидролизом высокоэнергетической связи АТФ одновременно для различных биополимеров.

Целью данной работы является изучение возможности протекания реакции поликонденсации аминокислот, сопряженной с разрывом высокоэнергетической связи АТФ, выявление механизма и определение наиболее благоприятных условий ее проведения. Изучение воздействия АТФ на поликонденсацию аминокислот упоминается в одной из работ, как пример реакции, протекающей под действием мягких осушителей (полифосфаты, пироксерная кислота, сероокись углерода), которые отнимают воду, не разрушая молекул аминокислот.

Исследование воздействия АТФ на реакцию поликонденсации аминокислот проводилось на простой модели, состоящей из двух аминокислот: аланина и глицина и АТФ (в соотношении 5:5:1) на фоне контрольного опыта, где АТФ не добавлялась, с чередованием циклов высушивания и смачивания веществ в условиях восстановительной атмосферы ранней Земли (метан : азот в соотношении -1 : 3) при мягких условиях (60°C и рН=8.0). Такие условия были подобраны, чтобы исключить разложение АТФ и аминокислот и самопроизвольную тепловую поликонденсацию,

которая начинается при температуре более 80°C и идет в заметных количествах уже при 130°C.

Для этой пары аминокислот характерна температурная устойчивость к деструкции, устойчивость к окислению в малоокислородных условиях, исключена возможность получения пространственно разветвленных полимеров - протеиноидов и возможно получение только пептидных полимеров, т.к. аланин и глицин не имеют реакционноспособных функциональных групп в аминокислотных радикалах.

Реакция взаимодействия аминокислот между собой (контрольный эксперимент) и аминокислот (глицина и аланина) с АТФ проводилась в дистиллированной воде без участия других веществ ранней химической эволюции. Экспериментальная работа велась в специально изготовленной стеклянной посуде в вакуумных колбочках с пришлифованными пробками и кранами, через которые можно вносить и отбирать вещества и воду, наполнять смесью газов и добавлять воду без попадания воздуха в реакционную колбу и быстро испарять воду в вакууме.

Были разработаны методики предварительного анализа (метод ТСХ и ВЭЖХ) продуктов поликонденсации аминокислот. Для тонкослойной хроматографии подобраны системы реактивов. Хроматографическая система растворителей для отделения продуктов реакции (ди- и трипептидов) от аминокислот представляет смесь: 1-бутанол : муравьиная кислота : вода в соотношении равном 5:1:1. Обнаружение проводится раствором нингидрина с кадмием в смеси изопропанол: вода - 7:3, дающим желтое и оранжевое окрашивание, как аминокислот, так и продуктов их поликонденсации (димеров и тримеров).

Разделение, выделение и накопление как вновь синтезированных пептидов, так и других продуктов преобразования исходных аминокислот и АТФ для проведения масс-спектрометрической идентификации и изотопного анализа углерода и азота этих соединений возможно методом ТСХ и ВЭЖХ.

Экспериментальная проба анализировалась методом ВЭЖХ при длине волны 195 нм (алифатические аминокислоты и пептиды и АТФ) и 254 нм (АТФ).

Синтез проводился при 60°C и pH =8.0 в атмосфере метан – азот (1 :3). Для выпаривания воды при 60° С и полного высушивания проб мы использовали вакуум.

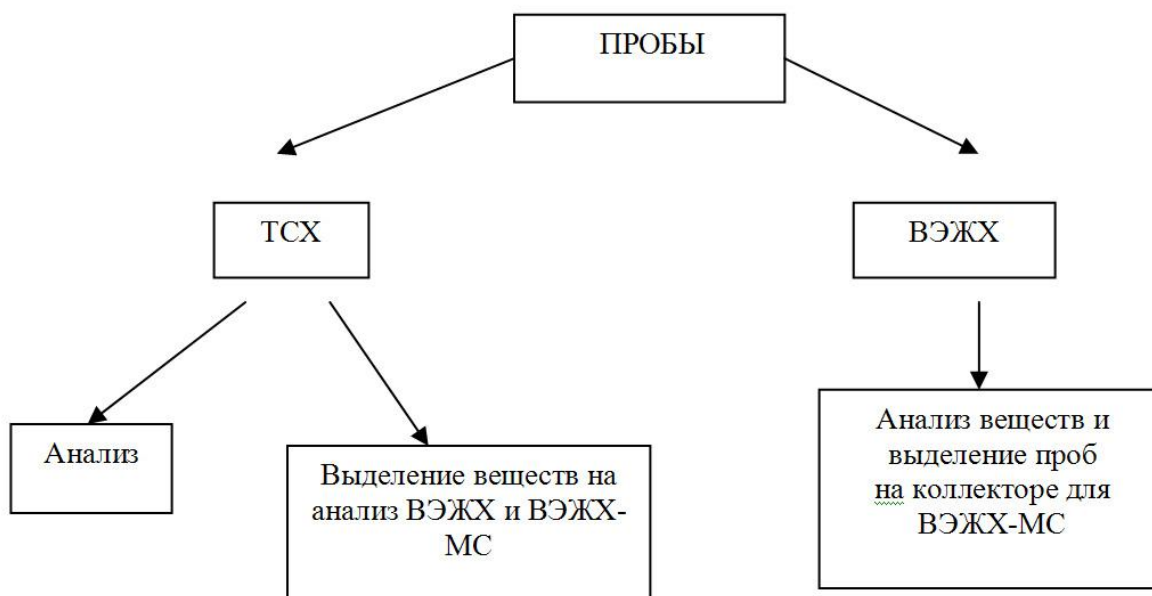
При проведении экспериментов мы стерилизовали посуду и воду при температуре 150 °С (в автоклаве), а сухие вещества - стерилизовали инертным стерилизатором – хлористым метиленом.

При взаимодействии аминокислот аланина и глицина возможно образование следующих дипептидов: АГ+АА+ГГ+ГА и трипептидов ААА+ААГ+АГГ+ГГГ+АГА+АГГ+ГГА+ГАА+ГАГ + и т.д.

Из АТФ могут образовываться АДФ (и АМФ ?) + продукты деструкции и, возможного, частичного окисления и их взаимодействия с аминокислотами, а также в растворе возможно присутствие веществ из реактивов (аланина, глицина и АТФ).

После проведения 10, 50 и 100 циклов опыта (растворение аминокислот и АТФ в воде, высушивание и прогрев в сухом виде в атмосфере метан:азот - 1:3 при 60 градусов пробы анализировались методом ТСХ и ВЭЖХ (см. схема анализа – рис 3).

Схема анализа



Самопроизвольный синтез полипептидов в заметных количествах идет при 130°C. В экспериментах при 60°C – скорость самопроизвольно протекающей реакции синтеза должна понизиться в 2 ехр $((T_2 - T_1)/10)$ раз, т.е. в $2^7 = 128$ раз медленнее и продолжительность опыта надо увеличить, чтобы накопить продукты самопроизвольно протекающей реакции в аналитических количествах.

Выявить достоверно получаемые пептиды методами ТСХ и ВЭЖХ при их низком содержании в пробах затруднительно, как из-за близости свойств аминокислот (аланина и глицина) и образующихся димеров, так и из-за отсутствия веществ-стандартов.

По данным ТСХ возможно предположить наличие неразделенной смеси дипептидов (и, возможно, частично трипептидов). На пластинке ТСХ (см. рис. 4) в опытном образце, в смеси аланина, глицина и АТФ (100 циклов) можно отметить наличие веществ пептидной природы между пятном глицина (нижнее пятно) и пятном аланина (верхнее пятно). В контрольном опыте (аланин-глицин), в чистом растворе АТФ и в начале опыта (с наличием в пробе аланина, глицина и АТФ – 0 циклов) продуктов реакции не наблюдается, при этом следует отметить, что АТФ не проявляется.

1	2	3	4
АТФ	А+Г	А+Г+АТФ	А+Г+АТФ
100 циклов	100 циклов	0	100 циклов

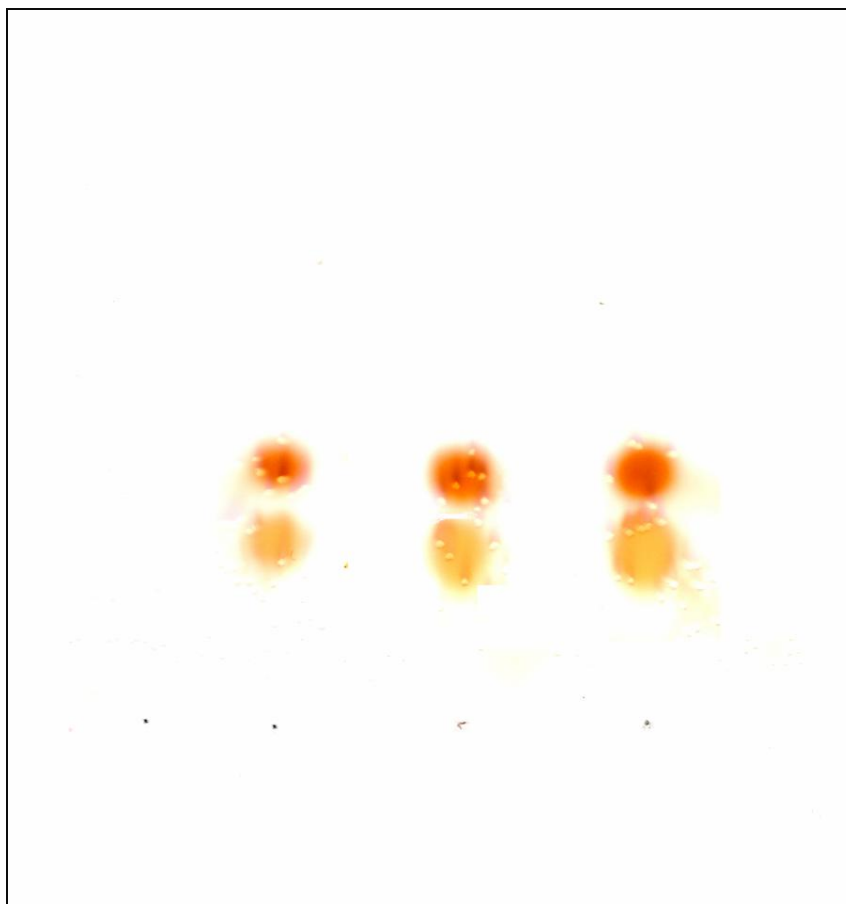


Рис. 2. ТСХ хроматограмма анализа продуктов реакции поликонденсации аминокислот.

По результатам анализа методом ВЭЖХ в контрольном опыте с АТФ (без аминокислот) отмечено, что АТФ за 100 циклов не сохранялась и разлагалась с образованием ряда продуктов ее преобразования.

Двумерная хроматограмма деления продуктов реакции методом ТСХ в контрольном опыте – (А+Г) выявляет только два исходных соединения аланин и глицин и показывает отсутствие других подобных аминокислотам и пептидам соединений (рис.5 слева), т.е. в контрольном опыте (аланин-глицин) продуктов реакции не образуется.

В опытном варианте (А+Г+АТФ) (рис. 5 справа) отмечено третье пятно, где можно предположить наличие смеси веществ, имеющих пептидную природу, по количеству не более 1-2 %.

а) аланин и глицин

б) аланин + глицин + АТФ

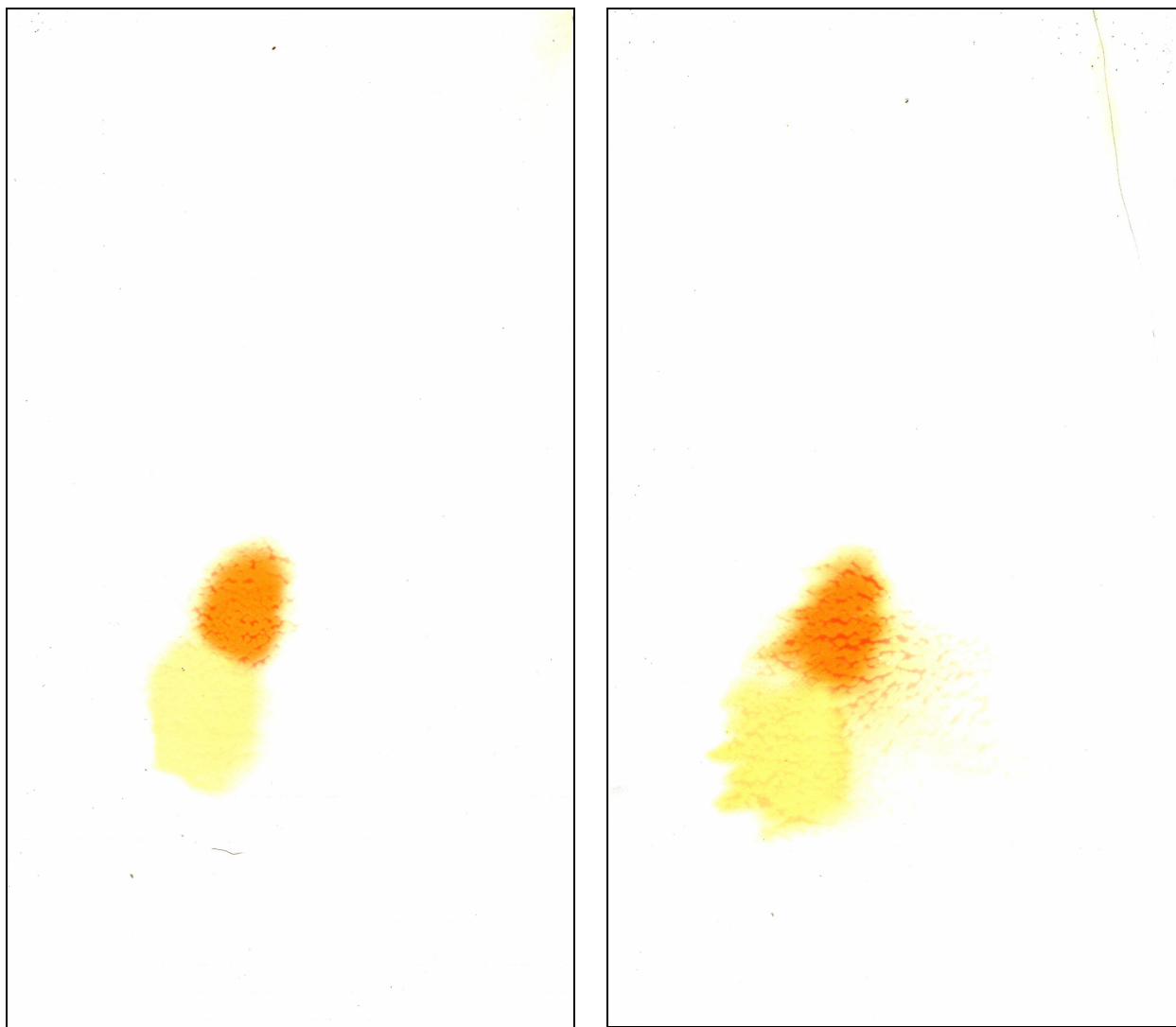


Рис. 5. Двумерная ТСХ хроматограмма продуктов реакции поликонденсации аминокислот (100 циклов).

Для определения структуры этих соединений и выявления ди-пептидов, три-пептидов и т.д. необходимо провести анализ этих соединений на хромато-масс-спектрометре, для чего проводилось выделение веществ на коллекторе фракций в соответствии с пиками на хроматограммах ВЭЖХ. Упаривание позволяет произвести концентрирование веществ для дальнейшего анализа их методом ВЭЖХ-МС.

По-видимому, получение достаточного для анализа количество продуктов поликонденсации с участием АТФ возможно за значительно более длительный срок, чем время нашего эксперимента.

В дальнейшем опыты надо проводить при условии сохранности участвующих в реакции веществ, в частности АТФ, при мягких условиях при низкой температуре, отсутствии следов кислорода и с использованием адсорбции на минеральных матрицах, или внесением доз АТФ в процессе опыта.

Надо решить также вопрос о способе активации АТФ для ускорения протекания сопряженной реакции поликонденсации аминокислот в мягких условиях.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭВОЛЮЦИИ ОБЪЕКТОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО МИРА НА РАННИХ СТАДИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА: ВЫЯВЛЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ СТРЕЛЫ ПРЕИМУЩЕСТВЕННОГО РАЗВИТИЯ ПРИ ПОЯВЛЕНИИ ГЕНЕТИЧЕСКОГО КОДА И САМОВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ

Научный руководитель: член-корр. Л.А. Грибов

Исполнители: В.И. Баранов, Б.К. Новосадов, В.В. Жогина, И.М. Михайлов, В.Е. Дридгер,
М.Х. Исхаков

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Аннотация

Определяющим признаком феномена жизни является связанная с закономерностями эффекта репликации направленная передача информации от прошлого к будущему. Показано, что эволюционный выбор направления, приводящего к максимальной плотности передачи информации, определяется соотношениями вероятностей рождения и смерти воспроизводимых структур, а уменьшение потока негэнтропии достигается при увеличении разнообразия воспроизводимых объектов.

Постановка задачи

Вопрос о феномене жизни является одним из центральных в естествознании вообще и в геохимии биосферы в частности. Попытке осмыслить проблему посвящено множество работ, например, [1-6]. В одной из последних монографий [7] возможность возникновения высокоупорядоченных структур и их способность к последующему усложнению связываются с термодинамическими свойствами взаимосвязанных стационарных систем, в которых необратимые реакции производства низкоэнтропийных продуктов химически сопряжены с энергосыделяющими реакциями, обеспечивающими диспропорционирование энтропии. При этом критически важным оказывается представление о существенной линейности протекающих процессов, не согласующееся с распространённым мнением о необходимости привлечения положений нелинейной неравновесной термодинамики для объяснения явлений самоорганизации. Основопологающая концепция работы [7] заключается также в утверждении, что эволюционное упорядочение возможно в результате сочетания процессов появления низкоэнтропийных структур и их воспроизводства (итераций). Именно итеративные механизмы автокатализа и репликации выводят возникающее микроскопическое упорядочение на макроскопический уровень. При этом важно заметить, что в биологических процессах доминируют итерации линейные и репликативные.

Таким образом, предлагается весь феномен жизни рассматривать с точки зрения линейности процессов, как зарождения, так и дальнейшей эволюции биологических систем, предполагая, что используется определяемый химическими факторами преимущественный канал развития, отсекающий не только менее вероятные, но и возможные альтернативные каналы. В данной работе этот вопрос рассматривается на

основе достаточно простых и наглядных математических моделей, имеющих, однако, вполне общий физический смысл.

Основные положения

Зададим, прежде всего, вопрос о том, что наиболее естественно считать признаком феномена жизни. Ясно, что первой стадией возникновения этого феномена является процесс формирования сложных химических структур. Обычно такой процесс связывается с самоорганизацией и появлением отрицательных потоков энтропии (негоэнтропия) и в общем виде описывается в терминах неравновесной нелинейной термодинамики. Обратим внимание, однако, на то, что такое описание не позволяет выделить эволюционный путь наиболее вероятного развития. Между тем в природе это явно прослеживается. Далее, бросается в глаза устойчивость биосферы при непрерывном и быстром исчезновении и воспроизведении отдельных её составляющих. Будем, поэтому, в дальнейшем пользоваться термином рождение и смерть. Принципиально важно то, что главным признаком феномена жизни является не просто акт синтеза какой-то более сложной структуры из набора составляющих (самоорганизация), а то, что такая более сложная структура способна производить в результате разложения две одинаковые более простые (репликация). Конечно, каждая из пары образовавшихся при репликации структур должна быть более сложной, чем те, которые имеются в исходном наборе. Сам процесс усложнения структур (самоорганизация) распространён и в неживой природе (например, появление кристалла алмаза), но самопроизвольной репликации нет.

Непрерывный процесс появления в результате химических реакций и стадии репликации пар сложных структур неизбежно должен привести к исчерпыванию исходных простых форм вещества и к исчезновению стрелы передачи информации. Термином стрела передачи информации мы будем характеризовать процесс передачи наследственных признаков от объектов-родителей к потомкам. Легко заключить, что такая стрела может длительно существовать только при наличии феномена смерти, в данном случае разложения реплицированных пар на исходные составляющие. Математически это можно изобразить введением соответствующей обратной связи. Именно только единство рождения и смерти и обеспечивает существование самого феномена жизни.

Наблюдаемое в природе равновесие и неизменность по составу биосферы и окружающей среды как раз и определяется равновесием рождения и смерти. Поэтому в любой математической модели необходимо учитывать эти два фактора, находящиеся во взаимодополняющих соотношениях. В точном соответствии с принципом дополнительности Бора [8,9], уклонение в любую из крайностей приводит к исчезновению жизни как явления.

Математическая модель

Введём, следуя [10] и пользуясь описанием причинно-следственных связей как импликаций, а также возможностью сформировать на этой основе адекватную систему в простейшем случае линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, следующую модель процесса (рис.1).

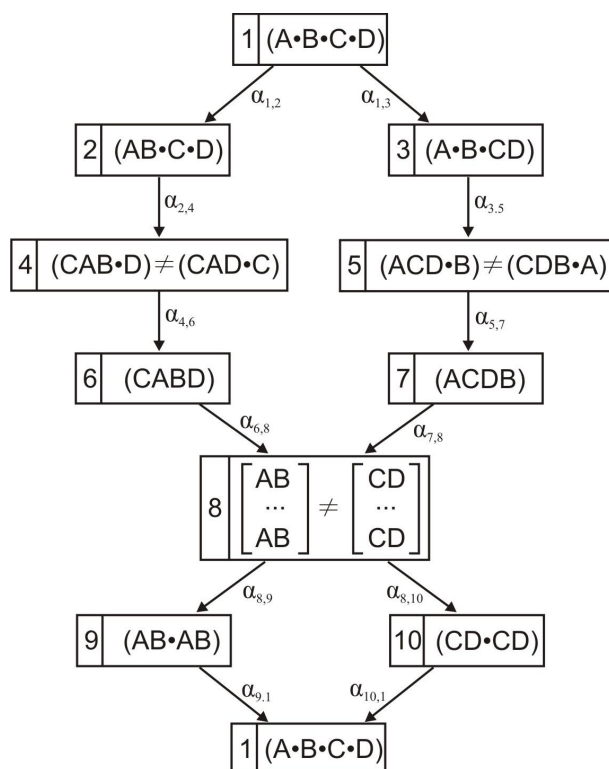


Рис. 1. Схематическое изображение состояний модельной системы и их возможных превращений. Вероятности превращений обозначены как $\alpha_{i,j}$.

Первым на рисунке обозначено состояние системы как исходного (конечного) резервуара, содержащего одновременно некоторые химические объекты А, В, С и D, из которых в виде их комбинаций могут формироваться более сложные соединения. Точки между буквенными символами означают логическое умножение. В состояниях 2 и 3 в системе в результате реакций присоединения образовались структуры АВ и CD соответственно, но при этом сохранились и индивидуальные объекты (С и D в состоянии 2 и А и В в состоянии 3). Дальнейшее усложнение структур за счёт присоединения третьего компонента приводит к состояниям 4 и 5. Наконец, в состояниях 6 и 7 оказываются синтезированными две разные структуры одного состава. Возможный для этих состояний изомер-изомерный переход, при котором образуются слабосвязанные комплексы $[AB \cdots AB]$ или $[CD \cdots CD]$, приводит к узловому состоянию 8. При последующем распаде комплексов (димеров) система оказывается в состояниях 9 или 10, соответствующих удвоению количества структур АВ или CD, т.е. происходит репликация соединений, сформировавшихся в состояниях 2 и 3. Следующий затем распад АВ и CD и возвращение в состояние 1 согласуются со сказанным выше о необходимости смерти и являются условиями возникновения стационарности.

Важной особенностью рассматриваемой модели является возможность репликации (удвоения числа) как структур АВ, так и структур CD. Это означает, что допустимы два пути возможной эволюции путём итеративного размножения упорядочения, возникшего в виде более сложных, чем исходные, соединений АВ или CD.

Все описанные стадии вполне возможны с точки зрения теории химических реакций. Конечно, эту схему можно либо упростить, либо усложнить. Однако первое привело бы к потере представления о последовательных химических превращениях в ходе процесса, а второе – к излишней детализации, не повлияв при этом на общие выводы.

Приписав всем возможным импликациям свои вероятности $\alpha_{1,2}$, $\alpha_{1,3}$ и т.д., получим следующую систему уравнений, отвечающую рассматриваемой цепочке превращений:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\alpha_{1,2}n_1 - \alpha_{1,3}n_1 + \alpha_{9,1}n_9 + \alpha_{10,1}n_{10},$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \alpha_{1,2}n_1 - \alpha_{2,4}n_2,$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \alpha_{1,3}n_1 - \alpha_{3,5}n_3,$$

$$\frac{dn_4}{dt} = \alpha_{2,4}n_2 - \alpha_{4,6}n_4,$$

$$\frac{dn_5}{dt} = \alpha_{3,5}n_3 - \alpha_{5,7}n_5,$$

$$\frac{dn_6}{dt} = \alpha_{4,6}n_4 - \alpha_{6,8}n_6,$$

$$\frac{dn_7}{dt} = \alpha_{5,7}n_5 - \alpha_{7,8}n_7,$$

$$\frac{dn_8}{dt} = -\alpha_{8,9}n_8 - \alpha_{8,10}n_8 + \alpha_{6,8}n_6 + \alpha_{7,8}n_7,$$

$$\frac{dn_9}{dt} = \alpha_{8,9}n_8 - \alpha_{9,1}n_9,$$

$$\frac{dn_{10}}{dt} = \alpha_{8,10}n_8 - \alpha_{10,1}n_{10}.$$

Здесь под n_k можно понимать относительную концентрацию соединения (или соединений), присутствующих в k -ом состоянии системы, или условную заселённость k -ого состояния. Решение этой системы уравнений при начальных условиях $n_1(t=0) = 1$ и $n_k(t=0) = 0$ для всех $k \neq 1$ позволяет проследить развитие всего процесса во времени, вплоть до установления стационарного режима.

Особый интерес в схеме превращений для нас представляет участок $8 \rightarrow (9,10) \rightarrow 1$, отвечающий собственно за репликацию появившихся ранее соединений. При установившемся (стационарном) режиме на этом участке соответствующие концентрации будут связаны с вероятностями превращений:

$$\begin{cases} n_8\alpha_{8,9} = n_9\alpha_{9,1} \\ n_8\alpha_{8,10} = n_{10}\alpha_{10,1} \end{cases}.$$

Тогда для отношения числа реплицированных структур АВ к числу реплицированных структур CD справедливо

$$\frac{n_9}{n_{10}} = \frac{\alpha_{8,9}}{\alpha_{8,10}} \cdot \frac{\alpha_{10,1}}{\alpha_{9,1}}.$$

Это означает, что отношение n_9/n_{10} прямо пропорционально отношению вероятностей появления состояний 9 и 10 и обратно пропорционально отношению вероятностей их исчезновения. Например, если для состояния 9 вероятность появления в два раза больше, чем для состояния 10 ($\alpha_{8,9} = 2\alpha_{8,10}$), а вероятность смерти, наоборот, в два раза меньше ($\alpha_{10,1} = 2\alpha_{9,1}$), то в стационарном режиме концентрация реплицированных структур АВ будет в четыре раза больше концентрации реплицированных структур CD. Поскольку все величины $\alpha_{i,j}$ связаны с вероятностями химических реакций, то можно сделать вывод о том, что некоторые сочетания значений этих вероятностей могут приводить к существенному выделению предпочтительного пути воспроизведения.

Результаты расчётов

Первый модельный расчёт (рис. 2) отвечает примерно равенству вероятностей развития событий на всех стадиях. Поэтому заметного преимущества нет ни у одного из двух возможных эволюционных путей.

Рис. 3 демонстрирует, что произойдёт, если мы рассмотрим ситуацию, когда $\alpha_{8,9} > \alpha_{8,10}$ и $\alpha_{9,1} < \alpha_{10,1}$. Это означает, что соединение АВ воспроизводится быстрее и является более устойчивым, чем соединение CD. Остальные вероятности превращений – те же, что в первом расчёте. Видно, что эволюция по пути $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 6 \rightarrow 8 \rightarrow 9$ является подавляющей.

При более быстром воспроизводстве структур CD, обладающих при этом меньшим временем жизни, получится картина, подобная показанной на рис. 4.

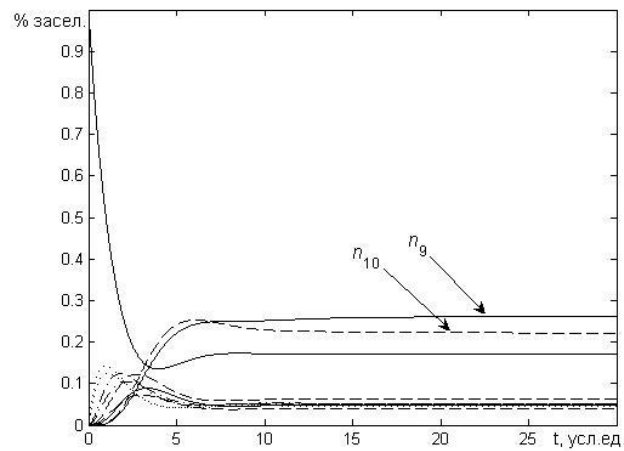


Рис. 2. Зависимости относительных концентраций присутствующих в k -ом состоянии системы соединений (n_k) от времени при близких значениях всех вероятностей $\alpha_{i,j}$.

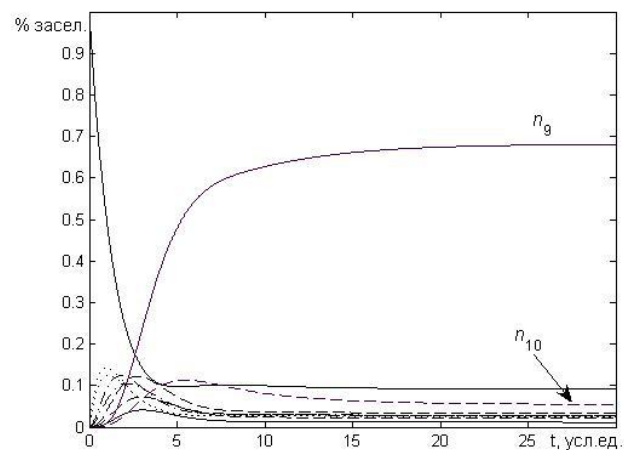


Рис. 3. Зависимости относительных концентраций присутствующих в k -ом состоянии системы соединений (n_k) от времени для случая, когда $\alpha_{8,9} > \alpha_{8,10}$ и $\alpha_{9,1} < \alpha_{10,1}$.

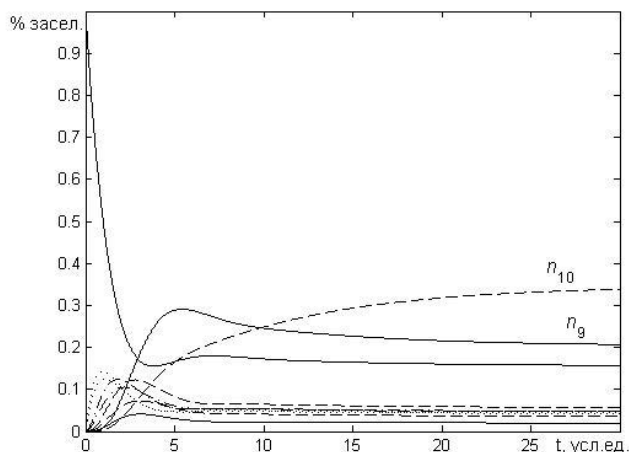


Рис. 4. Зависимости относительных концентраций присутствующих в k -ом состоянии системы соединений (n_k) от времени для случая, когда $\alpha_{8,9} < \alpha_{8,10}$ и $\alpha_{9,1} < \alpha_{10,1}$.

Если теперь считать, что в процессе случайного перебора возможных сочетаний имеющихся в наличии исходных химических структур (в нашей модели их роли играют объекты А, В, С и D) возникло выгодное сочетание вероятностей размножения некоторой более сложной, чем исходные, низкоэнтропийной структуры, что можно связать с появлением генетического кода, то дальнейшее накопление воспроизводящихся объектов будет преимущественно отвечать такому коду. Появится выделенный канал эволюции, что вполне согласуется с предположением Галимова [7].

Приведённые выше результаты расчётов кинетики реакций позволяют рассмотреть ещё один интересный вопрос. Речь идёт о поведении энтропии. Воспользуемся определением энтропии как меры вырождения системы в некотором состоянии. В данном случае в силу особенностей постановки задачи и уже упомянутой выше проблемы передачи информации изучим поведение энтропии информации. Как известно, между энтропией в обычном понимании и энтропией информации имеется пропорциональная связь.

В нашем случае значение энтропии информации естественно определить как

$$H(n, t) = (\ln 2)^{-1} \sum_k n_k \ln n_k^{-1}$$

при условии, что $\sum_k n_k = 1$, где n_k – заселённости состояний. На рис. 5

представлены зависимости энтропии $H(n, t)$ от времени для двух вариантов развития событий, отвечающих рисункам 2 и 3.

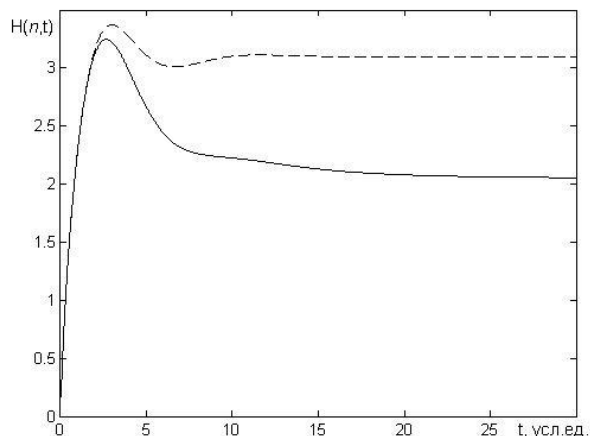


Рис. 5. Зависимость энтропии информации $H(n,t)$ от времени. Сплошная кривая соответствует случаю, когда $\alpha_{8,9} < \alpha_{8,10}$ и $\alpha_{9,1} < \alpha_{10,1}$ (рис. 3), пунктирная – примерному равенству всех вероятностей $\alpha_{i,j}$ (рис. 2).

В начальный момент времени $n_1 = 1$, а все другие значения заселённости n_k ($k \neq 1$) = 0. Поэтому $H(n,t = 0) = 0$. Отвечающая процессу, при котором выделенный канал заселённости отсутствует (рис. 2), пунктирная кривая на рис. 5 показывает, что вначале значение энтропии быстро увеличивается, затем проходит через некоторый максимум и, далее, становится постоянным. Эта область постоянства соответствует установившемуся стационарному режиму. Возникшее разнообразие по n_k (вырождение) сохраняется, поэтому $H(n,t) = \text{const} > 0$. Такой ход значения энтропии понятен: заселённость n_1 резко падает, все n_k становятся отличными от нуля и при близких значениях заданных вероятностей превращений в установившемся режиме не сильно отличаются друг от друга.

Сплошная кривая на рис. 5 отвечает случаю появления выделенного канала (рис. 3): $n_9 \square n_k$ ($k \neq 9$). Качественная закономерность прежняя, но сильное возрастание заселённости n_9 по сравнению с остальными приводит к существенному падению величины $H(n,t)$ на участке стационарности. В целом получается, что вначале, когда ещё только начинается накопление структур АВ в результате репликации энтропия всегда возрастает. Дальнейшее нарастание количества структур АВ приводит уже к понижению, причём существенному, значения энтропии. Можно сделать вывод о том, что начальная стадия процесса генерации структур АВ (самоорганизация) подчиняется закону возрастания энтропии и может происходить в замкнутых системах. Дальнейшее нарастание структур АВ возможно только в открытых системах при обязательном воздействии внешней среды и потреблении энтропии.

Интересно отметить, что этот результат полностью коррелирует с описанным в [11]. Там также отмечалось, что при учёте вклада колебательной составляющей общая энтропия возрастает на первых этапах появления более сложных молекулярных структур. Затем наступает насыщение и дальнейшее увеличение сложности структур в условиях замкнутости невозможно.

Принципиально ещё и следующее. Энтропия возрастает и значение её стремится, в конечном счете, к постоянной величине $H(n,t) = \text{const} > 0$ (!) только тогда, когда весь процесс перехода от начала (А·В·С·D) к (АВ·АВ) совершается через много стадий, причём смерть состояния (АВ·АВ) и обратная связь с (А·В·С·D) являются необходимым условием и того, что все $n_k > 0$. Можно, поэтому, сделать вывод о том, что феномен жизни возможен не просто как результат самоорганизации, но ещё и многостадийности химических процессов, что и является характерным во всех биохимических реакциях, в том числе и реакциях репликации.

Заклучение

Возвращаясь к формуле для отношения n_9/n_{10} , отметим, что возрастание относительной концентрации структур, реплицирующихся по выделенному каналу, по сравнению с концентрациями конкурирующих структур может стать ещё более выраженным при наличии дополнительных менее вероятных каналов репликации (в нашем случае это соответствовало добавлению возможности размножения структур третьего типа). Таким образом, наличие нескольких путей эволюции при определённых условиях может не только не мешать, но и способствовать выделению преимущественного направления. Важно отметить, что увеличение комбинаторных возможностей репликаторов при их усложнении приводит не только к возрастанию числа альтернативных путей развития, но и к более вероятному появлению среди этих путей особенно выгодного с точки зрения внешних условий (температуры, свойств среды, характеристик излучения и т.п.). Другими словами, сложность мира жизни является также необходимым условием развития биосферы в целом.

Список литературы

1. *Page R.D.M., Holmes E.S.* Molecular evolution: a phylogenetic approach. Oxford, Blackwell science, 1998, 352 p.
2. *Kauffman S.A.* The origin of order: self-organization and selection in evolution. Oxford, Oxford University press, 1993, 734 p.
3. *Smith J.M., Szathmary E.* The origin of life. N.Y., Oxford University press. 1999, 180 p.
4. *Babloyantz A.* Molecules, dynamics and life. An introduction to self-organization of matter. N.Y., Wiley-Interscience, 1986, 345 p.
5. *Kimura M.* The neutral theory of molecular evolution. Cambridge, Cambridge University Press, 1983, 367 p.
6. *Behe M.J.* Darwin's black box. The biochemical challenge to evolution. N.Y., Simon & Shuster, 1998, 307 p.
7. *Галимов Э.М.* Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. Москва, Едиториал УРСС, 2001, 256 с.
8. *Бор Н.* Атомная физика и человеческое познание. Москва, Издательство иностранной литературы, 1961, 152 с. [*Bohr N.* Atomic physics and human knowledge. New York, John Wiley & Sons, 1958, 101p.]
9. *Бор Н.* Избранные научные труды. Москва, Наука, 1971, Т. 2, 676 с.
10. *Грибов Л.А., Баранов В.И.* Теория и методы расчёта молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. Москва, КомКнига, 2006, 480 с.
11. *Грибов Л.А.* О некоторых закономерностях формирования органического вещества на ранних стадиях геохимической эволюции. Геохимия, 2007, Т. , № 1, с. 89-93.

АГЛОМЕРАТЫ ПОРФИРИНОВ И ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – УЧАСТНИКИ СИНТЕЗА ПЕРВИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЗЕМЛЕ

Научный руководитель: проф. Г.Г. Комиссаров

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

В настоящее время накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал, позволяющий считать пероксид водорода активным участником природного фотосинтеза. Более того, участие пероксида водорода отмечено нами во всех работах по моделированию образования первичных органических продуктов на ранних стадиях формирования Земли. В связи с этим представляется важным создание и изучение систем, одновременно содержащих хлорофилл (или его искусственный аналог) и пероксид водорода. Большое внимание мы уделяем роли агрегатного состояния пигментов в фотохимических реакциях.

Был рассмотрен темновой и фотозависимый распад H_2O_2 в условиях фотокатализа хлорофиллом, Chl (**1**), и металлокомплексами тетрафенилпорфирина, МТФП ($M = Cr$ (**2**), Cu (**3**), Sn (**4**), Zn (**5**), Cd (**6**)), и фталоцианина МФц ($M = Al$ (**7**), Zn (**8**)), нанесенными на силикагель. Хлорофилл был выделен из сухих листьев крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.), металлопорфирины были синтезированы в ИГХТУ (г. Иваново, Россия).

Подтверждено комплексообразование в системе Chl и МТФП – пероксид водорода. Добавление H_2O_2 приводит к обратимым изменениям в спектрах поглощения комплексов. Наличие изобестических точек позволяет предполагать, что образуется аддукт преимущественно одного состава (наиболее вероятно, 1 : 1).

Для исследования взаимодействия пигментов с пероксидом водорода была проведена серия кинетических экспериментов. Для этого в фотохимический реактор помещали 10 мл бикарбонатного буфера (рН 8.5), содержащего 0.2 моль/л H_2O_2 («Реахим», Россия), и 200 мг силикагеля (L 40/100) с одним из предварительно нанесенных комплексов **1-8**. Полученные суспензии при постоянном перемешивании облучали видимым светом, источником которого служила галогенная лампа (150 Вт) с конденсором и системой линз.

Данные о темновой и фотокаталитической активности комплексов **1-8** в распаде H_2O_2 приведены в табл. 1. Для всех рассмотренных комплексов **1-8** кинетические кривые распада H_2O_2 хорошо спрямлялись в координатах $\ln[H_2O_2] - t$. Что позволило принять (псевдо)первый порядок реакции по H_2O_2 . Значения N соответствуют числу моль распавшегося H_2O_2 в расчете на 1 моль (фото)катализатора за 1 ч. Параметр η показывает степень ускорения распада H_2O_2 под действием видимого света. Ускорение наблюдается для Mg-, Al-, Zn- и Cd-комплексов (соединения **1, 3, 5, 7, 8**). Металлы этих комплексов относятся к непереходной группе. Они способны с высоким квантовым выходом (60-90%) генерировать долгоживущие (до 1 мс) триплетные возбужденные состояния, что имеет особую важность для фотозависимых процессов с их участием.

В темновом распаде H_2O_2 наибольшую каталитическую активность проявляют порфирины **1, 2, 4, 6**, содержащие Mg, Cr, Zn и Sn. В отсутствие внешнего облучения в реакции распада одна молекула H_2O_2 окисляется, а вторая восстанавливается. Организация поверхностного слоя также влияет на кинетические параметры процесса

распада. В зависимости от природы металлокомплекса образование его ассоциатов может приводить как к снижению, так и к увеличению его фотокаталитической активности.

С помощью ловушек радикалов OH и O₂⁻ (этанол и 1,2-дигидрокси-3,5-ди(*трет*-бутил)бензол) получены качественные свидетельства промежуточного образования этих радикалов при распаде H₂O₂. Рассмотрена фотокаталитическая активность в распаде H₂O₂ иммобилизованных комплексов **1-3, 7** с различной величиной адсорбции (*a*). Из полученных данных видно, что наибольшая активность Cu-порфирина **3** характерна для систем с *a* = 0.93 мкмоль/г (табл. 2).

Таблица 1. Каталитические свойства хлорофилла **1**, порфиринов **2-6** и фталоцианинов **7-8**, нанесенных на силикагель, в распаде H₂O₂ в бикарбонатном буфере (рН 8.5) в темноте и под действием видимого света.

Комплекс	[Cat]·10 ⁵ , моль/л	<i>k</i> _{ef} ·10 ⁵ , с ⁻¹	<i>k</i> _{obs} ·10 ² , л моль ⁻¹ с ⁻¹	<i>N</i> , ч ⁻¹	В темноте		Под действием видимого света		<i>η</i>
					<i>k</i> _{ef} ·10 ⁵ , с ⁻¹	<i>k</i> _{obs} ·10 ² , л моль ⁻¹ с ⁻¹	<i>N</i> , ч ⁻¹	<i>N</i> , ч ⁻¹	
1	1.0	0.62	62.0	2232	1.18	118	4248	1.9	
2	132	1.50	1.14	41	2.27	1.72	62	1.5	
3	111	0.13	0.12	4	2.27	2.05	74	18.5	
4	110	3.87	3.52	126	4.35	3.95	142	1.1	
5	103	0.39	0.38	13	0.60	0.58	21	1.6	
6	103	0.97	0.94	34	1.11	1.08	38	1.1	
7	1.5	0.24	16.0	576	4.25	283	10188	17.7	
8	1.5	0.26	17.3	622	5.25	350	12600	20.2	

Таблица 2. Зависимость фотокаталитической активности нанесенных комплексов **1-3, 7** в распаде H₂O₂ от величины адсорбции.

Комплекс	<i>a</i> , мкмоль/г	<i>k</i> _{ef} ·10 ⁵ , с ⁻¹
1	0.23	3.1±0.2
	0.57	2.8±0.1
	1.92	2.1±0.1
2	0.95	4.3±0.1
	2.3	2.0±0.1
	7.87	6.1±0.4
3	0.93	16±2
	2.3	4.5±0.2
	7.73	4.2±0.2
7	0.45	1.1±0.1
	0.95	1.5±0.1
	2.34	3.3±0.2

Однако, при значениях *a* ≥ 2.3 мкмоль/г активность комплекса **3** снижается. Дальнейшее увеличение количества комплекса **3** на поверхности силикагеля не влияет на кинетику процесса. Возможно, образуются малоактивные ассоциаты порфирина. Примером образования активных ассоциатов являются системы, содержащие Cr-порфирин **2**. Фотокаталитическая активность этого комплекса повышается при увеличении *a*. Максимальная эффективная константа скорости распада H₂O₂ 6.1·10⁻⁵ с⁻¹ наблюдается при *a* = 7.87 мкмоль/г.

Фотокаталитическая активность фталоцианина **7** в зависимости от величины адсорбции также является примером образования активных поверхностных ассоциатов

металлокомплекса (табл. 2). Активность повышается при увеличении a от 0.45 до 2.34 мкмоль/г. Полученная изотерма адсорбции БЭТ-типа для фталоцианина **7** на силикагеле показывает, что значение $a = 0.95$ мкмоль/г соответствует достижению поверхностного монослоя (рис. 1).

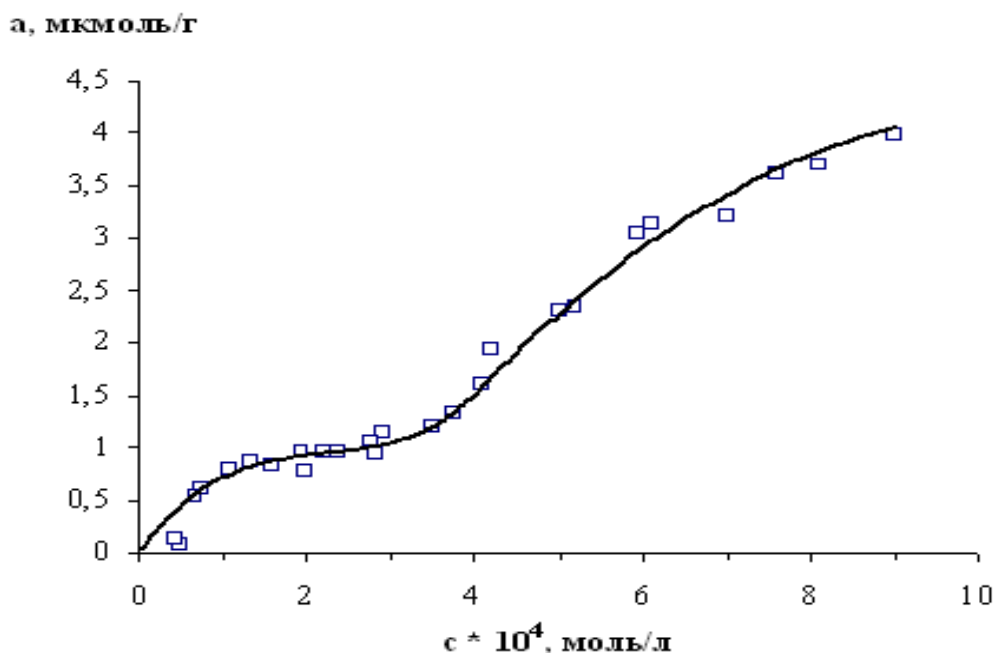


Рис. 1. Изотерма адсорбции фталоцианина алюминия на силикагеле.

Для Chl **1** и АlФц **7** также зафиксирована активность в распаде пероксида водорода в мицеллах бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Скорость процесса была на порядок ниже, чем для адсорбированных систем. По-видимому, в мицеллярных средах молекулы пероксида водорода и пигментов локализуются соответственно в гидрофильной и гидрофобной областях, и вероятность их контакта снижена.

Для подтверждения возможности запасаения световой энергии в виде химического потенциала рассмотрен фотоперенос электрона от H_2O_2 к молекулам акцепторов. В качестве акцепторов использовали такие соединения, как метиловый красный (МК) - хорошо изученный и широко используемый синтетический акцептор, и НАДФ (никотинамидаденин-динуклеотидфосфат натриевая соль) - участник многих биологических процессов, а так же биогенный электронный акцептор в фотосинтезе. Как оказалось, данные акцепторы вызывают тушение флуоресценции хлорофилла, что указывает на перенос электрона с хлорофилла на молекулы акцепторов (рис. 2). Рассчитанная из уравнения Штерна-Фольмера константа тушения оказалась очень высокой и для систем с НАДФ составила $3 \cdot 10^{-5}$ л/моль, а радиус переноса, оцененный из модифицированного уравнения Ферстера, - около 2 нм.

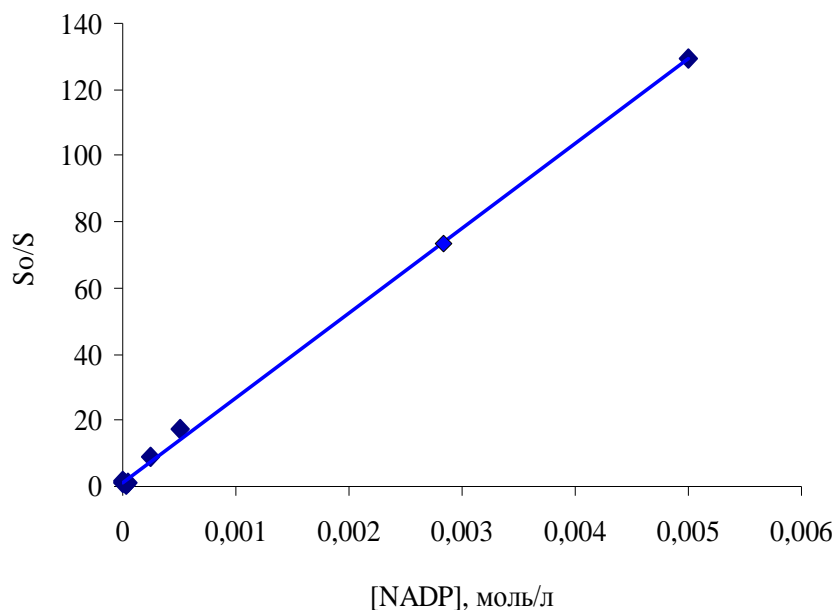


Рис. 2. Тушение флуоресценции хлорофилла
икотинамидадениндинуклеотидфосфатом натрия

Восстановление МК исследовали по убыли поглощения исходной окисленной формы красителя. Полученные данные подтверждают фотокаталитическую активность нанесенного хлорофилла **1** ($a = 0.063$ мкмоль/г) в восстановлении метилового красного (рис. 3). В присутствии пероксида водорода активность хлорофилла в условиях фотокатализа увеличивается.

Кинетику восстановления НАДФ регистрировали по увеличению поглощения в видимом диапазоне спектра. При облучении до 80 мин хлорофилл **1** ($a = 0.015$ мкмоль/г) показывает активность в восстановлении НАДФ в растворах H_2O_2 (рис. 4).

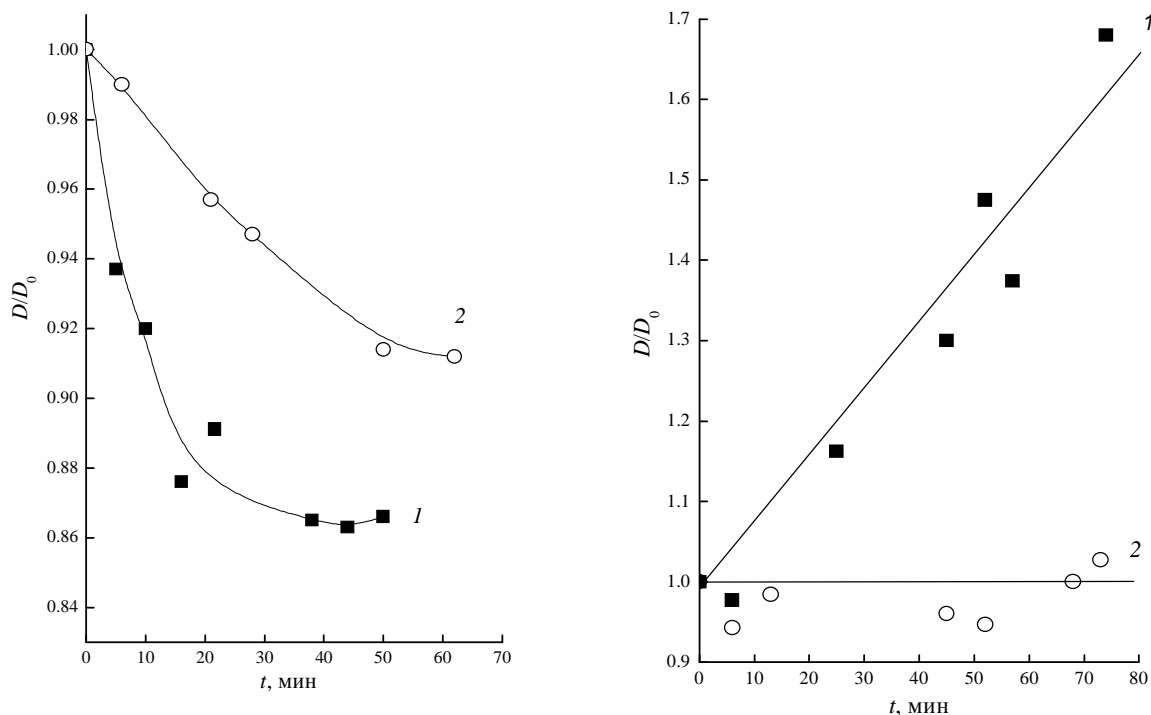


Рис. 3. Восстановление МК при фотокатализе хлорофиллом в присутствии (1) и в отсутствие (2) H₂O₂. **Рис. 4.** Восстановление НАДФ при фотокатализе хлорофиллом в присутствии (1) и в отсутствие (2) H₂O₂.

Однако в отсутствие H₂O₂ хлорофилл не показывает активности в накоплении восстановленной формы НАДФ. Таким образом, в тройных системах H₂O₂ – хлорофилл – акцептор под действием видимого света происходит восстановление акцепторов электрона (НАДФ и МК), что подтверждает способность H₂O₂ выступать донором электрона в этих условиях. Отметим, что *in vitro* хлорофилл также показывает активность в фотоприсоединении фосфат-аниона к АДФ. В дальнейшем мы планируем проследить влияние пероксида водорода на этот фундаментальный процесс.

Нами подтверждена возможность фотокаталитического восстановления важнейших биогенных анионов – бикарбоната и дифосфата при участии хлорофилла. Оба аниона тушат флуоресценцию хлорофилла (рис. 4), что свидетельствует о переносе электрона на анионы.

Для данной системы была показана сильная трансформация спектров хлорофилла при добавлении дифосфата. Также для систем хлорофилл – дифосфат методом ЭПР при 77 К было впервые зафиксировано образование атома водорода и катион-радикала хлорофилла при облучении, доказывающее перенос электрона. О восстановлении бикарбонат-аниона свидетельствовало обнаружение формальдегида после облучения. В тройных системах пероксид водорода – хлорофилл/силикагель – бикарбонат концентрация образующегося формальдегида составила 0.009, 0.016 и 0.125 ммоль/л для образцов с величиной адсорбции хлорофилла 0.23, 0.57 и 1.92 мкмоль/г.

В работе с пленками Ленгмюра-Шефера использованы мезотетрафенилпорфирин (ТФП) (Fluka), 2,3,9,10,16,17,23,24-окта(2,6-диметилфенокси)фталоцианин (Н2Фц), димер на его основе (рис. 5) и их цинковые комплексы (предоставлены С. Г. Макаровым (ИНЭОС РАН)).

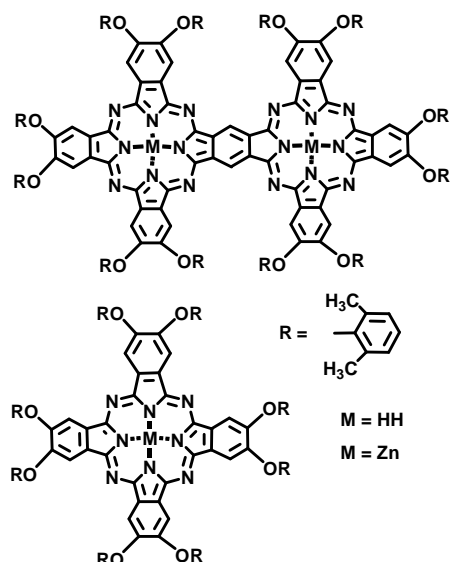


Рис. 5. Структурные формулы использованных в исследованиях фталоцианинов.

Пленки готовили на установках молекулярного наслаивания фирм Joуse Loeb1 (Великобритания), KSV (Финляндия) и переносили на подложки методом Ленгмюра-Шефера. Для фотовольтаических измерений использовали в качестве подложек SnO₂-оптически прозрачные электроды (SnO₂-ОПЭ), для измерения спектров поглощения и флуоресценции пленок – кварцевые пластинки. Скорость сжатия монослоя во всех случаях 0,3 см²/мин. Температура 20⁰С. Субфаза – бидистиллированная вода. Измерение фотовольтаических характеристик проводили на компьютеризированной установке, собранной в лаборатории фотобионики ИХФ РАН, в режиме реального времени при различных сопротивлениях нагрузки (R_н) (от 10³ до 10⁷ Ом). SnO₂-ОПЭ и серебряный электрод сравнения, находились в кювете, содержащей 0,1 М раствор КСl. Комплексы фотоактивных соединений с бычьим сывороточным альбумином (БСА) (Sigma) готовили перемешиванием при комнатной температуре водного раствора БСА (10⁻⁶ М) и раствора соединения в хлороформе до испарения последнего; выдерживали сутки при +4⁰С, отфильтровывали. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu UV-250, спектры флуоресценции на спектрофлуориметре Shimadzu 5300. Проведены расчеты пространственной и электронной структуры молекул и Фц, мезотетрафенилпорфирина и его димеров в программе GAUSSIAN 03.

Исследованы фотовольтаические свойства указанных выше индивидуальных соединений в однокомпонентных по пигментному составу пленках, а также характеристики двухкомпонентных пленок Н2Фц-ТФП при мольных соотношения компонентов 1:4, 2:3, 3:2, 4:1.

Существенное влияние на физико-химические свойства модельных систем оказывает агрегация или димеризация фотоактивных соединений, способная изменить положение и полуширину полос поглощения.

В отличие от ранее полученных нами результатов по взаимодействию β-каротина с хлорофиллом а и мезотетрафенилпорфирином, добавление Н2Фц снижает фотопотенциал пленок β-каротина. По-видимому, объемные алифатические заместители фталоцианина, которые в определенном приближении можно рассматривать как аналоги алифатического заместителя хлорофилла, способствуют разрушению агрегатов β-каротина и снижению фотопотенциала (рис. 6). Спектральные характеристики Н2Фц приведены на рис. 7.

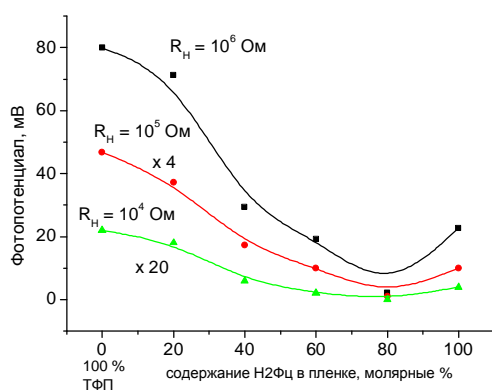


Рис. 6. Зависимость фотопотенциала от мольного соотношения H_2Fc и ТФП в монослойной пленке на SnO_2 -ОПЭ для различных сопротивлений нагрузки.

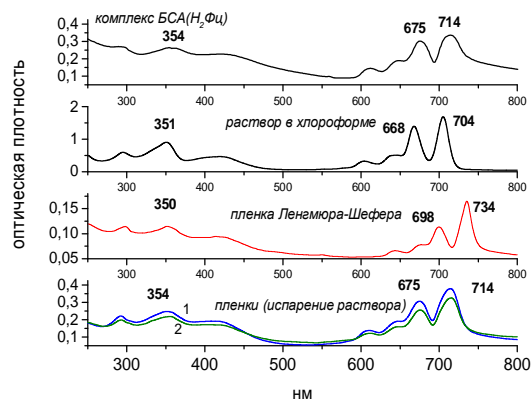


Рис. 7. Спектры поглощения H_2Fc в растворе хлороформа, пленках Ленгмюра-Шефера (поверхностное давление = 15 мН/м), пленках, полученных испарением раствора хлороформа (1 – 100% H_2Fc ; 2 – 80 масс. % H_2Fc / 20 масс. % УНВ), комплексах с бычьим сывороточным альбумином (в исходной смеси для приготовления комплекса $[BSA] = 10^{-6}$ М, $[H_2Fc] = 10^{-5}$ М).

Для H_2Fc получены пигмент-белковые комплексы БСА(H_2Fc) и пленки Ленгмюра-Шефера на их основе с добавлением липида L- α -фосфатидилохолина дипальмитоила. В последнем случае пленки готовили на солевой субфазе (0,05 М) КСl, которая препятствовала растворению сывороточного альбумина в толще субфазы. Проводятся исследования фотовольтаических характеристик пигмент-белок-липидных пленок.

В связи с относительно большой величиной молекул H_2Fc , их практически невозможно описывать последовательными первопринципными методами функционала плотности и Хартри-Фока-Рутана. В настоящее время используется несколько приближенных методов, являющихся упрощениями метода Хартри-Фока-Рутана, и отличающихся тем, какие из двойных интегралов этого метода отбрасываются или учитываются приближенно, и значительно сокращающих время расчета. Расчеты показали, что оптимальным является метод AM1, дающий в случае ТФП структуру наиболее близкую к описанной в литературе. На рис. 8 приведены примеры результатов расчетов структур использованных в работе соединений.

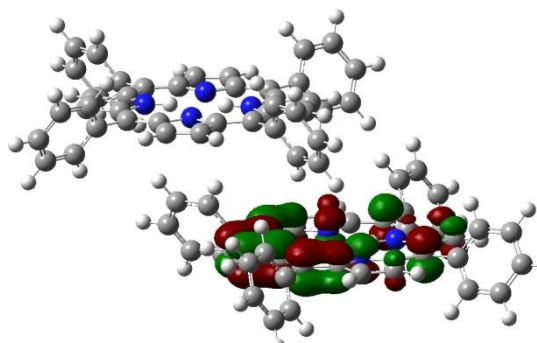


Рис. 8. ТФП, LUMO (AM1)

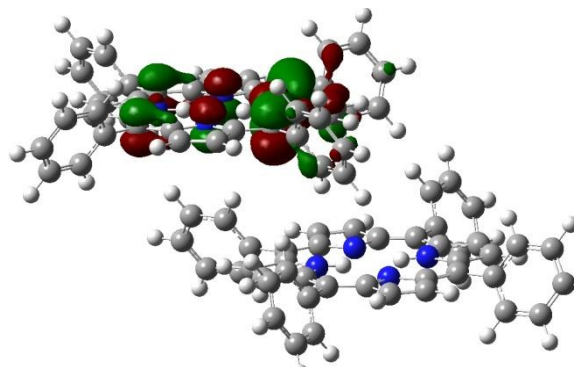


Рис. 8. ДимерТФП, НОМО (AM1)

Проведена модернизация двухкамерной системы фотокаталитического синтеза с использованием пероксида водорода. В новом виде эта фотоэлектрохимическая система (ФЭХ) состоит из двух одинаковых блоков (рисунок 1), представляющих собой анодную и катодную камеры, соединенные в единую систему электролитным мостиком на основе хлористого калия с концевыми молекулярными фильтрами, ограничивающими ионный обмен между полуэлементами.

Исследованы процессы фотоэлектрохимического восстановления биологически активных соединений на поверхности пигментных пленок на основе металлокомплексов тетрафенилпорфирина (таблица 1, в дробях у названия порфирина указаны значения pH, при которых достигаются максимумы фотопотенциала и фототока).

Таблица 3. Изменение фотоактивности пигментных пленок в присутствии пероксида водорода в концентрации $2,4 \cdot 10^{-4}$ М при восстановлении биологически активных веществ в зависимости от типа центрального атома металлопроизводных тетрафенилпорфирина (ТФП). U_{ph} - фотопотенциал мВ, I_{ph} - фототок мкА, ФМН - флавиномононуклеотид, НАД - никотинамиддинуклеотид, АДФ - аденозиндифосфат,

№	ТФП/pH	ФМН		Цитохром		НАД		АДФ	
		U_{ph}	I_{ph}	U_{ph}	I_{ph}	U_{ph}	I_{ph}	U_{ph}	I_{ph}
1	Co/1,0	62	0,4	76	0,7	52	0,3	48	0,2
2	Fe/1,3	126	1,2	137	1,2	111	0,7	105	0,6
3	Cu/1,5	165	3,5	175	3,9	152	2,9	147	2,7
4	Mg/1,7	196	5,8	205	6,3	175	4,9	168	4,7

Проведено ФЭХ восстановление НАДФ и фотофосфорелирования АДФ в присутствии неорганического фосфата в двухкамерной системе. В качестве фотокатализатора в анодную камеру вводили флавиномононуклеотид (ФМН). Для упрощения системы и исключения обратных реакций использовали необратимый донор электронов - ЭДТА. В такой системе получено восстановление НАДФ с квантовым выходом 12% и фотофосфорелирование АДФ до АТФ (в присутствии неорганического фосфата, ФМН и ЭДТА) с квантовым выходом 5,6%.

Исследованы фотоэлектрохимические свойства пленок порфиринов, нанесенных на проводящие подложки (платина, напыленные на стекло слои золота, проводящее стекло) методом аэрографии. На рисунке 2 приведена схема усовершенствованного аэрографа для нанесения сверхтонких пигментных слоев (до 50 нм) с высокой равномерностью распределения пигмента. Отработка методики нанесения пленок позволила получить тонкие покрытия с неравномерностью толщины не более 5% при общей площади электрода 5 см^2 и толщине пленки от 10 до 50 нм. Проведена оптимизация соотношения концентрации пигмента в органическом растворителе со скоростью подачи газа носителя, диаметром выходного сопла, расстоянием до подложки, температурой пигментного раствора. Предварительные эксперименты показали, что значительные вариации в структуре пленки возможны при применении различных растворителей, однако полное исследование этого вопроса выходит за рамки данной программы. В связи с этим следует все же отметить, что вариабельность структуры пленок при газодинамическом нанесении оказалась более значительной, чем при вакуумной возгонке аналогичных пленок, что делает метод очень перспективным. К настоящему времени наилучшие результаты получены при подаче в качестве газаносителя сверхчистого аргона при давлении 4,5 атм. С расходом газа $5 \text{ м}^3/\text{час}$ и расходом пигментного раствора (10^{-3} М хлорированного фталоцианина алюминия в абсолютном этиловом спирте) от 500 до 1000 мкл/мин. Изучены фотоэлектрохимические характеристики полученных этим методом пигментных пленок и проведено их сравнение с аналогичными характеристиками пигментных пленок такой же толщины, нанесенных на подложку методом вакуумной возгонки.

В отчетный период были продолжены работы по развитию математического формализма теории квантовых сетей. Была установлена алгебраическая структура квантово-механического оператора квантовых флуктуаций. Из полного квантово-механического оператора квантовых флуктуаций для случая изолированной пространственноделокализованной частицы выделен и исследован оператор "макрофлуктуаций", отвечающий за флуктуации нормы пространственно разделенных волновых пакетов. Для этого оператора сформулированы критерии квантового отбора на основе проведенного анализа проблемы измерения. Предложены и сопоставлены несколько модельных алгоритмов макрофлуктуаций.

Основной вывод работ, проведенных в 2009 году, сводится к следующему. Изучение систем, содержащих хлорофилл (или его аналоги) в различных агрегатных состояниях и пероксид водорода, позволяет моделировать первичные стадии фотобиологических процессов, которые, возможно, протекали на нашей планете.

Намеченная программа исследований выполнена полностью.

По результатам выполненных в рамках программы работ подготовлены в печать 4 статьи.

ХИМИЧЕСКИЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В ФОТОМОДЕЛЯХ СИНТЕЗА АТФ

Научный руководитель: д.б.н. О.С. Неделина

Исполнители: П.П. Левин, Т.С. Журавлева, Л.А. Чернозатонский, О.Н. Бржевская,
Т.А. Лозинова, Е.Н. Дегтярев, А.С. Зубков, В.И. Артюхов

Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН

Основной результат проекта за 2009 г. состоит в утверждении, что в основе механизма катализа оксикислотами АОН редокс реакций между дистанционно разделенными донором и акцептором лежит межмолекулярный одноэлектронный перенос, осуществляемый посредством первичного захвата электрона связанным кислым протоном оксикислоты с последующим переносом на акцептор: **донор** \rightarrow $[\text{AO}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}] \rightarrow$ **акцептор**.

Наличие активных свободнорадикальных интермедиатов показано для различных химических, биохимических и абиогенных систем, в том числе для фотомоделей синтеза АТФ, однако пути их генерации и механизмы соответствующего катализа не всегда очевидны.

В данном исследовании мы показали, что триггером межмолекулярного одноэлектронного переноса, ведущего к образованию свободнорадикальных реагентов, может служить присоединение (прилипание) низкоэнергетического электрона (≤ 4 эВ) к кислому (электрофильному) протону поляризованной связи $\text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ (например, в исследованных нами оксикислотах $\text{AO}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$), обладающего высоким сродством к электрону. В наших опытах получено свидетельство того, что первичные продукты захвата низкоэнергетического электрона $[\text{AO}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}]^{\bullet}$ в пороговой концентрации $\geq 0,1\text{M}$ могут переносить электрон на дистанционно разделенные вторичные акцепторы электрона $R < 0,01\text{M}$ (исследованы нитрат, ванадат, тимин), когда все молекулы субстрата R находятся в сфере обменных взаимодействий с $[\text{AO}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}]^{\bullet}$ и, следовательно, способны воспринимать электрон с образованием электронизбыточных свободных радикалов R^{\bullet} . В этом смысле кислый протон является первичным интермедиатом – одноэлектронным ретранслятором в свободнорадикальной реакции.

Суммарные полученные экспериментальные данные, позволяющие выдвигать данное утверждение, представлены на схеме 1.

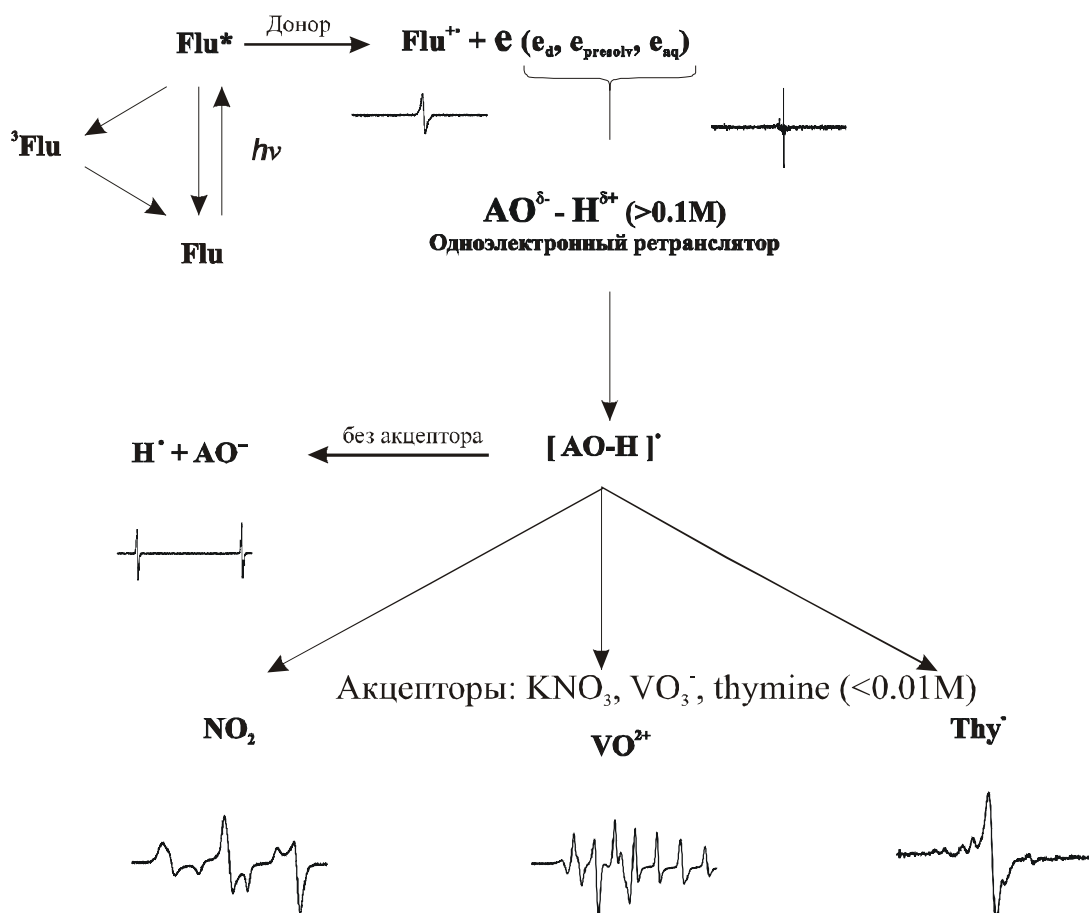


Схема 1. Фотохимическая система с соответствующими флуорофорами, донирующими электроны заданной энергии ($\text{Flu} + h\nu \rightarrow (\text{Flu})^* \rightarrow \text{Flu}^{\bullet+} + e^-$) в водные растворы оксикислот, позволяет, варьируя состав среды, инструментально фиксировать последовательность и природу электронных ловушек на пути фотоинжектированного электрона, т.е. характеризовать этапы межмолекулярного одноэлектронного переноса методами ЭПР (замороженный раствор), фотолюминесценции и наносекундного лазерного фотолиза (показано в предыдущих проектах).

Выявление захвата электрона (electron catch) кислым связанным протоном оксикислоты в конденсированной среде (замороженные водные растворы)

Взаимодействие молекулы с электроном обеспечивается доступностью соответствующей по энергии вакантной орбитали. В современных терминах захват низкоэнергетического электрона может осуществляться через механизм образования короткоживущих электрон аддуктов путем его захвата на низколежащую δ орбиталь электрофильного атома H^+ (кислый протон) в поляризованной связи $\text{AO}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ с последующим переносом энергии и электронной плотности в направлении разрывающейся ослабленной связи с образованием стабильных продуктов (свободного радикала и аниона): $e + \text{AON} \rightarrow (\text{AON})^{\bullet} \rightarrow (\text{AO})^- + \text{H}^{\bullet}$. Сечение захвата электронов пропорционально кислотности протона. Кислотность протона тем больше, чем больше поляризация связи OH (т.е. длина связи и дипольный момент). Повышение кислотности протона на стадии, предшествующей ионизации, соответствует преддиссоционному состоянию с наибольшим положительным зарядом на протоне $\text{AO}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$, поляризации связи способствуют несколько факторов, в том числе образование водородных связей и pH раствора.

Первичный продукт захвата электрона может быть крайне нестабильным, что не исключает его возможной роли как интермедиата в межмолекулярном переносе электрона.

Однозначным доказательством захвата низкоэнергетического электрона оксикислотами с разными pK_a : $e + \text{AO}^{\delta-} - \text{H}\delta^+ \rightarrow [\text{AO}\delta - \text{H}\bullet] \rightarrow \text{AO}^- + \text{H}^\bullet$ служит обнаружение атомарного водорода H^\bullet ($g = 2.0023$, $A = 50.21$ мТл), определяемого методом ЭПР в замороженных водных растворах. (рис.1)

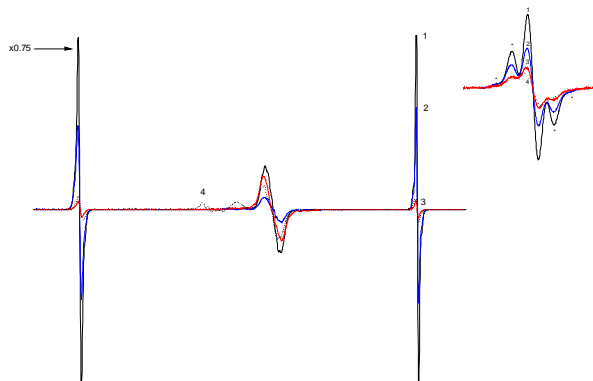


Рис. 1. Спектры ЭПР, полученные в результате УФ-облучения ($240 \leq \lambda \leq 400$ нм) растворов неорганических кислот в присутствии триптофана (Трп) при 77К и мощности СВЧ-облучения 2 μW . На врезке представлена высокополевая компонента спектров атома Н при мощности СВЧ 200 μW . 1- 0.5N H_2SO_4 (pH= 0.8); 2- 0.5M NaH_2PO_4 (pH= 4.1); 3- 0.5M H_3BO_3 (pH= 9.0); 4- 0.5M HCl (pH= 0.6) (пунктирная линия). Астериксом на врезке обозначены спутные линии, возникающие в результате одновременного изменения спинового состояния близлежащих протонов.

Реакция диссоциативного захвата низкоэнергетического электрона оксикислотами АОН, прослеживаемая по поведению спектра ЭПР атомарного водорода, наблюдалась нами в замороженных (77 К) водных разбавленных растворах неорганических оксикислот АОН HCl (H_3O^+), H_2SO_4 (H_3O^+ , HSO_4^-), H_2PO_4^- , H_3BO_3 в пределах концентраций 0,1–1,0 М) при возбуждении различных флуорофоров (триптофан, НАДН, фенотиазин, тетрасульфопирен, кверцетин), донирующих фотоинжектированные электроны в полосу их поглощения при освещении ближним УФ ($240 \leq \lambda \leq 400$ нм), энергия которого ниже порога возбуждения как воды, так и оксикислот и акцепторов R.

Структура спектров ЭПР атомарного водорода, характеризующая его протонное окружение, одинакова для оксикислот АОН с разными pK_a . (показатель кислотности). В дейтерированных образцах интенсивность ЭПР сигнала атомарного водорода резко уменьшалась симбатно с появлением спектра дейтерия, причем наблюдалось сужение, характерное для спектра ЭПР (рис. 2).

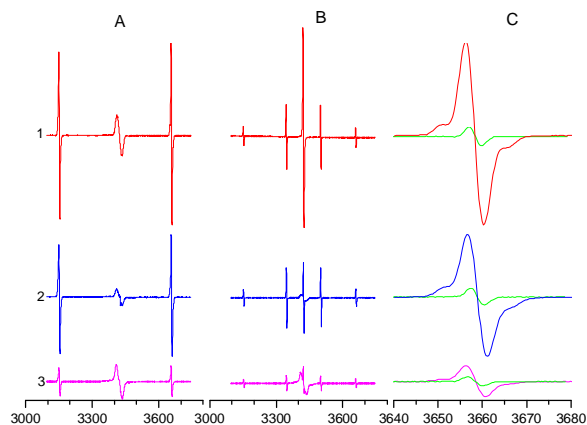


Рис. 2. Спектры ЭПР, полученные в результате УФ-облучения растворов неорганических кислот в присутствии Тгр и тетрасульфопирена (1В) при 77К в воде (А) и D₂O (В). На рис.2С сопоставлены высокополевые компоненты спектров ЭПР атома Н в воде и D₂O (зеленые линии) соответствующих кислот: 1- 0.5М H₂SO₄ (рН=1.1); 2- 0.5М NaH₂PO₄ (рН=4.5); 3- 0.5М Н₃ВО₃ (рН=8.6)

Изотопный Н/Д эффект образования атомов больше 7 для моноаниона фосфата и больше 30 для борной кислоты. Такое высокое значение Н/Д эффекта можно объяснить только предполагая, что первоначально в реакции образуются промежуточный электрон_аддукт [H₂PO₄⁻][•] и/или [D₂PO₄][•], распадающиеся затем с образованием Н[•] или D[•].

В отсутствие акцептора R интенсивность ЭПР сигналов Н[•] коррелирует с константой кислотности рK_α, что подтверждает наличие линейной связи между рK_α кислот и логарифмом константы скорости их взаимодействия с электроном (рис. 1,3).

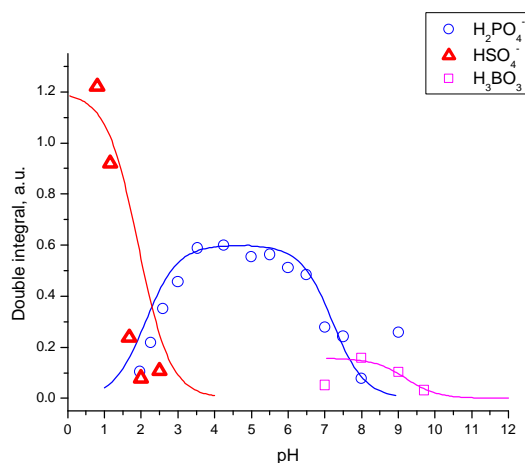


Рис. 3. рН зависимости интенсивности спектра атома водорода для оксикислот с различными рK_α. Сплошными линиями обозначены кислотные формы АО–Н, соответствующие максимальной кислотности протона в преддиссоционном состоянии.

Таким образом, оказалось, что наблюдаемая нами реакция акцептирования оксикислотами низкоэнергетических электронов является рН зависимой, т.е. интенсивность спектра ЭПР атомарного водорода пропорциональна концентрации связанного кислого протона в кислоте, и максимальное количество определяемого атома водорода сосредоточено в области наибольшей мольной концентрации кислоты в

преддиссоционном состоянии с поляризованной связью $\text{AO}^{\sigma^-}-\text{H}^{\sigma^+}$ вблизи ее pK_a (рис. 3), поэтому было предположено, что местом прилипания низкоэнергетического электрона служит именно кислый (электрофильный) протон, что и позволяет регистрировать его в виде характерного ЭПР_спектра атомарного водорода (левая часть схемы 1). Таким образом ЭПР спектр водорода является показателем кислотности протона.

Действительно, для оксикислот с pK_a в кислой (серная кислота 2.8 и 1.92), нейтральной (H_2PO_4^- 7.21) или щелочной (борная кислота 9.24) областях атом водорода обнаруживается преимущественно именно в этих диапазонах pH, что и соответствует захвату электрона кислым протоном $\text{AO}^{\delta^-}-\text{H}^{\delta^+}$: (рис. 3)

В теоретических исследованиях с помощью квантово-химического моделирования был проведён расчёт термодинамических параметров процесса диссоциативного захвата электрона. В рамках него были найдены свободные энергии неорганических оксикислот H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , H_2SO_4 , HSO_4^- и $\text{B}(\text{OH})_4^-$, а также оксония, (общая формула HOX^{n-}) в их различных зарядовых формах и состояниях протонирования, соответствующих сети процессов, представленной на рис. 1. Из этих данных были вычислены изменения свободной энергии Гиббса для захвата электрона молекулой HOX^{n-} с образованием $\text{HOX}^{(n+1)-}$, диссоциации молекул HOX^{n-} и $\text{HOX}^{(n+1)-}$ с высвобождением протона (а именно, передачи его на молекулу воды с образованием оксония) и диссоциации молекул HOX^{n-} и $\text{HOX}^{(n+1)-}$ с высвобождением атома водорода. Полученные данные приведены на рис. 1 (значения, выделенные жирным шрифтом, соответствуют реакциям, отмеченным на схеме жирными стрелками). Расчёты были выполнены в программе Gaussian 03 методом MP2 с использованием базиса aug-cc-pVDZ. Влияние водного окружения учтено путём использования модели поляризуемого континуума.

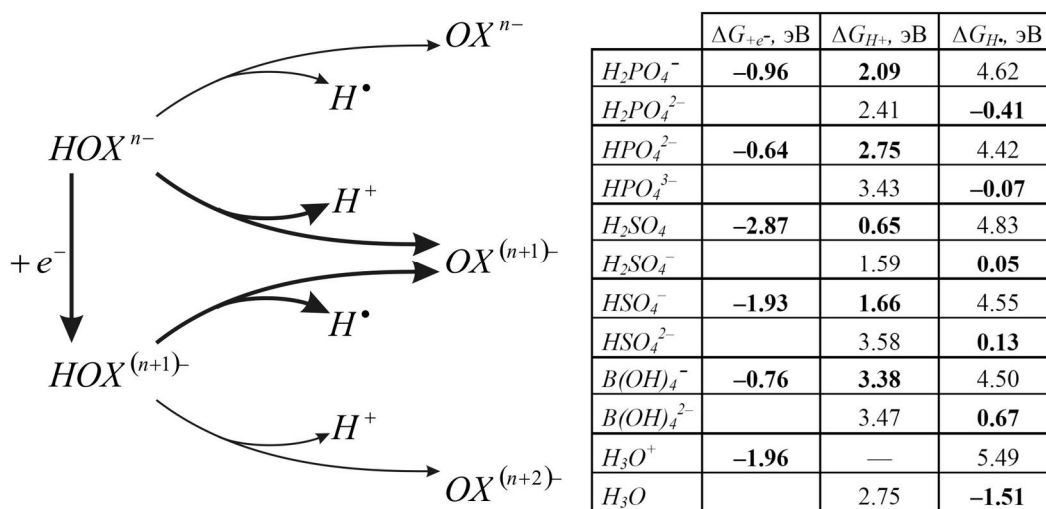


Рис. 4. Схема сети процессов, моделируемой в данной работе, и значения вычисленных изменений свободной энергии Гиббса для трёх типов реакций (захват электрона, диссоциация с образованием протона и диссоциация с образованием атома водорода) с участием оксония и пяти оксикислот: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , H_2SO_4 , HSO_4^- и $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

Из приведённых данных можно сделать три основных вывода. Во-первых, в «основной» зарядовой форме отдача в раствор протона термодинамически предпочтительна по сравнению с отдачей атома водорода. При этом расчётные значения энергии депротонирования находятся в согласии с реальными значениями pK_a (возрастают в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HSO}_4^- - \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-} - \text{B}(\text{OH})_4^-$). Во-вторых, в «основной»

зарядовой форме захват электрона энергетически выгоден (для окружающих молекул воды он не выгоден – по нашим расчётам энергия захвата равна $+0,79\text{эВ}$). В-третьих, после захвата электрона энергия отрыва атома водорода довольно мала (а в некоторых случаях даже отрицательна), в то время, как энергия отщепления протона заметно возрастает (до примерно $4,5\text{эВ}$).

Кислый протон как интермедиат –одноэлектронный ретранслятор (electron relay) в межмолекулярном электронном переносе

Перенос электрона с одной молекулы или иона на другую молекулу или ион является одной из самых распространенных элементарных реакций. Такая стадия обязательно присутствует в схемах окислительно-восстановительных процессов, электрохимических реакций, биохимических реакций фотосинтеза, дыхания и т.п. В реакции переноса электрона обязательно участвуют два фрагмента - донор электрона D (восстановительный реагент) и акцептор электрона A (окислительный реагент). Естественно, что для экспериментального изучения элементарной реакции переноса электрона выбираются наиболее простые модельные объекты, в которых эта реакция не осложняется диффузией, перестройкой среды и структуры молекулы, т.е. разрывом и образованием химических связей. Мы исследовали фотохимические реакции переноса электрона в конденсированной фазе (замороженная водная среда). В такой среде возможность переноса электрона определяется главным образом расстоянием между иммобилизованными донором и акцептором, что позволяет, направленно модифицируя состав среды, выявлять скрытые интермедиаты-переносчики межмолекулярного переноса, поскольку в ходе реакции переноса электрона последовательно исчезают и образуются ион-радикалы донора, интермедиата-ретранслятора и акцептора, т.е. продукты реакции:

Взаимодействие молекулы с электроном обеспечивается доступностью соответствующей по энергии вакантной орбитали. В современных терминах захват низкоэнергетического электрона может осуществляться через механизм образования короткоживущих электрон аддуктов путем его захвата на низколежащую δ орбиталь электрофильного атома H^+ (кислый протон) в поляризованной связи $\text{AO}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ с последующим переносом энергии и электронной плотности в направлении разрываемой ослабленной связи с образованием стабильных продуктов (свободного радикала и аниона): $e + \text{AON} \rightarrow (\text{AON})\bullet \rightarrow (\text{AO})^- + \text{H}\bullet$. Сечение захвата электронов пропорционально кислотности протона. Кислотность протона тем больше, чем больше поляризация связи OH (т.е. длина связи и дипольный момент). Повышение кислотности протона на стадии, предшествующей ионизации, соответствует преддиссоционному состоянию с наибольшим положительным зарядом на протоне $\text{AO}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$, поляризации связи способствует несколько факторов, в том числе образование водородных связей и pH раствора.

Первичный продукт захвата электрона может быть крайне нестабильным, что не исключает его возможной роли как интермедиата в межмолекулярном переносе электрона.

Однозначным доказательством захвата низкоэнергетического электрона оксикислотами с разными pK_a : $e + \text{AO}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+} \rightarrow [\text{AO}\delta-\text{H}\bullet] \rightarrow \text{AO}^- + \text{H}\bullet$ служит обнаружение атомарного водорода $\text{H}\bullet$ ($g = 2.0023$, $A = 50.21\text{ мТл}$), определяемого методом ЭПР в замороженных водных растворах. (рис.1)

В данном исследовании мы показали, что диссоциативное присоединение низкоэнергетического электрона к электрофильному протону поляризованной связи оксикислоты может служить индикатором интермедиата-ретранслятора межмолекулярного одноэлектронного переноса. В отсутствие вторичного акцептора R оксикислота с избыточным электроном $[\text{AO}-\text{H}]\bullet$ диссоциирует с образованием атомарного водорода, сигнал которого регистрируется методом ЭПР. Если вторичный акцептор R присутствует в низкой концентрации, то ЭПР-сигнал от его свободного радикала $\text{R}\bullet$

наблюдается лишь в присутствии оксикислоты, причем его интенсивность пропорциональна её концентрации. Из этого следует, что продукты захвата низкоэнергетического электрона $[AO-H]^\bullet$ могут переносить электрон на вторичные акцепторы электрона R (нитрат, ванадат, тимин), что и обнаруживается в эксперименте по уменьшению интенсивности спектра ЭПР атома водорода и появлению соответствующих ЭПР_спектров R^\bullet (нижняя часть схемы 1, рис.3, 5,6, 7). Эффект наблюдается в области максимальной концентрации связанного кислого протона, обладающего высоким сродством к электрону (рис. 5,7).

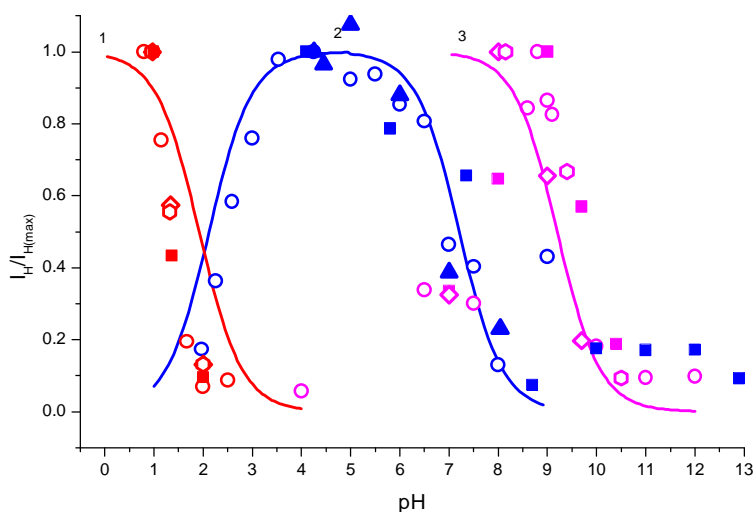


Рис. 5. Зависимость приведенного выхода атомов H в отсутствие акцепторов R и соответствующего выхода акцепторов, присоединивших электрон, от pK_a облучаемых оксикислот при УФ-облучении ($\lambda > 240\text{nm}$, $\lambda > 320\text{nm}$) 0.5 М растворов различных оксикислот в воде при 77 К (○ - H, ■ - NO_2 , ▲ - $\text{VO}^{(2+)}$). Рассчитанные зависимости мольных долей ионов HSO_4^- (1); H_2PO_4^- (2) и H_3BO_3 (3) от pH обозначены соответствующими линиями.

Полученные данные позволяют предположить, что межмолекулярный транспорт осуществляется через последовательное акцептирование электрона кислотным интермедиатом- ретранслятором в пороговой концентрации $\geq 0,1\text{M}$, при такой концентрации раствора среднее расстояние между молекулами реагентов при 77 К не превышает 1,4-1,7 нм, что снимает дистанционные ограничения одноэлектронного транспорта к акцепторам в низких концентрациях (менее 0,01M расстояния порядка 5,0 нм) (рис 5, 6).

Таким образом, все молекулы акцептора R, взятых в низких концентрациях $< 0,01\text{M}$, не взаимодействующие непосредственно с донором-электроном, оказываются в сфере обменных взаимодействий с интермедиатом-ретранслятором $\geq 0,1\text{M}$ и, следовательно, способны воспринимать электрон с образованием электрон избыточных свободных радикалов (рис.5,6).

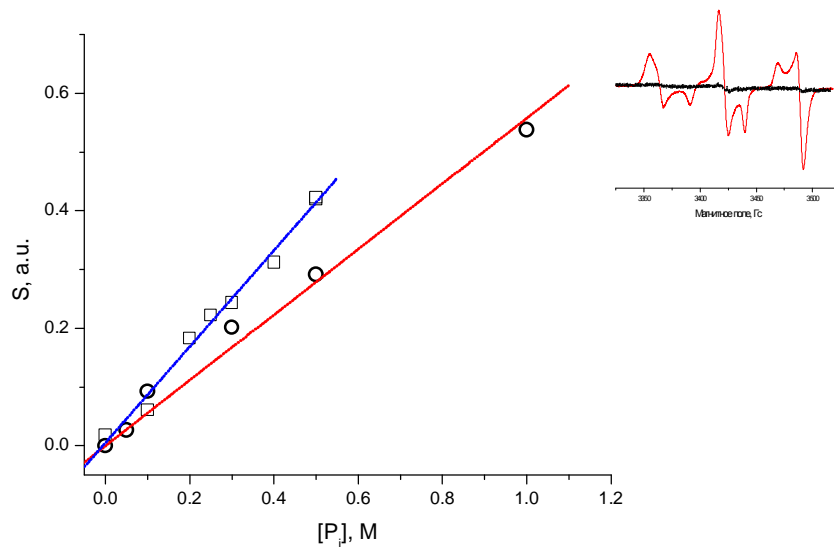


Рис. 6. Зависимость выхода NO_2 (\square) и атомов Н (\circ) в системах $\text{Trp} + \text{P}_i + \text{KNO}_3$ и $\text{Trp} + \text{P}_i$ от концентрации фосфата при УФ-облучении (сплошной и пунктирной линией представлены линейные аппроксимации соответствующих зависимостей). (Температура УФ-облучения образцов и регистрации спектров ЭПР 77К, рН = 5.0. По оси ординат приведены двойные интегралы спектров ЭПР атомов Н и NO_2 . Концентрации реагентов: $\text{Trp} - 5 \cdot 10^{-4}$, $\text{P}_i - 0.5$ и $\text{KNO}_3 - 0.01$ М соответственно).

Во врезке представлены спектры ЭПР NO_2 при рН = 5.0, полученные при УФ-облучении водного раствора Trp и KNO_3 в присутствии фосфата (сплошная линия) и без него (пунктирная линия).

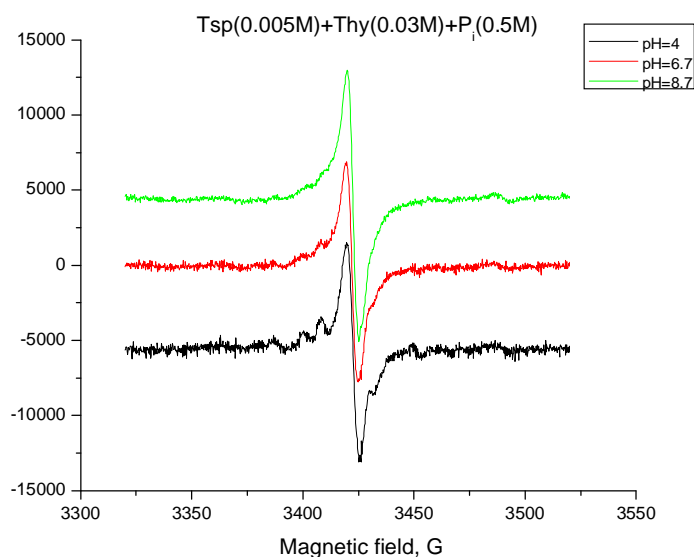


Рис. 7. Спектры ЭПР тимина (0.03M) в 0.5M растворах фосфата натрия при различных рН в присутствии флуорофора тетрасульфопирена (0.005M) и), полученные после 8 мин. облучения ($\lambda > 340$ нм) при 77К.

Нам представляется, что в основе механизма кислотного катализа редокс_реакций лежит активация процессов резонансного захвата низкоэнергетических (≤ 4 эВ) электронов кислым протоном в молекулах ХН (или их функциональными группами ОН, NH, СН), причем электрофильность связанного протона, контролируемая кислотным катализом, и определяет скорость реакций переноса электрона.

Выявление прямого акцептирования электрона кислотой, создающей в определенных условиях сеть связанных $[H^+]$ в среде, позволяет обсуждать ее непосредственное участие в межмолекулярном переносе электрона.

Исследованный процесс можно рассматривать как основу моделей образования свободнорадикальных субстратов в ферментативных активных центрах с дистанционно разделенными иммобилизованными на мембранах и белках окислительно-восстановительными центрами.

Список публикаций 2009 г. по теме проекта

О.С.Неделина, О.Н.Бржевская, Е.Н.Дегтярев

Неорганические оксикислоты $AO^{\delta-}-H^{\delta+}$ как одноэлектронный ретранслятор в механизме кислотного катализа окислительно-восстановительных реакций

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, т. 428, №4, с. 474–479 **2009**

O. S. Nedelina, O. N. Brzhevskaya, E. N. Degtyarev, A. V. Zubkov*

Chapter 29. “Dissociative attachment of low-energy electrons (below ionization or electronic excitation thresholda) in frozen aqueous phosphate solutions”

Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research: Synthesis, Properties and Applications

Nova Science **2009**

pH-зависимое влияние оксикислот на поглощение и люминесценцию триптофана и НАДН

И.В.Клименко О.Н.Бржевская Т.С.Журавлева О.С.Неделина

XX1 симпозиум Современная химическая физика Туапсе **2009**

p48

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЯХ И ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИОННОЙ РОЛИ ФЕРМЕНТОВ

Научный руководитель: проф. В.А. Дементьев

Исполнители: В.И. Баранов, И.В. Михайлов, В.В. Жогина, И.А. Сухинин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

1. Задача проекта

В работах академика Э.М. Галимова, связанных с изучением изотопного фракционирования, выяснена важная особенность ферментативных реакций. Изотопное фракционирование в продуктах ферментативных реакций таково, что оно ведет к неизбежному выводу – такие реакции протекают в условиях, напоминающих термодинамическое равновесие. Отсюда вытекает постановка двух следующих проблем.

- Как следствие условий, близких к термодинамическому равновесию, имеет место микрообратимость протекания изотопного обмена в ферментативных реакциях. Каков микроскопический физический механизм этого обмена? Ясно, что прояснение этого вопроса требует детального изучения всей микроскопической картины ферментативной реакции, начиная с механики проникновения субстрата в активный центр белковой молекулы фермента, и кончая высвобождением продукта. Это требует привлечения всей мощи современных и будущих экспериментальных и теоретических методов физики и биофизики.
- Имеет место физическое противоречие – живой организм это всегда открытая термодинамическая система, весьма далекая от равновесия, однако ферментативные реакции проходят в почти равновесных условиях. Как это возможно, какими способами Природа фактически снимает это кажущееся противоречие?

По указанным выше причинам, настоящий проект не касается первой проблемы.

Вторая проблема может быть если не решена, то в значительной мере прояснена разрабатываемыми в ГЕОХИ методами молекулярного моделирования, если их применить к известным фактам, относящимся к биофизике ферментов. Это и составляет задачу данного проекта.

Приведем ряд физических рассуждений, позволяющих конкретизировать постановку задачи и наметить пути ее решения.

1. Термодинамическая система с необходимостью приходит в состояние термодинамического равновесия, если она стала закрытой, изолированной. Это аксиома, одна из форм Второго начала термодинамики. Данный прогноз поведения системы не требует знания деталей ее устройства.

2. Условия, напоминающие термодинамическое равновесие, могут осуществляться в веществе, не входящем в состав термодинамической системы. Так, некий объем воздуха, мысленно выделенный в земной атмосфере для наблюдений, не составляет термодинамической системы, поскольку не имеет четко обозначенной материальной границы с соседними объемами и может свободно обмениваться с ними веществом. Но этот выделенный объем в продолжение измерений имеет определенную температуру.

Значит, на микроскопическом уровне рассмотрения, этот объем газа характеризуется распределением Больцмана молекул по энергиям. Это конкретное распределение будет таким же, как если бы мы поместили объем газа в замкнутый сосуд с такой же температурой стенок. Вот теперь это изолированная система в состоянии термодинамического равновесия. Но ведь при этом с газом ничего не произошло. Мы только лишили его возможности в дальнейшем изменять это зафиксированное состояние равновесия. В этом рассуждении мы уже пользуемся микроскопическими представлениями о веществе и результатами статистической физики.

3. Изолированный объем вещества в состоянии термодинамического равновесия для макроскопического наблюдателя с его приборами выглядит совершенно неизменным, сохраняя значения температуры, давления, объема, энергии и энтропии. Но это не обрекает его на бездействие на уровне микроскопического рассмотрения. Все молекулы участвуют в хаотическом тепловом движении. Если газ представляет собой смесь молекул с подходящими реакционными свойствами, то при столкновении молекул будут происходить реакции присоединения, распада и изомеризации. Все эти реакции будут строго обратимыми, что и обеспечит сохранение энергии и энтропии в системе. Можно сказать, что изолированность системы стандартизует условия протекания всех возможных микроскопических событий в веществе, вплоть до условий прохождения химических реакций.

4. В противоположность этому, открытая система тут же теряет квант энергии, как только произойдет реакция присоединения двух молекул. Это закрепляет новое микроскопическое состояние – превращение двух частиц в одну, обладающую меньшей полной энергией. Изменяется количество частиц. На макроскопическом уровне это ведет к изменению энергии и энтропии всей системы. Можно сказать, что не-изолированность системы нарушает стандартность условий протекания микроскопических процессов, например, понуждает реакции распада-присоединения, реакции изомеризации быть необратимыми.

Добавим к этим рассуждениям известные факты из биофизики ферментов.

5. Фермент это всегда весьма крупная белковая молекула в форме глобулы со спрятанной внутри полостью, где и находится активный центр, помогающий субстрату превратиться в продукт.

6. Субстрат, проникая в полость через открытый или открывающийся канал, фиксируется относительно стенок полости. Это обеспечивает определенное расположение вступающих в реакцию частей субстрата относительно друг друга. Такое взаимное ориентирование, в котором принимают участие и электростатические поля частей субстрата (докинг молекул), реализует биохимический принцип «ключ-замок». Вероятно, точное попадание «ключа в замок» и составляет цель фермента как катализатора реакции. Тем самым он создает необходимые геометрические условия протекания реакции. Заметим сразу, что эти условия не являются достаточными. О них будет сказано позже.

7. Фиксация частей субстрата относительно стенок полости осуществляется путем возникновения связей между немногочисленными парами атомов субстрата и белка. Эти связи являются сравнительно слабыми, то есть либо водородными, либо Ван-дер-Ваальсовыми. В противном случае, при возникновении настоящих химических связей, продукт не мог бы так легко покинуть полость.

Из этих фактов и рассуждений возникает главная конкретная задача проекта. Показать, что субстрат, промежуточный реакционный комплекс и продукт реакции, пока они находятся в активном центре фермента, оказываются изолированными от воздействия как внешней среды, так и теплового движения атомов самого фермента. Тем самым доказать возможность реализации условий, близких к термодинамическому равновесию, для протекания ферментативной реакции.

Наряду с этим, делается попытка понять на физическом уровне, как и чем создаются достаточные условия для активации ферментативной реакции.

Ожидаемые результаты имеют прямое отношение к прояснению сценариев эволюции живого вещества, поскольку они позволят понять, к чему стремился мир органических веществ и примитивных живых систем, чтобы преодолевать неблагоприятные для эволюции условия Земли.

2. Методы решения задач проекта

Мы используем, в первую очередь, новые методы и алгоритмы исследования колебательных состояний моделей крупных молекулярных систем. Такой выбор обусловлен успехами развития теории молекулярных процессов, накопленными в последние годы в лаборатории молекулярного моделирования под руководством Л.А. Грибова исполнителями данного проекта (В.И. Баранов, В.А. Дементьев).

Главный результат, важный для данного проекта, это понимание, что достаточные условия для осуществления любого молекулярного превращения создаются рисунком колебательных движений в молекулярной среде. Энергия, поступившая в молекулярную среду извне, вызывает изменение электронного и колебательного состояний системы, делая возможным преодоление потенциального барьера для данного превращения (химической реакции, изомеризации, запоминания информации). Это одно из необходимых условий. Колебательные движения, вызванные тепловым движением в молекулярной среде, помогают системе случайно найти подходящую пространственную конфигурацию – подобрать «ключ к замку». Это второе необходимое условие. Но они недостаточны. При выполнении этих условий могут не быть возбуждены такие колебания, которые приводят к заметному перекрытию колебательных волновых функций, описывающих два стационарных состояния системы – до и после превращения. Превращение тогда будет иметь крайне малую вероятность, не произойдет.

Это утверждение подтверждается колоссальным химическим опытом. При очень низкой температуре, когда возбуждены почти исключительно нулевые колебания среды, никакая реакция не идет. Но и при высокой степени колебательного возбуждения только некоторых колебательных мод, например, лазерным излучением (о температуре здесь можно говорить только очень условно), реакция тоже может не пойти, но проходит при более низкой эффективной температуре, когда возбуждены подходящие колебательные уровни системы.

В последнее время в лаборатории молекулярного моделирования ГЕОХИ разработаны методы анализа новой формы колебательных движений в молекулярных средах. Это волны колебаний, возбуждаемые ударами по поверхности молекулярного пространства. В частности, это могут быть удары, наносимые по поверхности крупной молекулярной системы мелкими молекулами ее ближайшего окружения, участвующими в хаотическом тепловом движении.

Подобные движения нового типа, если и рассматривались ранее в научной литературе, то либо в самом общем виде в аналитической механике, либо в квантовой механике в столь упрощенных моделях, что ни о каких серьезных конкретных предсказаниях не могло быть речи. В нашем подходе за основу анализа принята хорошо развитая теория и техника прогнозирования частот и форм всех нормальных колебаний крупной молекулярной системы. Следовательно, точность наших результатов моделирования колебательных волн получается столь же высокой, как и точность прогнозирования спектра колебательных состояний молекул. Это дает основание считать полученные в данном проекте результаты и выводы адекватными природе сложных движений в протяженной молекулярной среде.

3. Общие результаты, полученные при решении задач проекта

Был поставлен ряд вычислительных экспериментов, целью которых было выяснение условий распространения энергии внешнего удара по протяженной молекулярной среде. Эти условия не могут быть прояснены аналитически, поэтому были созданы конкретные модели, на которых мы наблюдали за процессами распространения колебательных волн в молекулах. Исследованы модели двух классов – высокой изотропии и резко анизотропные.

Убедительно показано, что в высоко изотропной молекулярной среде деформации, возникающие при ударе, быстро распространяются по всему пространству в форме сложных колебаний атомов. В результате все атомы среды получают дополнительные колебательные возбуждения, которые накладываются на тепловые нормальные колебания среды. Средние энергии таких локальных возбуждений отдельных валентных связей и углов получаются весьма небольшими, поскольку полная энергия удара, сохраняя свое значение, распространяется равномерно по всему пространству. В отдельные короткие промежутки времени (два-три периода колебания с характерной для данных связей и углов частотой) локальная дополнительная энергия может составлять заметную долю от полной энергии удара.

Показано также, что в анизотропной молекулярной среде энергия удара распространяется либо только по выделенным каналам, либо вообще не распространяется. Вернее говоря, это распространение по неким каналам происходит настолько медленно, что любые механизмы диссипации энергии во внешнее пространство должны привести к потере дополнительной энергии удара, прежде чем она распространится внутрь среды.

Следующая серия экспериментов посвящена выяснению возможности инициирования ударом химического превращения в некоем реакционном центре, расположенном в глубине молекулярной среды. В этих экспериментах прослеживались колебательные состояния тех атомов, которые должны участвовать в структурной перестройке при появлении в данном реакционном центре дополнительной колебательной энергии от удара. На основе физической теории химического превращения, разрабатываемой в ГЕОХИ группой Л.А. Грибова, выявлялись такие формы движений атомов, которые могли отвечать за реакцию изомерного превращения. В этих экспериментах было показано, что вероятности для изучаемых механохимических событий весьма сильно зависят не только от степени изотропии молекулярного пространства, но и от конкретных особенностей геометрической структуры реакционного центра. Весьма важным здесь оказывается и направление удара по поверхности молекулярной среды. Следовательно, любое механохимическое явление должно быть подробно промоделировано, если требуется сделать теоретический прогноз вероятности его возбуждения ударом.

Последняя группа вычислительных экспериментов была посвящена наблюдению сложения нескольких нормальных колебаний, затрагивающих реакционный центр молекулярной среды. Такие наблюдения проводились впервые, в дополнение к изучению форм колебаний молекул при возбуждении единственного нормального колебания. Показано, что суммирование нескольких нормальных колебаний приводит к сложному негармоническому движению всех атомов молекулярной среды. В случае возбуждения нескольких удачно выбранных нормальных колебаний вероятность прохождения реакции может резко возрастать

Для данного проекта результаты, полученные в последней серии экспериментов, оказываются достаточно важными, поскольку они имеют прямое отношение к биофизике ферментативной реакции. А именно, они проясняют один из аспектов деятельности фермента как мощного катализатора. Складывается следующая физическая картина условий протекания процессов в активном центре фермента.

Как уже было сказано выше, фермент помогает субстрату быстро ориентироваться должным образом, что обеспечивает высокую степень перекрытия колебательных волновых функций субстрата и продукта реакции. Но возникает вопрос – а откуда берется энергия активации реакции? Фермент не может передать субстрату дополнительную энергию, поскольку он находится в тепловом равновесии с субстратом и с окружающей средой. Значит, субстрат сам должен принести с собой эту энергию. Но и он находится в тепловом равновесии с живым веществом. Попав в полость активного центра, субстрат оказывается в термодинамической изоляции (если верны полученные здесь результаты), а распределение его колебательной энергии по внутренним степеням свободы остается таким, каким оно было в равновесии с тепловым движением среды. Можно сказать, что субстрат в состоянии изоляции имеет ту же самую температуру, что и в окружающей среде. Эта сравнительно небольшая в живом веществе температура соответствует возбуждению многих внутренних степеней свободы субстрата с низкими частотами колебаний. Именно такие колебания характеризуются большими амплитудами смещений атомов, что и требуется для химической перестройки. Примем во внимание, что молекулы, участвующие в биохимических реакциях, являются крупными структурами с очень большим числом внутренних степеней свободы. Следовательно, даже при невысокой температуре живой среды, в субстрате найдется достаточное количество возбужденных нормальных колебаний, которые в сумме могут обеспечить нужные для перестройки движения атомов. Отсюда следует, что каталитическое действие белка в данном случае сводится только к обеспечению требуемой ориентации участников реакции. Оказывается, что Природа и в этом случае в ходе химической эволюции нашла самый экономный способ выполнения такой сложной операции, как химическая реакция между сложными органическими соединениями.

4. Частные результаты, полученные при решении задач проекта

Приведем некоторые конкретные результаты, на основании которых были сделаны приведенные в отчете выводы и новые биофизические положения.

4.1. Распространение энергии удара в молекулярной среде по каналам различной степени изотропности

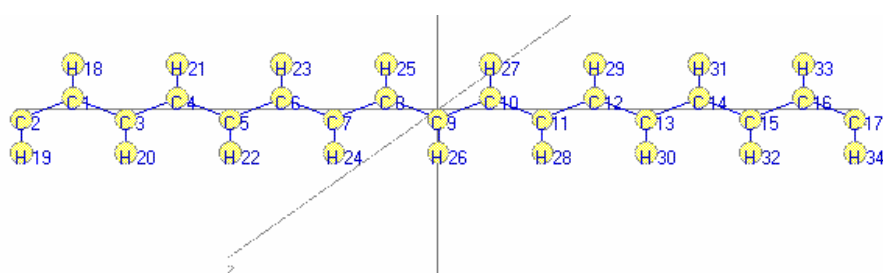


Рис. 1. В модели полиеновой цепочки изменяем ударом по атому C2 координату C1-C2 на 0.1 Å. Следим за потенциальной энергией колебательных координат

C1-C2
 C16-C17
 C17-H34
 C16-C17-H34

Графики расположены в этом порядке снизу вверх.

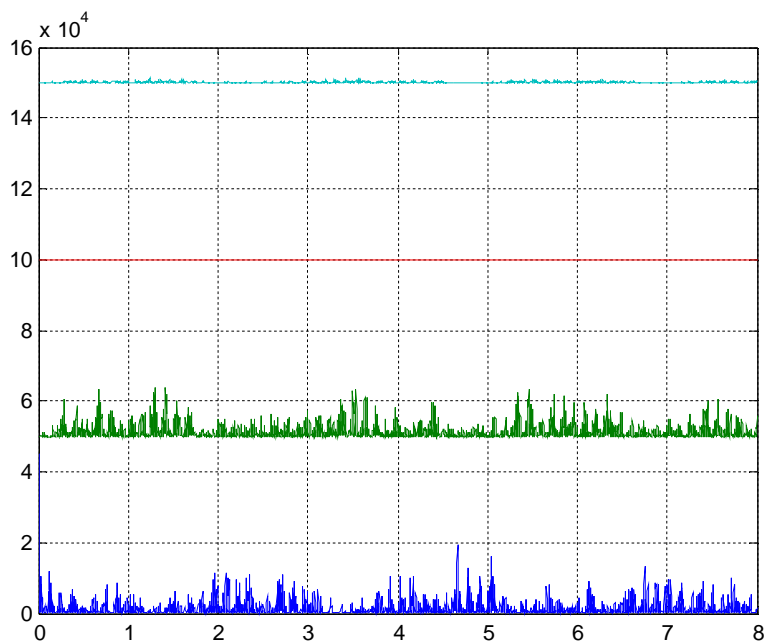


Рис. 2. Видно, что энергия удара с запаздыванием достигает связи C16-C17 на противоположном конце цепочки, затем она квазипериодически частично возвращается в разные моменты времени к обоим концевым связям. Координаты связи C17-H34 и угла C16-C17-H34 почти не возбуждаются таким ударом. Ясно видна разница в поведении изотропной цепочки атомов C-C и неизотропных участков цепи, содержащих легкий атом H.

Затем ударом по атому H19 изменяем координату C1-C2-H19 на 0.5 радиан. Следим за потенциальной энергией колебательных координат

C1-C2-H19

C16-C17-H34

C1-C2

C17-H34

Графики расположены в этом порядке снизу вверх.

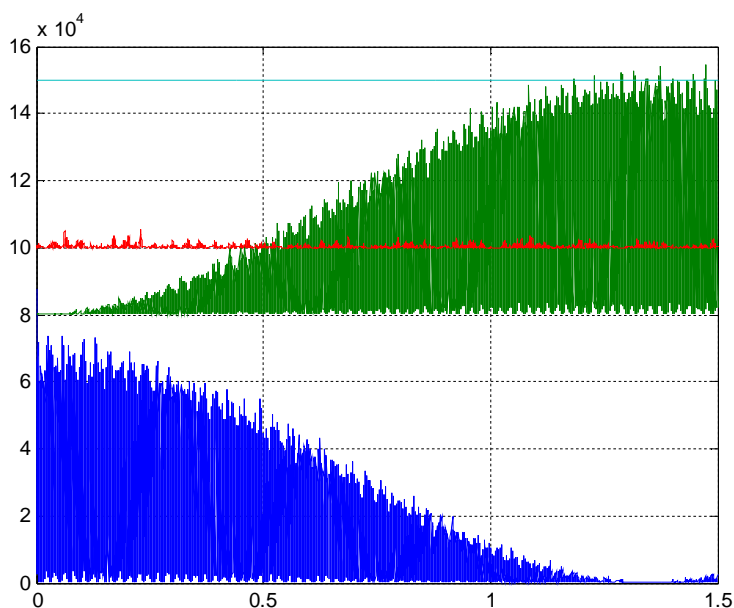


Рис. 3. Энергия медленно мигрирует по координатам С-С-Н вдоль цепи, почти не попадая в координаты других типов. Таким образом, показано, что внешняя легкая поверхность молекулы эффективно защищает более тяжелую внутреннюю часть от воздействия внешних ударов.

Далее исследована модель, состоящая из параллельных полиеновых цепей, подобной цепи, изображенной на рисунке 1. Наносим удар по атому С9 в направлении, перпендикулярном оси цепи. Следим за энергией связей С-С цепи, как лежащих в глубине модели, так и принадлежащих внешней цепи, испытавшей удар. Наблюдается распространение энергии удара вдоль оси внешней цепи, а на внутренние цепи удар не оказывает почти никакого воздействия. Таким образом, показано, что внешняя поверхность молекулы эффективно защищает более тяжелую внутреннюю часть от воздействия ударов, если структура молекулы неизотропна, как в данной модели (в направлении оси внешней цепи атомы связаны сильными химическими связями, а отдельные цепи – водородными связями).

4.2. Моделирование серии хаотических ударов по поверхности крупной молекулы

Показано, что накопление энергии нескольких последовательных ударов, нанесенных по молекуле в случайных направлениях и в случайные моменты (имитация участия крупной молекулы в хаотическом тепловом движении) приводит к накоплению энергии в системе. Однако это сопровождается очень замедленным увеличением амплитуд тех волн, которые разносят эту энергию по различным степеням свободы молекулы. Если же учесть, что в тепловом движении молекула способна и терять энергию, то проведенные эксперименты убедительно показывают, что внутренние части крупной молекулы хорошо защищены от воздействия хаотических ударов, даже когда молекула не изолирована от внешней среды.

4.3. Результаты двух других серий экспериментов хранятся в лаборатории и могут быть подготовлены для доклада или публикации

5. Выводы

Вычислительные эксперименты убедительно показывают, что биофизическая картина событий в ферментативной реакции должна быть уточнена путем добавления полученных в данной работе результатов:

1. Реакция в полости фермента протекает в стандартизованных условиях, близких к термодинамическому равновесию, поскольку фермент эффективно защищает зафиксированный легкими связями комплекс от воздействия теплового движения среды.

2. Микроскопические события в промежуточном комплексе являются абсолютно обратимыми, поскольку изолированный ферментом комплекс находится в стационарном состоянии, являющемся суперпозицией двух состояний, «субстрат» и «продукт». Волновая функция комплекса периодически переходит из формы «субстрат» в форму «продукт» и обратно с частотой, которая рассчитывается по методике Грибова-Баранова. Это состояние может сохраняться неопределенно долго, если бы не возможность состоянию «продукт» закрепиться путем спонтанного излучения кванта энергии при провале комплекса в более глубокую потенциальную яму. В этом плане комплекс не является изолированным, поскольку стенки фермента прозрачны для излучения.

3. Благодаря изоляции промежуточного комплекса продукт ферментативной реакции получается строго стандартным, а не в форме множества изомеров. Это должно иметь значение для поддержания гомеостаза живой материи, несмотря на неблагоприятные условия внешней среды.

4. Возможно, полученные в проекте результаты помогут прояснить механизмы микрообратимости изотопного фракционирования, открытые Э.М. Галимовым.

РАЗРАБОТКА ИЗОТОПНЫХ МЕТОДОВ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГЕНЕЗИСА ВНЕЗЕМНОГО ВЕЩЕСТВА

Научные руководители: В.А. Алексеев и В.С. Севастьянов

Исполнители: В.А. Алексеев, А.В. Фисенко, Л.Ф. Семенова, А.И. Ивлиев, Л.Н. Большева,
В.С. Севастьянов, О.В. Кузнецова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Продолжены работы с целью решения проблемы происхождения и распространенности химических форм abiогенного органического вещества на основании анализа вариаций изотопного состава углерода в битумоидной и керогенной составляющих углеродистого вещества, входящих в состав метеоритов.

Для выяснения возможности измерения изотопного состава углерода с использованием системы двойного напуска газов, соединённой с элементным анализатором EA 1110 и с изотопным масс-спектрометром DELTA Plus (ThermoElectron, Германия), во фракциях вещества, контаминированных образованными после жесткой химической обработки нерастворимыми продуктами, проведен анализ фракций эклогитового ксенолита (образец UDR, предоставлен А.А. Ширяевым) из кимберлитовой трубки «Удачная».

Блок-схема травления образца химическими реагентами и физической сепарации приведена на рис. 1. Основные этапы химического травления подобны таковым при выделении наноалмаза метеоритов, которые приведены, напр., в отчете за 2008 г. Вместе с тем, ввиду резкого отличия минерального состава эклогитового ксенолита (содержащего, напр., в большом количестве гранат) и метеоритных образцов были введены дополнительные стадии травления, напр., в царской водке и концентрированной щелочи. Несмотря на это, выделить углеродистое вещество в чистом виде не удалось – этому препятствовало наличие нерастворимой в наших условиях примеси. Наиболее вероятно, что она является продуктом химических реакций при разложении исходного образца. В результате физической сепарации и обработки сильным окислителем (HClO_4) при различных температурах был получен ряд фракций (см. рис. 1), в той или иной степени обогащенных углеродистым веществом. В наименьшей степени обогащение наблюдается для фракции № 5, в наибольшей – для фракции № 1. Соответственно, и выход этих фракций резко различен – максимальный для № 5 и минимальный – для № 1.

Рентгенофазовый анализ всех фракций (данные А.А. Ширяева) показал, что углеродистое вещество в них представлено микроразмерными зёрнами графита и алмаза, количество аморфного материала крайне мало.

Определение изотопного состава углерода было проведено в двух выделенных фракциях – в № 3 и № 5, причем во фракции № 3 – в лаборатории Open University (Великобритания), тогда как во фракции № 5 – в лаборатории ГЕОХИ.

Окисление углерода из фракции № 3 проведено при ступенчатом нагреве в интервале температур от 200 до 1400 °С. При этом основное количество углерода (74%) выделилось в интервале температур от 700 до 900 °С. Величина $\delta^{13}\text{C}$ для этого углерода определена равной $-(17.2 \pm 1.0)$ ‰, тогда как для углерода в целом – $-(17.8 \pm 1.0)$ ‰. Заметим, что температура максимума выделения углерода при окислении из фракции существенно выше, чем при окислении наноалмаза метеоритов (500-600 °С). Наиболее

вероятно, что различие это отображает различие размеров зерен углеродистого вещества в этих объектах.

Анализ углерода фракции № 5 был проведен в два этапа. Вначале образец был окислен при температуре 1200 °С и выделена фракция газа, обогащенная CO₂. Затем был проведен анализ углерода этой фракции, на основании чего было вычислено, что величина δ¹³C равна -(17.4±1.0) ‰.

Можно видеть, что изотопный состав углерода во фракциях в пределах ошибок измерений одинаков и величину δ¹³C для него можно принять равной -(17.3±0.5)‰.

Таким образом, полученные результаты анализа углерода во фракциях эколгитового ксенолита убедительно показали возможность использования разработанных нами методик выделения обогащенных углеродом фракций и измерения его изотопного состава даже во фракциях, контаминированных образованными в результате химической обработки солями.

В рамках данной программы продолжено решение проблемы о возможных изменениях интенсивности бомбардировки Земли космическими телами в прошлом. Как известно, около 500 млн. лет назад в поясе астероидов произошло катастрофическое разрушение родительского астероида L-хондритов – одной из наиболее распространенных групп каменных метеоритов. Свидетельство того, что это событие обусловило доставку на Землю фрагментов астероида вскоре после его разрушения, было найдено в виде необычно высокой распространенности ископаемых метеоритов в морских известняках на юге Швеции. С 1993 г. в карьере Thorsberg около горы Киннекюле (Kinnekulle) в отложениях среднего ордовика (~480 млн. лет) было найдено более 80 ископаемых метеоритов размером от ~1 до 20 см в диаметре (Heck et al., 2004; Schmitz et al., 2009). За время нахождения в известняках все первичные минералы метеоритов, за исключением хромитов, в процессе диагенеза были почти полностью замещены карбонатами и, в меньшей степени, слоистыми силикатами, сульфатами и фосфатами. Химический состав хромитовых зерен, данные по изотопному составу кислорода, а также петрографические данные дали основание классифицировать ископаемые метеориты как L-хондриты и, т.о., отнести их к фрагментам разрушенного астероида.

Высокая распространённость ископаемых метеоритов и реликтовых хромитовых зёрен дали основание Schmitz et al. (2003) для предположения, что поток внеземного вещества на Землю в течение периода формирования отложений в ордовике (несколько миллионов лет) был, по крайней мере, на два порядка величины выше, чем в настоящее время. Нами выполнен анализ данных Heck и др. (2004, 2008) о содержании ⁴He, ^{20,21,22}Ne и радиационного возраста для хромитовых зёрен, выделенных из ископаемых метеоритов, найденных в отложениях среднего ордовика на юге Швеции. В результате этого анализа показано, что увеличение (на ~1-2 порядка величины) содержания благородных газов в хромитовых зёрнах и их радиационного возраста при уменьшении (на ~1 порядок величины) массы образцов может быть обусловлено увеличением доли зёрен малого размера и плохой их сохранности в образцах малой массы. Выявленные закономерности, а также факт находок практически всех ископаемых метеоритов на небольшой площади (~2700 м²) могут быть объяснены в предположении падения одного метеорита, выпавшего в виде метеоритного дождя, менее чем через 0.2 млн. лет после катастрофического разрушения родительского тела L-хондритов ~470 млн. лет назад. Время этого падения соответствует времени формирования в карьере Thorsberg самого древнего пласта с фрагментами метеорита. Фрагменты метеорита в более молодых пластах оказались, вероятнее всего, в результате последующего переотложения в условиях мелководного моря в процессе формирования осадочной толщи. В рамках этого предположения нет необходимости в привлечении гипотезы интенсивного потока метеоритов на Землю в течение ~1-2 млн. лет около 480 млн. лет назад для объяснения характера распределения ископаемых метеоритов в отложениях среднего ордовика в Швеции.

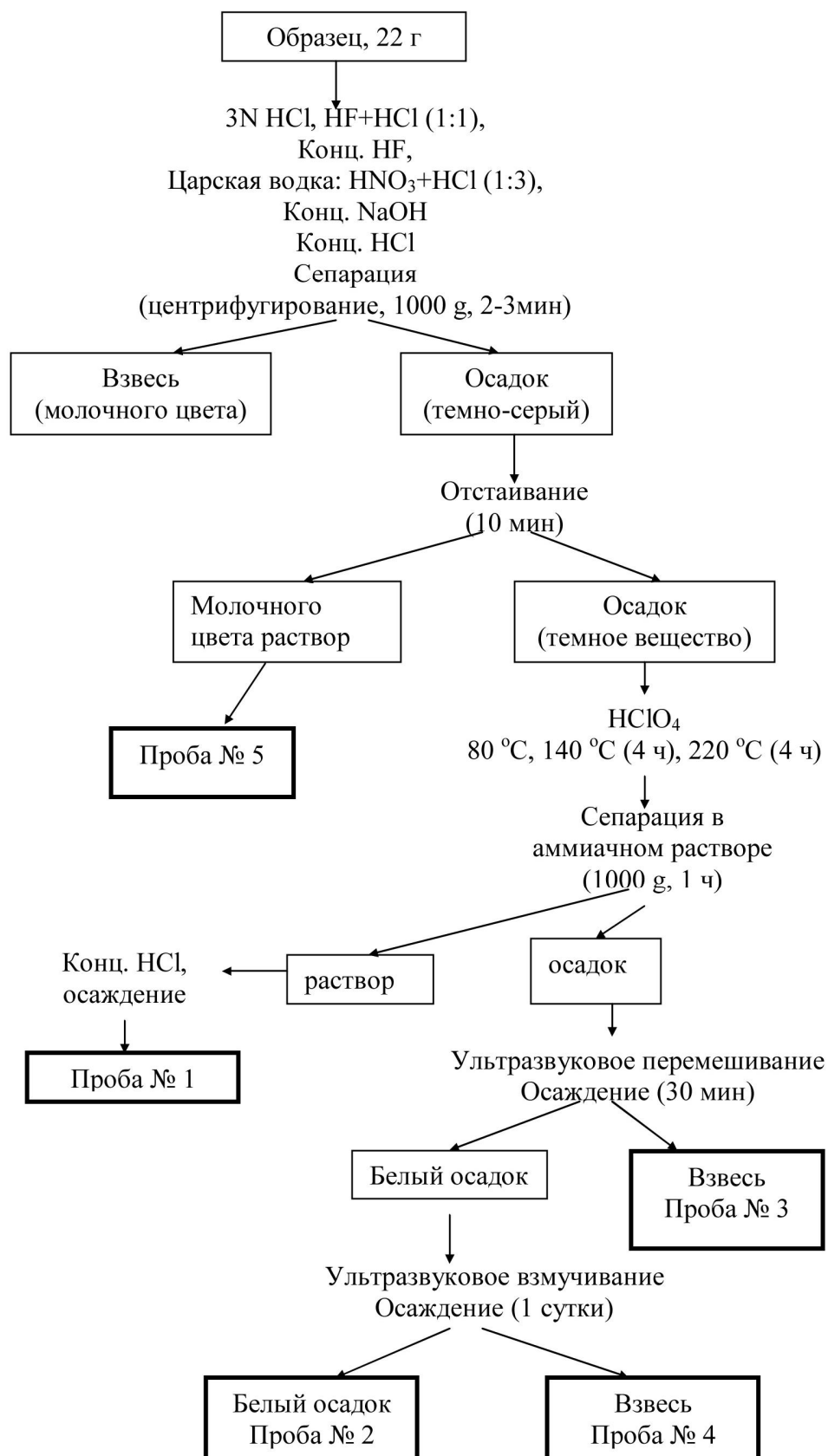


Рис. 1. Блок-схема выделения углеродсодержащих фракций из эклогитового ксенолита (образец UDR) кимберлитовой трубки «Удачная».

Примечания к Рис. 1:

1. Травление химическими реагентами до первой сепарации (1000 г, 2-3 мин) проводилось при ~80 °С.
2. Каждая сепарация проводилась после отмывания образца от очередного химреактива.
3. Проба № 3. Смесь (~1:1) белого и черного вещества, причем черное вещество более тяжелое и с высоким коэффициентом отражения.
4. Проба № 5. Белое вещество с редкими вкраплениями черного вещества.

При исследованиях по "Программе ..." подготовлены следующие материалы:

1. Алексеев В.А., Ивлиев А.И., Кузнецова О.В., Севастьянов В.С., Семёнова Л.Ф., Фисенко А.В. Гетерогенность изотопного состава углерода ультрадисперсного детонационного алмаза // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(27)'2009. (Alexeev V.A., Ivliev A.I., Kuznetsova O.V., Sevastyanov V.S., Semenova L.F., Fisenko A.V. Heterogeneity of isotope composition of carbon of ultradisperse detonation diamond).

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/planet-4.pdf

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/planet-4e.pdf

2. Алексеев В.А., Ивлиев А.И., Кузнецова О.В., Севастьянов В.С., Семёнова Л.Ф., Фисенко А.В. Гетерогенность изотопного состава углерода ультрадисперсного детонационного алмаза // Тезисы доклада ЕСЭМПГ-2009, с. 3-4.

3. Алексеев В.А., Ивлиев А.И., Кузнецова О.В., Севастьянов В.С., Семёнова Л.Ф., Фисенко А.В. Гетерогенность изотопного состава углерода ультрадисперсного детонационного алмаза // Доклад на Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ГЕОХИ РАН, Москва, 2009.

4. Алексеев В.А. Радиационная история ископаемых метеоритов Швеции // *Астрономический вестник*. 2009 (сдана в печать).

ОБОСОБЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АДЕНОЗИНТРИФОСФАТА В ПРЕБИОТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Научный руководитель: проф. Н.В. Бовин

Исполнители: О.А. Гуськова, П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов, А.А. Чинарев, С.В. Цыганкова,
Н.В. Бовин, А.А. Формановский, И.В. Михура

Институт биоорганической химии РАН им. академиков М.М.Шемякина и
Ю.А.Овчинникова

Молекулярно-динамическое моделирование олигоглициновых монослоев

Ранее, в ходе исследований олигоглициновых везикул в качестве возможных пребиотических контейнеров для концентрирования и обособления АТФ, были синтезированы ди-, три- и тетраантенные пептиды (рис. 1), которые способны к самосборке в сложные агрегаты как в растворе, так и на поверхности субстратов. Было показано, что в процессе самосборки олигоглицины формируют неканоническую структуру “полиглицин-II” (PGII), в которой пептидные спирали 3_1 ($\phi = -76.9^\circ$, $\psi = 145.3^\circ$) (рис. 2) образуют сеть водородных связей с шестью соседними цепями; при этом, в отличие от большинства описанных в литературе нековалентных полимеров, PGII формируется “двумерно”. Высокая плотность водородных связей обуславливает устойчивость агрегатов независимо от того, образуются ли они самопроизвольно в жидкой фазе, или на поверхности при участии последней. Нами также была описана сборка олигоглицинов на поверхности слюды и графита, наблюдавшаяся с помощью атомно-силовой микроскопии. Оказалось, что сборка на поверхности протекает значительно быстрее, чем в растворе, а ориентация пептидных молекул в образующихся слоях зависит от природы субстрата, то есть сборка промотируется поверхностью. Следует также отметить, что поверхность таких слоев характеризуется крайне высокой, близкой к атомарной, гладкостью. Проведя анализ высот слоев, мы предположили, что они могут быть образованы пептидными молекулами в конформации полиглицин-II, однако прямых доказательств этого получено не было. В данной работе описываются результаты молекулярно-динамического моделирования олигоглицинов на поверхности графита и слюды с целью исследовать локальные структурные свойства молекул в адсорбционных слоях.

Модель системы и метод расчета

Изучался диантенный олигоглицин (ДАОГ), $[\text{H-Gly}_4\text{-NH}(\text{CH}_2)_5]_2$, структурная формула которого приведена на рис. 1. Исследованные системы содержали 32 молекулы ДАОГ (водный раствор, растворитель моделировался как диэлектрический фон, $\epsilon_r = 80$). Структурные характеристики молекул, меж- и внутримолекулярные силы учитывали при использовании валентно-силового поля PCFF. Общая потенциальная энергия системы вычислялась по формуле:

$$V = V_b + V_\theta + V_\varphi + V_{vdW} + V_e + V_{Surf} . \quad (1)$$

Здесь V_b и V_θ - вклады от деформации валентных связей и углов, V_φ - слагаемое для учета торсионных углов, V_{vdw} - вклад от взаимодействий ковалентно несвязанных атомов, V_e - электростатический вклад. Дальнедействующая часть электростатических взаимодействий учитывалась при помощи метода обобщенного реактивного поля с радиусом сферы обрезки $r_{RF}=20 \text{ \AA}$. Поверхности графита и слюды моделировали с учетом их реального строения. Графит представлял собой неподвижный тетраслой (межплоскостное расстояние 3.35 \AA) общей площадью 1780 \AA^2 , в котором атомы углерода были зафиксированы в их равновесных позициях на расстоянии 1.42 \AA друг от друга. Таким образом, атомы удерживались вблизи равновесных положений, отвечающих исходной кристаллографической структуре; для этого применялся гармонический потенциал с силовой константой 4 кТ . Атомы в графите не имели заряда, поэтому все взаимодействия между адсорбированными молекулами и поверхностью графита рассматривались как ван-дер-ваальсовы. Слюду (мусковит (001) $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) моделировали также как неподвижный слой высотой 20 \AA . Площадь поверхности, доступной для адсорбата, составляла 1800 \AA^2 . В ячейке поверхности адсорбента размещали в основании параллелепипеда перпендикулярно оси Z . Исследуемые системы моделировали методом МД (NVT-ансамбль, термостат Нозе-Гувера, $T = 300\text{К}$, $\tau_T = 30\text{фс}$). Уравнения движения интегрировали при использовании алгоритма с двумя шагами интегрирования (r-RESPA). В этой методике все силы делятся на две группы – “быстрые” (деформации ковалентных связей, углов, торсионных углов, Ван-дер-Ваальсовы силы с малым радиусом обрезки $r_s=5 \text{ \AA}$, шаг интегрирования $\tau_s = 2\text{фс}$) и “медленные”. Вторая группа включала дальние электростатические и силы Леннарда-Джонса с большим радиусом обрезки $r_l=20 \text{ \AA}$ (шаг интегрирования $\tau_s = 0.2\text{фс}$). Анализ систем проводили по траекториям $3 - 4.5\text{нс}$. Элементы вторичной структуры пептидных блоков исследовались с помощью модулей STRIDE и DSSP. Были проанализированы карты Рамачандрана, карты распределения углов ориентации векторов связей, образующих водородную связь, элементы вторичной структуры, мгновенные фотографии систем и др.

Результаты и обсуждение

Расположение молекул по отношению к поверхности можно оценить исходя из анализа мгновенных фотографий систем. Моделирование показало, что олигопептидные цепи в слоях ориентированы нормально по отношению к поверхности адсорбента (аналогичный вывод был сделан в экспериментальных исследованиях ДАОГ). Следует также отметить, что гидрофобная поверхность графита становится гидрофильной, а поверхность слюды – наоборот, гидрофобной. Адсорбционные слои в обоих случаях стабильны на временах моделирования, а разница между ними заключается в ориентации молекул ДАОГ относительно адсорбента (на свободной поверхности слоя локализуются аминокрупы в случае графита и гидрофобные фрагменты в случае слюды). Кроме того, эти слои имеют разную высоту.

Молекулы ДАОГ образуют более плотные слои (толщина слоя - 15 \AA) при адсорбции на слюде из-за преимущественно электростатического взаимодействия аминокруп с отрицательно заряженной поверхностью (функция распределения имеет четкий пик при $Z \approx 5 \text{ \AA}$). При этом пептидные сегменты молекул ДАОГ изгибаются (рис. 3), делая невозможным образование структуры РГII в первом адсорбционном слое. Однако, следует отметить, что в реальности самосборка ДАОГ на поверхности слюды может происходить постадийно и приводить к образованию бислойных структур (см. рис. 2). Мы не учитывали этого при моделировании, и полученный результат не позволяет однозначно исключить возможности формирования структуры РГII в бислойных структурах.

При адсорбции на графите все сегменты ДАОГ оказываются вытянутыми и не имеют изломов (рис. 3). Функция распределения не имеет четко выраженных максимумов; толщина слоя в этом случае составляет 20Å, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Определение возможных элементов вторичной структуры основано на алгоритме, который одновременно определяет водородные связи и распределение торсионных углов; электростатическое взаимодействие и геометрические критерии (длины связей и величины углов) также принимаются во внимание. Для того, чтобы охарактеризовать степень возможной реорганизации пептидных сегментов, была рассчитана двумерная функция распределения плотности $\rho(\varphi, \psi)$, которая определяет вероятность обнаружения пар торсионных углов φ и ψ для различных пептидных остатков. Для такой ситуации становится возможным оценить эффективную свободную энергию:

$$\rho(\varphi, \psi) \propto \exp[-G(\varphi, \psi)/k_B T] / \iint \exp[-G(\varphi, \psi)/k_B T] d\varphi d\psi, \quad (2)$$

где $G(\varphi, \psi)$ - потенциал средней силы.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что пептидные фрагменты характеризуются набором конформаций, локализованных в основном в области нерегулярных мотивов вторичной структуры – β -изгибов (γ и γ' на рис. 8), (доля 0,389) (наборы углов $\varphi = -60$; $\psi = 60$ и $\varphi = 60$; $\psi = -60$). Анализ показал, что глицин, занимающий очень малое пространство из-за отсутствия заместителя у C^α -атома углерода, позволяет сближаться различным полипептидным цепочкам или частям одной цепи на малые расстояния, при которых возможно образование внутримолекулярных водородных связей. Глицин в последнем случае является вершиной β -тяжей (их доля очень мала и составляет 0,08). Это наблюдение согласуется с теоретическими исследованиями трипептидов.

Помимо указанных, особого внимания заслуживает область на карте, в которую попадает пара $\varphi = -76,9$; $\psi = 145,3$ – конформация PGII. Это означает, что пептидные цепи ДАОГ при адсорбции на графите образуют структуры, где цепи организованы в двумерные кристаллы со структурой PGII.

Остальная часть пептидных цепей характеризуется клубковыми конформациями, то есть конформациями, характеризующимися набором торсионных углов, отличным от известных канонических структур. Как показывают мгновенные фотографии систем, клубковые конформации могут реализоваться за счет “краевых” эффектов – концевых аминокислотных остатков или остатков, соединенных с углеводородным мостиком.

Таким образом, проведенные эксперименты по молекулярному моделированию подтверждают возможность формирования структуры PGII в монослоях ДАОГ в процессе самосборки на поверхности графита.

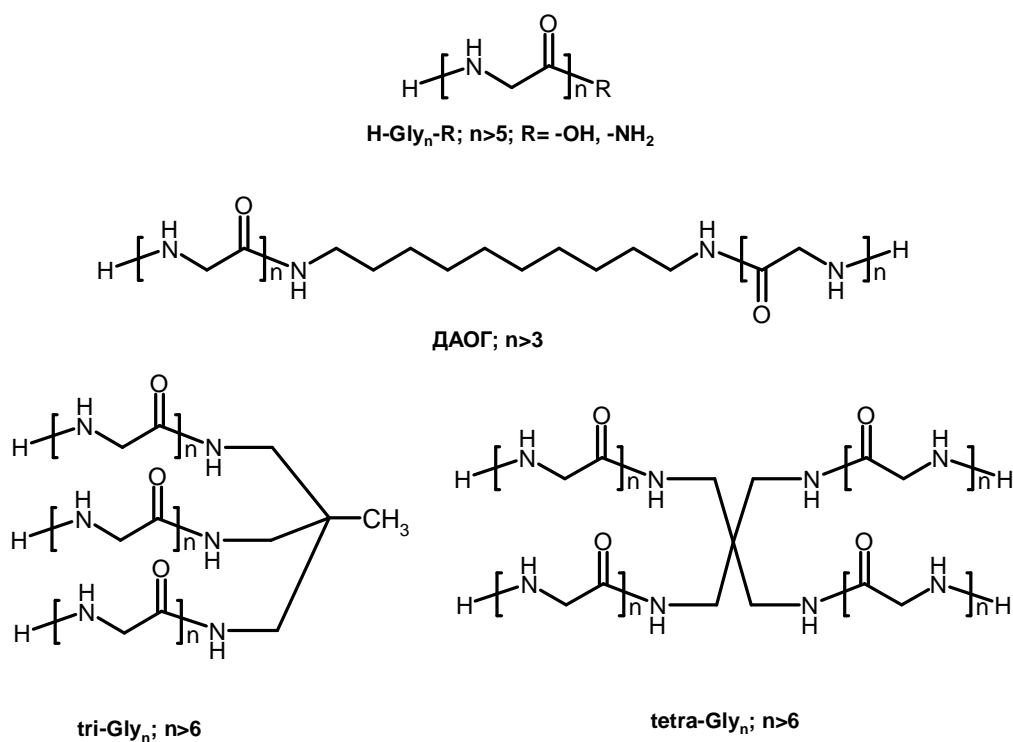


Рис. 1. Линейные и разветвленные олигоглицины, способные к самосборке в водных растворах и на поверхности.

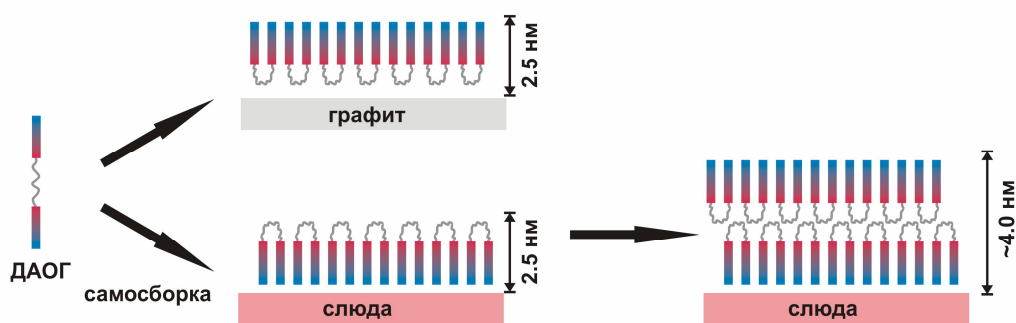


Рис. 2. Модели самосборки ДАОГ из водных растворов на поверхности, предложенные исходя из анализа данных атомно-силовой микроскопии. В составе образующихся монослоев, молекулы ДАОГ находятся в U-образной конформации (обе пептидные антенны направлены в одну сторону) и располагаются перпендикулярно к поверхности субстрата. В случае графита, молекулы ориентированы гидрофобной вставкой к поверхности, а их аминогруппы располагаются на внешней стороне монослоя. В случае слюды вначале образуется монослой, в котором молекулы ДАОГ направлены N-концами к отрицательно заряженной поверхности, а гидрофобной вставкой наружу. Практически одновременно, на гидрофобной поверхности образовавшегося слоя начинает формироваться вторичный монослой с противоположной ориентацией пептида.

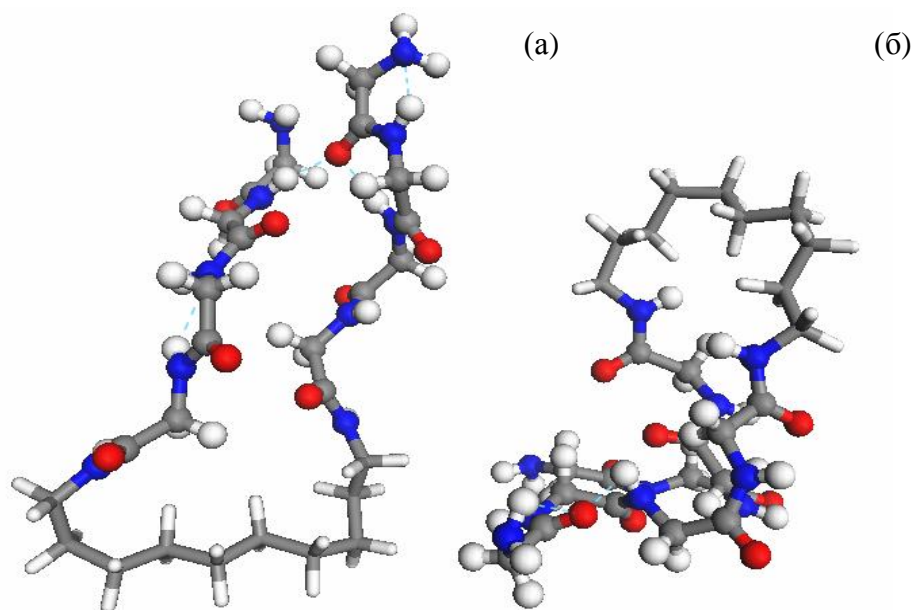


Рис. 3. Типичные конформации ДАОГ в адсорбционном слое на графите (а) и слюде (б).

Поиск условий абиогенного синтеза аденозина и аденозинмонофосфата

1. Исследование реакции аденина с глицериновым альдегидом в присутствии фосфат-ионов.

В первой серии экспериментов исследовалась реакция аденина с глицериновым альдегидом (коммерчески доступный димер рацемического DL-глицеринового альдегида) при постоянной концентрации аденина (10^{-6} М) и варьируемой концентрации глицеринового альдегида – от 10^{-6} до 10^{-4} М в присутствии различных форм фосфат-иона при незначительном варьировании концентрации ионов водорода (рН реакционной среды варьировали от 5,5 до 7,5, поскольку глицериновый альдегид неустойчив как в кислой, так и в щелочной среде).

Реакции проводили в запаянных кварцевых трубках диаметром 1 см и длиной 15 см, объем реакционного раствора составлял 5 мл.

Основная часть экспериментов была проведена в присутствии ортофосфат-ионов (комбинация растворов дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия, обеспечивающая необходимое значение рН).

В качестве источников других форм фосфата были использованы метафосфат натрия (NaPO_3), дигидропирофосфат натрия ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), и метаполифосфат натрия (основная форма - $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$).

Отдельная серия экспериментов была проведена в присутствии мелкокристаллической слюды (мусковит) – по 100 мг на каждую реакцию смесь. Чередование циклов высушивание – смачивание осуществлялось поворотом реакционных кварцевых трубок на 180° каждые 3 часа с последующим облучением осадка на верхней стороне внутренней поверхности трубки в течение 3 часов.

По результатам ВЭЖХ в градиенте вода-ацетонитрил (от 0 до 80%) в фосфатном буфере (25mM дигидрофосфат трет-бутиламмония – 50mM дигидрофосфат натрия) в

реакционных смесях содержание аденозина и/или аденозинмонофосфата находится ниже предела обнаружения ($5 \cdot 10^{-7}$ М).

2. Реакция 9-гидроксиметиладенина с формальдегидом в щелочной среде в присутствии ионов магния.

Для второй серии экспериментов в качестве исходного соединения был выбран 9-гидроксиметиладенин (в концентрациях 10^{-4} – 10^{-6} М) в водном растворе формальдегида ($\sim 10^{-3}$ М) в присутствии гидрофосфата натрия (10^{-3} М) и окиси магния (10^{-4} М) при рН 8,5 – 9,0. В трех экспериментах также была проведена комбинация циклов высушивание – смачивание (по 20 периодов облучения УФ-лампой).

По данным ВЭЖХ, и в этой серии экспериментов нами не зафиксировано образование аденозина или аденозинмонофосфата в концентрациях, превышающих достигнутый на сегодняшний день предел обнаружения.

Синтез метилированных аденинов как стандартов для масс-спектрометрического анализа

Вторая часть работы связана с синтезом аденинов, метилированных по различным атомам азота, как стандартов для масс-спектрометрической идентификации продуктов газозонового синтеза аденина.

Метилирование аденозина при тщательном контроле рН диметилсульфатом в водном растворе едкого натра позволяет получать как 1-метиладенозин (при рН 6), так и N⁶-метиладенозин (рН ~ 12):

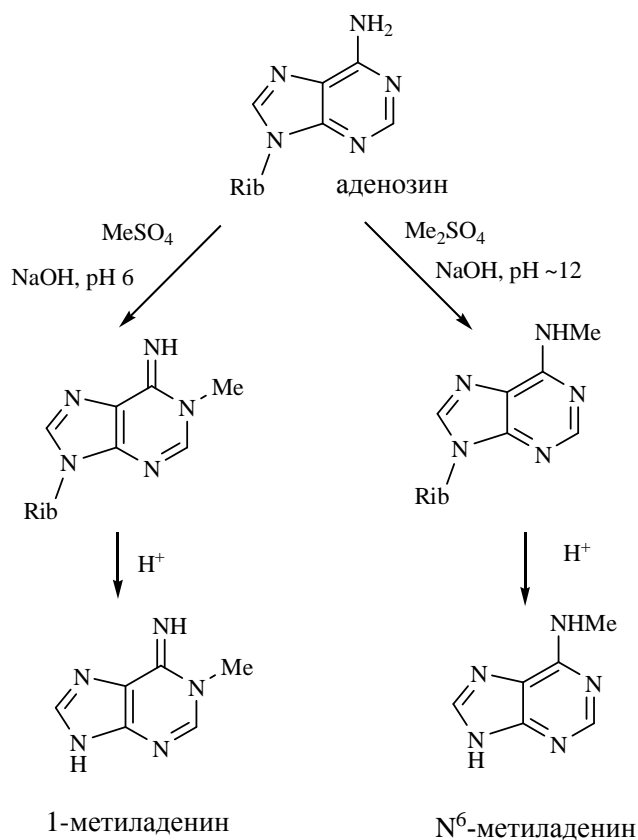


Схема 1.

Основные трудности в синтезе связаны как с поддержанием точного значения pH (в синтезе 1-метиладенозина), так и с отделением большого избытка метилсульфата натрия. Основную часть этой соли удается отделить многократным высаживанием метанолом из концентрированных водных растворов. Остаточное количество метилсульфата натрия было удалено ионным обменом на колонке Dowex-50x4 (200-400 меш) в H⁺ форме при элюировании смесью метанол-вода (2:1). Целевые метилированные аденозины были элюированы 1 М гидроксидом аммония в смеси метанол-вода (2:1).

В настоящее время ведется подбор условий апуринизации метилированных аденозинов, выделения и очистки 1-метиладенина и N⁶-метиладенина. В отличие от самого аденозина, который количественно отщепляет рибозу при выдерживании в 1 М соляной кислоте при комнатной температуре, метилированные аденозины существенно более устойчивы к кислотному гидролизу. Для полного отщепления сахара требуется продолжительное нагревание метилированных аденозинов в смеси метанол – конц. соляная кислота, однако необходим тщательный подбор условий. В самое ближайшее время эта часть работы будет закончена.

Для синтеза метилированных аденинов, недоступных прямым метилированием аденозина (6-диметиламинопурин, 9-метил-6-аминометилпурин, 9-метиладенин) предложена общая схема, в которой ключевым исходным соединением для всех продуктов является 4,6-дихлоро-5-нитропириимидин:

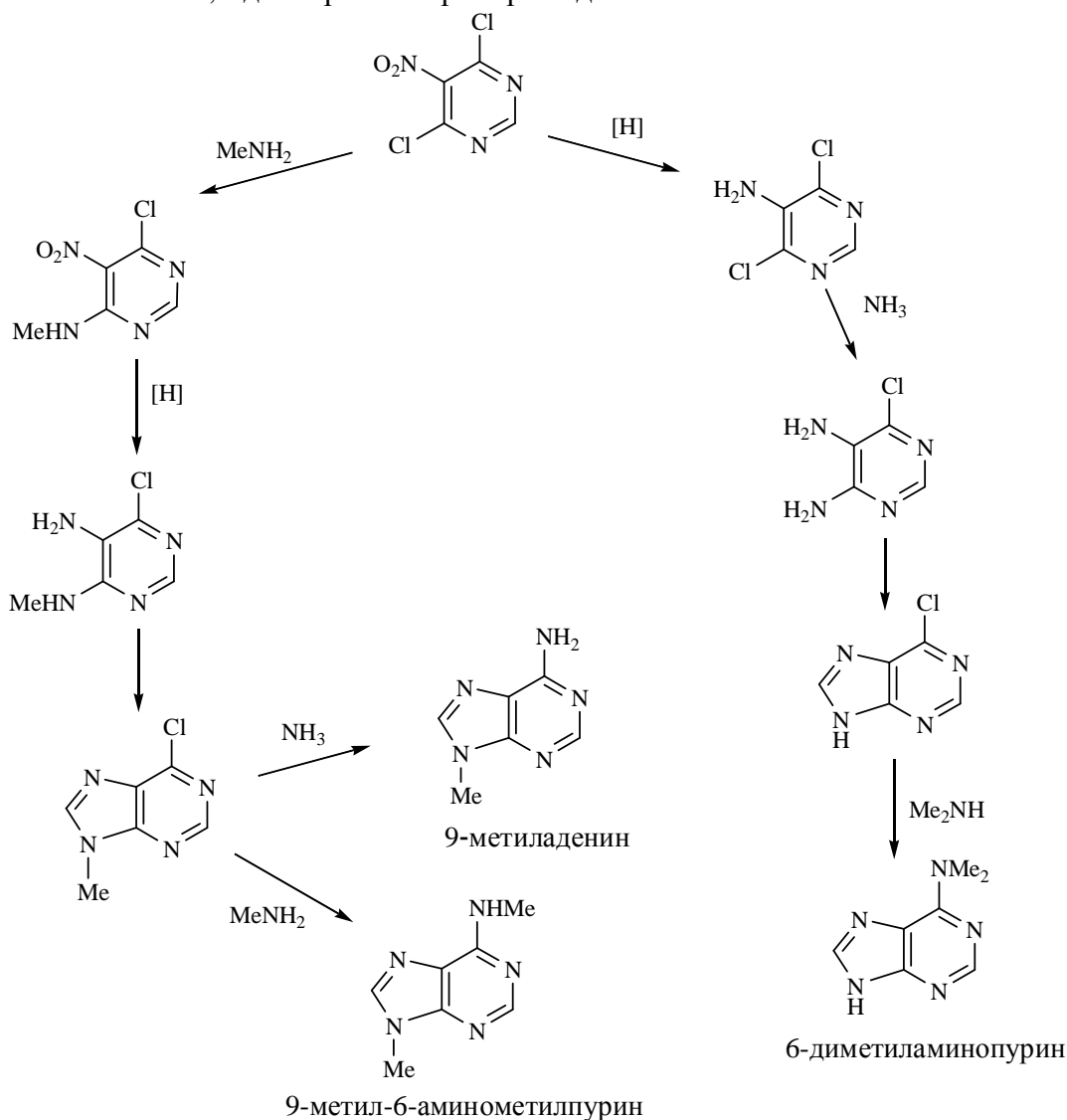


Схема 2.

К настоящему моменту отработаны все стадии синтеза 4,6-дихлоро-5-нитропиримидина, проведена его наработка в достаточном для дальнейшей работы количестве:

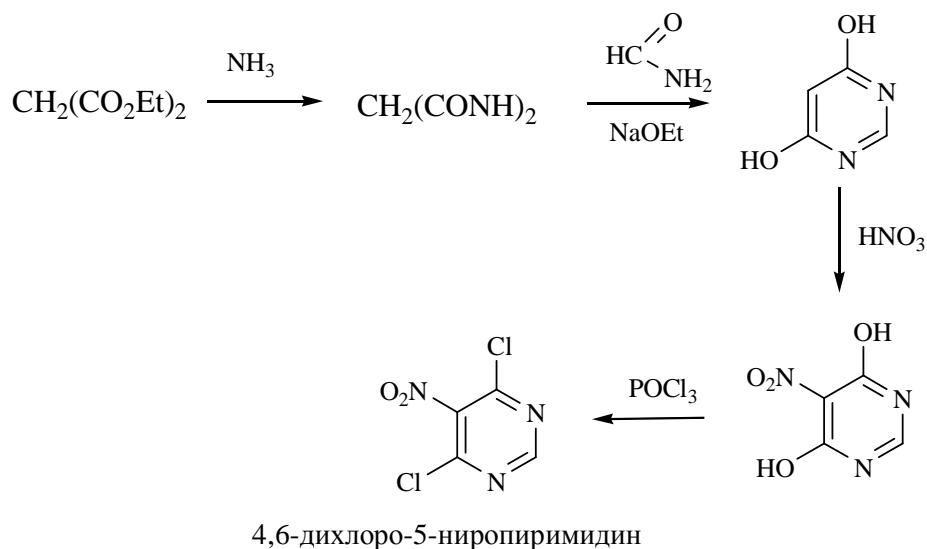


Схема 3.

Из диэтилмалоната и конц. аммиака получен с хорошим выходом диамид малоновой кислоты, последующая конденсация которого с формамидом в присутствии этилата натрия дает 4,6-дигидропиримидин с удовлетворительным выходом. Нитрование этого соединения приводит к 4,6-дигидрокси-5-нитропиримидину (выход 68%), последующая замена гидроксильных групп на атомы хлора действием POCl_3 дает целевой 4,6-дихлоро-5-нитропиримидин с выходом 80%.

В настоящее время ведется отработка условий дальнейшей модификации этого соединения в соответствии со Схемой 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА АТФ В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ОБСТАНОВКУ НА РАННЕЙ ЗЕМЛЕ

Научный руководитель: В.М. Лупатов

Исполнители: О.О. Найда, В.П. Стрижов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

По плану НИР на 2009 год были продолжены работы по исследованию реакций жидкофазного синтеза аденозинтрифосфата (АТФ) в разных условиях на созданной ранее, но модернизированной установке.

На рис. 1 представлена принципиальная схема установки, которая была дополнена системой, позволяющей проводить синтез в анаэробных условиях.

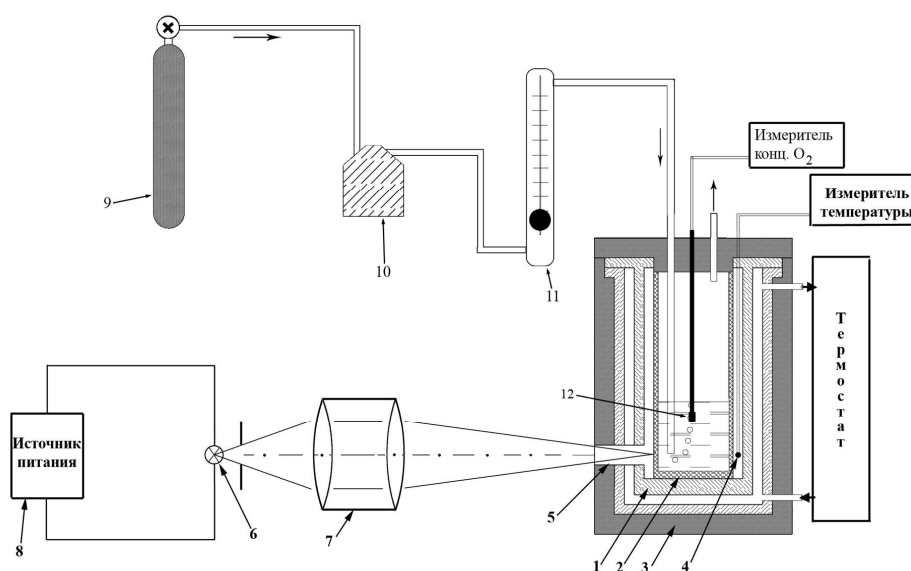


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

Термостатированный блок выполнен в виде цилиндра- 1 с двойными стенками из алюминия, во внутренней части которого помещается кварцевая прямоугольная оптическая кювета- 2. Для снижения тепловых потерь и выравнивания поля температур по высоте кюветы, металлический цилиндр помещен в теплоизолирующую оболочку- 3 из пенопласта. Температура во внутренней части блока задавалась от внешнего термостата U-1 с точностью $0,1^{\circ}\text{C}$. Термопара 4, введенная в кюветное отделение позволяет учесть изменение температуры в кювете за счет поглощения света при облучении раствора и при выделении тепла за счет возможной экзотермической реакции в исследуемых растворах. Кварцевое окно- 5 в блоке позволяет облучать раствор в кювете ультрафиолетовым светом от источника. Оптическая схема установки состоит из источника света- 6 и конденсора- 7. В качестве источника ультрафиолетового света использовалась ртутная

кварцевая лампа ДРШ-250. Блок питания лампы- 8 обеспечивает зажигание лампы, задание режима горения дуги, контроль напряжения и тока. Для контроля светового потока использовался УФ-радиометр ТКА-01/3. Для достижения анаэробных условий в исследуемых растворах была собрана система продувки оптической кюветы включающая в себя баллон инертного газа (азота)- 9, стабилизатор расхода газа -10 и ротаметр-11 для контроля объемной скорости газа.

Методика эксперимента

Задача исследования состояла в том, чтобы провести синтез АМФ и АТФ из рибозо-5- монофосфата и аденина при повышенных температурах или УФ - облучении водносолевых растворах моделирующих естественные условия абиогенного синтеза в природе. При этом в присутствии гидрофосфата натрия или буферной фосфатной системы конечным продуктом синтеза должен быть АТФ, концентрация которого может быть измерена по выходу фосфоресценции люциферин-люциферазной реакции.

В качестве исходных реагентов использовались растворы аденина 10^{-3} М/л, рибозо-5- монофосфат 10^{-3} М/л и гидрофосфат натрия 2×10^{-3} М/л. Исходные реагенты объемом 0,5 мл каждый заливались в оптическую кювету размером 10x10 мм и высотой 45 мм.

После установке кюветы, при заданной температуре в термостатированном блоке и продувки раствора инертным газом, задавалось время облучения исходной смеси. После завершения экспозиции кювета быстро переносилась в блок счета фотонов "Биотокс-7" и в нее добавлялось 0,02 мл раствора смеси люциферин-люциферазы объемом 0,02 мл и снималась кинетика фосфоресценции продуктов реакции. На рис. 2 показана типичная кинетика затухания фосфоресценции продуктов фотохимической реакции регистрируемая после 2 часов облучения ультрафиолетовым светом при температуре $+70^{\circ}\text{C}$.

График выхода фосфоресценции люциферазы от концентрации АТФ построенный по стандартным образцам растворов АТФ представлен на рис.3.

Известна высокая специфичность люциферазной реакции для идентификации АТФ в различных средах и биологических объектах. Однако измерение фосфоресценции исходных растворов отдельных реагентов, как при освещении, так и без него, показали значительную зависимость уровня выхода начальной фосфоресценции в отсутствие АТФ, связанную с качеством используемой воды. Поэтому во всех опытах использовалась вода с сопротивлением 18 Мом получаемая при очистке на ионообменных смолах или вода полученной при двойной перегонке в кварцевой установке с перманганатом калия. На рис 2 представлена типичная кинетика затухания фосфоресценции получаемая после облучения раствора в течение 2-х часов.

Как видно из графика начальный уровень фосфоресценции составляет 3600 импульсов в секунду, конечный (фоновый) уровень около 2400 импульсов. Разность составляет 1200 импульсов, которая формально может быть отнесена к флуоресценции за счет присутствия АТФ на уровне 1×10^{-9} М/л. Однако значительные вариации начального уровня фосфоресценции в различных опытах не позволяет сделать столь однозначного вывода.

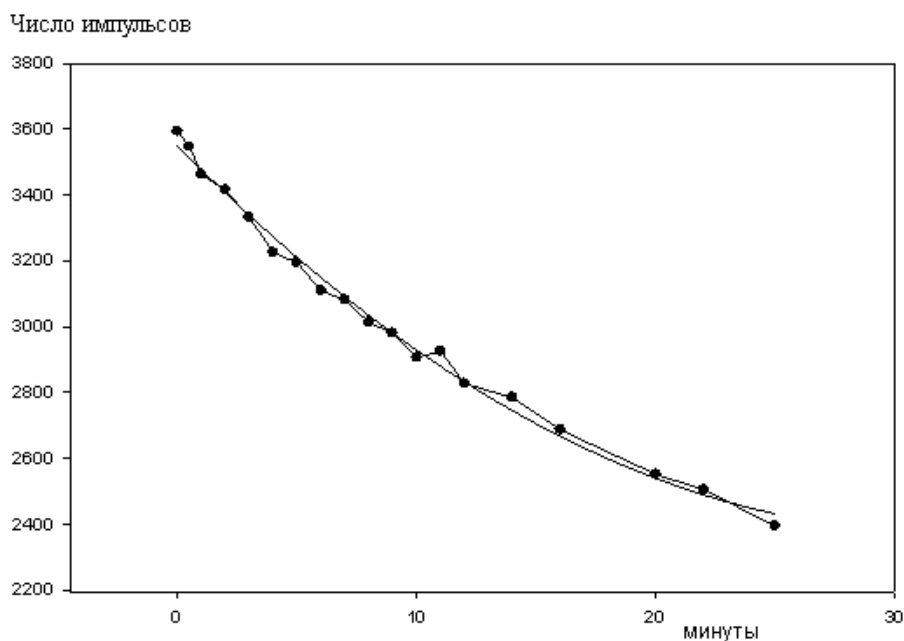


Рис. 2. Кинетика фосфоресценции продуктов фотохимической реакции. Время облучения образца-2 часа при $T=70^{\circ}\text{C}$

● Экспериментально измеренные точки
 — Аппроксимация полиномом 2-го порядка

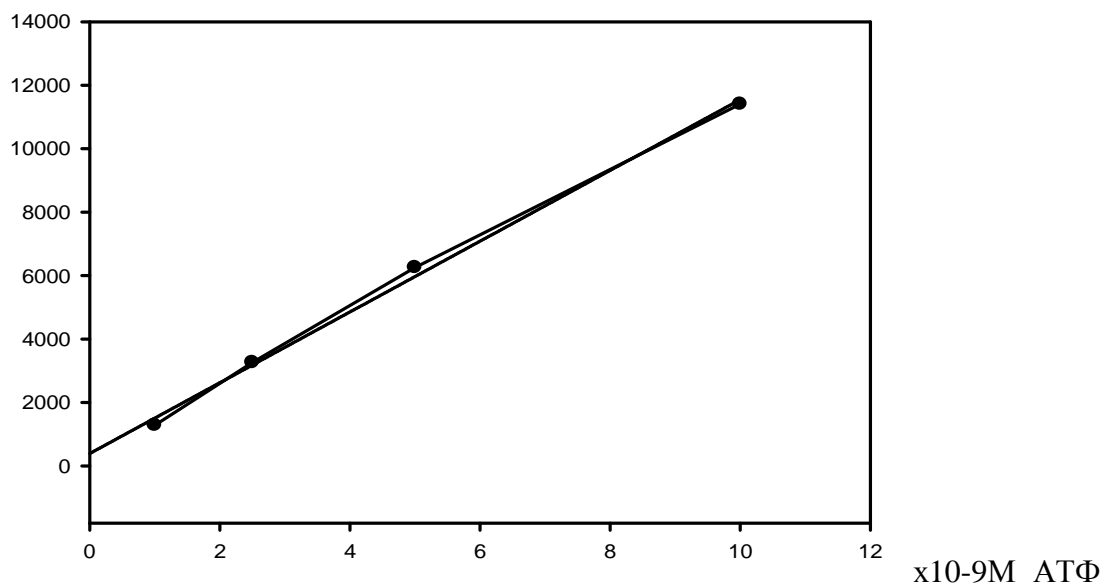


Рис. 3. График зависимости выхода начальной фосфоресценции люциферин-люциферозного комплекса от концентрации АТФ.

Кинетики затухания фосфоресценции продуктов реакции без нагрева, только при действии облучения, показывают еще более низкий начальный выход фосфоресценции 600 -850 имп/сек. Увеличение уровня начальной фосфоресценции (1200-2200 имп/сек) наблюдается при добавлении люциферин-люциферозного комплекса к раствору рибозо-5-

фосфат с гидрофосфатом натрия без аденина. При этом смесь не нагревалась и не облучалась, что указывает на возможное влияние посторонних факторов влияющих на повышение фоновых значений уровня начальной фосфоресценции.

Введение в исходные смеси ионов магния и кальция (10^{-4} - 10^{-3} М/л) не приводит к повышению уровня флуоресценции, которое указывало бы на появление АТФ в значительных для ее идентификации количествах. Изменение состава буферных смесей с разным значением рН незначительно увеличивало начальный уровень флуоресценции после облучении растворов при комнатной температуре, но кинетика затухания фосфоресценции оставалось прежней. Создание анаэробных условий при облучении растворов приводило к снижению фоновой фосфоресценции на 10-15% , но существенно не изменяло начального уровня флуоресценции после облучения растворов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в данных условиях, мы не наблюдаем однозначного образования аденозинтрифосфата и, по видимому, необходимо искать другие условия и пути абиогенного синтеза АТФ на ранних этапах добиологической эволюции жизни на Земле.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КОСМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ И МИНЕРАЛОВ НА АБИОГЕННЫЙ СИНТЕЗ И УСТОЙЧИВОСТЬ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Научный руководитель: д.б.н. Е.А. Кузичева

Исполнители: Н.Б. Гонтарева, Е.А. Кузичева, М.Б. Симаков*

Институт цитологии РАН

Изучение происхождения и химической природы органических и неорганических компонентов, энергетических источников и микроокружения, существовавших на первичной Земле, позволит составить полное представление о контексте возникновения жизни. Имея предположительный первичный источник органики и учитывая альтернативные пути формирования белков, можно говорить об их дальнейшей эволюции. В данном аспекте большую роль играют лабораторные модельные эксперименты, позволяющие изучать протекание органических процессов на разных эволюционных этапах. Процесс полимеризации простейших молекул приводит к следующей эволюционной стадии - появлению протоклетки, способной к саморепликации и эволюционированию на ранней Земле, что привело к формированию общего предшественника всех живых организмов.

Необходимо учитывать и то, что жизнь могла появиться вне Земли и впоследствии была привнесена на развивающуюся планету извне. При этом нужно знать, при каких условиях появилась внеземная жизнь и как она была доставлена на Землю. Подтверждением протекающих в космическом пространстве реакций могут служить результаты анализов углистых хондритов, в которых были обнаружены аминокислоты, азотистые основания, алифатические и ароматические углеводороды и другие вещества (Cronin and Pizzarello, 1997; Cooper et al., 1992; Галимов, 2001). Важным источником органических соединений, доставленных на примитивную Землю, могли быть остатки комет. Согласно (Delsemme, 1992; Greenberg, 1993), пылевые частицы кометы Галлея содержат до 14% органического углерода в массовом отношении. К этому следует добавить, что в межзвёздной среде установлено присутствие HCN и его производных, необходимых для синтеза аминокислот и азотистых оснований. Обнаружено присутствие органических кислот, сложных эфиров, нитрилов и их аминокислотных производных.

Источником энергии для запуска процессов синтеза органических молекул может послужить электромагнитное излучение космического пространства, в частности, коротковолновое ультрафиолетовое излучение, являющееся наиболее эффективным из всего волнового спектра.

Учитывая вышеизложенные факты, весьма важным представляется экспериментальная проверка гипотезы о возможности твердофазного синтеза органики из молекул, встречающихся в космосе, и дальнейшего переноса вещества в пределах солнечной системы. В частности, изучение возможного абиогенного синтеза данных биологически значимых соединений (БЗС) возможно в условиях открытого космоса, аналогичным существовавшим на поверхности малых тел Солнечной системы в период пребиотической эволюции. От 2 до 3 процентов массы нашей галактики приходится на пылевые частички микронного размера. Радиоастрономические наблюдения в сочетании с исследованием пыли, найденной в метеоритах, показали, что она может состоять из соединений углерода, карбида кремния, силикатов, карбонатов и некоторых других

веществ. При этом вокруг частицы может располагаться оболочка из льда с примесями органических компонентов или оболочка из замерзших газов CH_4 , NH_3 , H_2O и ряда других газов (Draine, 2003). В составе минералов космической пыли преобладают пироксен и оливин. Ромбические и клинопироксены также входят в состав каменных метеоритов. Клинопироксены – редкие минералы; некоторые из них найдены только в метеоритах. Оливин — магнезиально-железистый силикат с формулой $(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$. Содержание Fe и Mg варьирует между двумя конечными членами: форстеритом $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ и фаялитом — $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$.

Целью данной работы является изучение роли аналогов космической пыли (пироксена и оливина) и вклада коротковолнового ультрафиолетового излучения (145 нм) в осуществление реакций абиогенного синтеза пептидов в безводных условиях. Экспериментальные образцы, содержащие микромолярные количества цитидинового нуклеозида и минеральные включения, входящие в состав примесей частиц космической пыли, могут послужить моделью поверхности малых тел Солнечной системы.

Материалы и методы

Аналоги космической пыли оливин и пироксен для данного исследования были получены из Института геохимии им. Вернадского. Пироксен (Бавария, проба № 8094) представлял собой разновидность ромбического пироксена с формулой $(\text{MgFe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, а оливин – $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$. Пироксен, оливин и SiO_2 для исследования просеивались с помощью специальных сит для достижения однородности частиц и их максимального размера 0.2 мм.

В работе использовали нуклеозид цитидин и его производные фирмы “Serva” (ФРГ), а так же неорганический фосфат NaH_2PO_4 . Исходные навески составляли 486,44 мкг для цитозина и 312,00 мкг для фосфата. Количество минерала в пробах составляло 3 мг. Данное соотношение подбиралось из расчёта полного поглощения УФ-излучения экспериментальным образцом. Высушивание плёнок производилось на воздухе. После экспозиции сухие образцы растворяли в воде и анализировали с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) и масс-спектрометрического анализа.

Качественный и количественный анализ продуктов абиогенного синтеза проводился при помощи метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Идентификация осуществлялась на основании совпадения времён удерживания пиков на хроматограммах анализируемого и стандартного растворов с точностью не менее 98%. Выходы синтезированных продуктов рассчитывались в процентах по отношению к исходному количеству цитозина. Реактивы: ацетонитрил и спирт метиловый для ВЭЖХ, калий фосфорнокислый монозамещённый extra pure (Merck, Germany) тетраэтиламмоний гидросульфат и вода квалификации “для ВЭЖХ”.

Применяли хроматографическую систему Alliance (Waters, USA), снабжённую спектрофотометрическим детектором, термостатом, компьютером и автосамплером. Колонка: Symmetry-C18, размером 3.9*150 мм (Waters, USA). Определение соединений цитидинового ряда: смесь водного раствора, содержащего 0.01 М тетра-н-бутиламмония гидросульфата и 0.012 М натрия дигидрофосфата (pH 3.4) с ацетонитрилом в объёмном соотношении 97.5:2.5. Условия проведения анализа: скорость потока подвижной фазы – 0.7 мл/мин, температура анализа - 25⁰С; длина волны детектирования - 254 нм, объём анализируемой пробы - 25 мкл, режим элюирования - изократическое элюирование.

Подтверждение качественного состава продуктов абиогенного синтеза нуклеотидов проводилось при помощи масс-спектрометра Bruker Esquire LC фирмы «Bruker Daltonik GmbH», Германия. Данный прибор используется для определения веществ, характеризующихся отношением молекулярной массы к заряду m/z в пределах от 50 до 2200. Прибор снабжён автоматическим MS сканером с датазависимым ионным датчиком

SmartSelect™ и ортогональным ионизирующим источником электровпрыска. Для наиболее полной и точной идентификации анализируемых веществ данная система имеет встроенную хроматографическую систему HPLC и автоматический ввод проб. Данные анализируются с помощью программы esquireControl™ SmartSuite, используемой для построения хроматографических пиков. Автоматическое интерактивное интерпретирование данных производится с помощью DataAnalysis™, что позволяет детектировать и идентифицировать анализируемые вещества в точном соответствии с их массовым числом m/z.

При определении использовался метод многополярной ионной ловушки-сепаратора с азотным впрыском. В качестве растворителя использовался 50% водный раствор изопропанола с добавлением небольшого количества NH₄. Объем наносимой пробы составлял 240 µl/h. Перед началом анализа пробы очищались от механических примесей дважды: путём механической фильтрации и ультрацентрифугированием. Идентификация веществ проводилась в соответствии с их массовым числом m/z. Регистрировали моноизотопные значения m/z. Точность в определении молекулярных масс составляла 0.1%. Полученные профили сопоставлялись с хроматограммами для подтверждения качественного состава реакционной смеси.

Результаты и обсуждение

Результаты экспонирования сухих плёнок нуклеозид+фосфат представлены в таблице 1. В результате облучения данной смеси были выявлены следующие продукты: от 5'ЦМФ (цитидинмонофосфат) (4.31%), до 2'ЦМФ (0.76 %). В таблице 1 представлены максимальные выходы, полученные после пятичасового облучения смеси, соответствующая доза облучения составляла $21.25 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. Дальнейшее увеличение дозы приводило к преобладанию процесса распада над процессами синтеза.

Таблица 1. Количественный выход синтеза нуклеотидов *(в % от исходного количества Phe) полученных после облучения сухих плёнок нуклеозид + фосфат в присутствии оливина, пироксена, диоксида кремния и в отсутствие минеральной подложки (контроль).

Анализируемые продукты	УФ 145 nm, $21.25 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ (5-ти часовое облучение)			
	Отсутствие подложки	В присутствии SiO ₂	В присутствии оливина	В присутствии пироксена
5'ЦМФ	2.940	1.930	3.190	4.310
2'ЦМФ	0.760	0.093	0.086	0.420
2'3'ЦМФ	0.962	5.770	следы	следы
5'ЦДФ	следы	0.780	следы	следы
3'ЦМФ	следы	0.043	0.110	следы
Общий выход*	4.662	8.616	3.386	4.730

В результате облучения вакуумным ультрафиолетом (145 нм) реакционной смеси, содержащей нуклеозид цитозин и неорганический фосфат, были идентифицированы следующие основные продукты: 5'ЦМФ, 2'ЦМФ, 2'3'ЦМФ, 5'ЦДФ и 3'ЦМФ. Общий выход всех синтезированных веществ составлял максимум 8.616% при добавлении в смесь диоксида кремния. 5'ЦМФ являлся преобладающим продуктом во всех случаях, что следовало из хроматограммы, где пик, соответствующий данному нуклеотиду, преобладает среди пиков, соответствующих остальным производным. Количество

синтезированного в процессе облучения 5'ЦМФ в зависимости от времени представлено на рисунке 1. Было показано, что присутствие минеральной подложки увеличивает выход синтезированных продуктов. Общий выход веществ, синтезированных в присутствии оливина, составлял 3.386 %, в то время как присутствие минеральной подложки оксида кремния увеличивало это значение до 8.616 % по сравнению с контролем (отсутствие подложки). При сравнительно небольших общих выходах синтезированных веществ, относительное значение результатов после проведения синтеза в присутствии минералов выглядит более показательным. А именно, наличие минеральной подложки в составе облучаемого образца увеличивает общий выход веществ в процентном отношении в 1.84 раза. Из рисунков видно, что кривые «выход-доза» выходят на плато после достижения максимального значения. Это говорит о том, что помимо синтеза ВУФ вызывает также и распад вновь образовавшихся продуктов, при этом реакции синтеза и распада идут в конкурентных условиях. На экспериментальных графиках не представлены данные по синтезу нуклеотидов в присутствии оливина и пироксена. Это объясняется незначительной разницей в выходе в данных экспериментальных условиях по сравнению с контролем. Наличие SiO_2 максимально увеличивало количество синтезированных производных в реакционной смеси и способствовало более медленному распаду исходных нуклеозидов. Присутствие диоксида кремния оказывало более выраженное каталитическое действие на реакционную смесь по сравнению с пироксеном и оливином. Этот факт можно объяснить сходным составом всех трёх минералов. Диоксид кремния в данном случае имеет определяющее значение для начала химических процессов, а наличие дополнительных составляющих в пироксене и оливине эти процессы замедляет.

Представленные данные подтверждают наши предыдущие эксперименты, проведённые с целью выявления защитной роли лунного грунта в процессе твёрдофазного синтеза полипептидов в сухих плёнках, содержащих смесь цитозин+фосфат на земной орбите и в наземных экспериментах

Распад исходных продуктов происходил параллельно с процессами синтеза. Максимальное значение количества сохранившегося нуклеозида составляло 66% после пяти часов облучения, а количество высвобожденного основания цитозина – 24%.

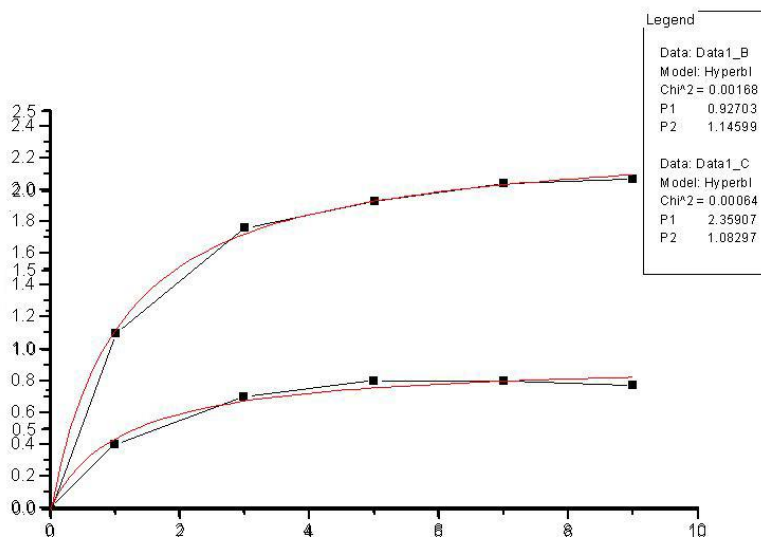


Рис. 1. Выход 5'АМФ после облучения сухих твёрдых плёнок нуклеозид+фосфат вакуумным ультрафиолетом в присутствии и в отсутствие аналогов космической пыли (в % от исходного цитозина). 1 – выход 5'АМФ в отсутствие подложек (контроль). 2 - выход 5'АМФ в присутствии SiO_2 .

В целом данные о каталитических свойствах аналогов космической пыли в научной литературе представлены неполно. Проявление каталитических свойств минералов в

гетерогенных фотохимических реакциях, адсорбция исходных молекул и продуктов синтеза на минеральной подложке и проявление защитных свойств минерала в ходе распада компонентов реакционной смеси (*Chyba, Sagan, 1992*). Ряд авторов объясняют сенсibiliзирующие свойства, например, глинистых минералов способностью поглощать и концентрировать на своей поверхности многие биологические соединения (*Paecht-Horowitz, 1988*). В случае алюмосиликатов было продемонстрирована возможность активного катализа с их стороны в процессе синтеза предбиологических соединений (*Brownlee et al., 2006, Lambert, 2008*).

Заключение

Результаты настоящей работы позволяют сделать вывод о том, что при воздействии вакуумного ультрафиолетового излучения на образцы, содержащие нуклеозиды и минеральные добавки, происходит усложнение структуры исходных соединений с образованием важных производных – нуклеотидов, являющихся следующим звеном в цепи построения нуклеиновых кислот. Полученные данные позволяют предположить, что абиогенный синтез достаточно сложных по химической структуре веществ может успешно протекать в условиях открытого космического пространства. Это предположение получило экспериментальное подтверждение во время экспонирования образцов на земной орбите в ходе полётных экспериментов на наружной поверхности спутника «Бион-11» и космической станции «Мир» (*Kuzicheva, Simakov, 1999; Kuzicheva, Gontareva, 2001*).

Использованные нами минералы пироксен, оливин и SiO₂ могут рассматриваться как приближённая модель поверхности малых тел Солнечной системы. К таким телам принадлежат и частицы космической пыли наряду с микрометеоритами, кометами и астероидами. Было показано, что процессы абиогенного синтеза могли протекать уже на начальных этапах формирования солнечной системы, а к моменту образования благоприятных условий на Земле способствовать переходу от стадии химической эволюции к стадии биологической.

Сравнивая все данные по синтезу пептидов (*Kuzicheva, Gontareva, 1999; Kuzicheva, Simakov, 1999*) в присутствии минеральных подложек и под действием различных источников энергии, можно прийти к общему выводу, что такие процессы вполне могли происходить на поверхности малых тел Солнечной системы. Пептиды, синтезированные подобным образом и защищённые минеральной подложкой от разрушительного действия космической радиации, могли быть доставлены на нашу планету во время пребиотического периода эволюции и внести свой вклад в появление более сложных молекулярных форм, а в дальнейшем и первых живых организмов (*Delsemme, 1998; Greenberg, 1993*).

Список литературы

1. Галимов Э. М. 2001. Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции// М.: URSS. 256 с.
2. Brownlee D., Tsou P., Aléon J., Conel M., Araki T., Bajt S., Baratta G. A., Bastien R., Bland Ph., Bleuét P., Borg J., Bradley J. P., Brearley A., Brenker F., Brennan S., Bridges J. C., Browning N.D., Brucato J. R., Bullock E., Burchell M. J., Busemann H., Butterworth A., Chaussidon M., Chevront A., Chi M., Cintala M. J., Clark B. C., Clemett S. J., Cody G., Colangeli L., Cooper G., Cordier P., Daghlian C., Dai Z., D'Hendecourt L., Djouadi Z., Dominguez G., Duxbury T., Dworkin J.P., Ebel D. S., Economou T. E., Fakra S., Fairey S., Fallon S., Ferrini G., Ferroir T., Fleckenstein H., Floss C., Flynn G., Franchi I. A., Fries M., Gainsforth Z., Gallien J.-P., Genge M., Gilles M. K., Gillet Ph., Gilmour J., Glavin D. P., Gounelle M., Grady M. M., Graham G. A., Grant P. G., Green S. F., Grossemey F., Grossman L., Grossman J. N., Guan Y., Hagiya K., Harvey R., Heck Ph., Herzog G. F., Hoppe P., Hörz F.,

Huth J., Hutcheon I. D., Ignatyev K., Ishii H., Ito M., Jacob D., Jacobsen Ch., Jacobsen S., Jones S., Joswiak D., Jurewicz A., Kearsley A. T., Keller L. P., Khodja H., Kilcoyne D., Kissel J., Krot A., Langenhorst F., Lanzirotti A., Le L., Leshin L. A., Leitner J., Lemelle L., Leroux H., Liu M., Luening K., Lyon I., MacPherson G., Marcus M. A., Marhas K., Marty B., Matrajt B., McKeegan K., Meibom A., Mennella V., Messenger K., Messenger S., Mikouchi T., Mostefaoui S., Nakamura T., Nakano T., Newville M., Nittler L. R., Ohnishi I., Ohsumi K., Okudaira K., Papanastassiou D. A., Palma R., Palumbo M. E., Pepin R. O., Perkins D., Perronnet M., Pianetta P., Rao W., Rietmeijer F., Robert F., Rost D., Rotundi A., Ryan R., Sandford S. A., Schwandt C. S., See T. H., Schlutter D., Sheffield-Parker J., Simionovici A., Simon S., Sitnitsky I., Snead Ch. J., Spencer M. K., Stadermann F. J., Steele A., Stephan T., Stroud R., Susini J., Sutton S. R., Suzuki Y., Taheri M., Taylor S., Teslich N., Tomeoka K., Tomioka N., Toppani A., Trigo-Rodríguez J. M., Troadec D., Tsuchiyama A., Tuzzolino A. J., Tylliszczak T., K. Velbel U. M., Vellenga J., Vicenzi E., Vincze L., Warren J., Weber I., Weisberg M., Westphal A. J., Wirick S., Wooden D., Wopenka B., Wozniakiewicz P., Wright I., Yabuta H., Yano H., Young E. D., Zare R. N., Zega T., Ziegler K., Zimmerman L., Zinner E., Zolensky M. Comet 81P/Wild 2 under a microscope// *Science*. 2006. V. 314. P. 1711-1716.

3. Chyba C. F., Sagan C. Endogenous production, exogenous delivery and impact-stock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life// *Nature*. 1992. V. 355. P. 125-132.

4. Cooper G. W., Onwo W. M., Cronin J. R. Alkyl Phosphonic Acids in Murchinson Meteorite// *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992. V. 56. P. 4109-4115.

5. Cronin, J. R., Pizzarello S. Enantiomeric Excesses in Meteoritic Amino Acids// *Science*. 1997. V. 275. P. 951-955.

6. Delsemme A. H. Cosmic origin of the biosphere// In: *The molecular origins of life: assembling pieces of the puzzle*. Cambridge University Press. 1998. P. 100-118.

7. Greenberg J. M. Physical and Chemical composition of Comets. From Interstellar Space to the Earth// In: *The Chemistry of Life Origin*. Kluwer. 1993. P. 195-207.

8. Kuzicheva E. A., Gontareva N. B. The Possibility of Nucleotide Abiogenic Synthesis in Conditions of «Cosmos-2044» Satellite Space Flight// *Adv. In Space Res.* 1999. V. 23. P. 393-396.

9. Kuzicheva E. A., Simakov M. B. Abiogenic Synthesis of Nucleotides in Conditions of Space Flight of Biosputnik «Bion-11»// *Adv. Space Res.*, 1999. V. 23. P. 387-391.

10. Kuzicheva E. A., Gontareva N. B. Study of the peptide prebiotic synthesis in context of exobiological investigations on earth orbit// *Adv. In Space Res.* 2001. V. 23. P. 393-396.

11. Paecht-Horowitz M., Eirich F. R. The polymerization of amino acid adenylates on sodium montmorillonite with pre-absorbed polypeptides// *Orig. Life Evol. Biosphere*. 1988. V. 18. P. 359-387.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЗАРОЖДЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ ПРОТОМЕТАБОЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ГЛУБОКОВОДНЫХ ГИДРОТЕРМАХ

Научный руководитель: д.б.н. С.А. Маракушев

Исполнители: О.В. Белоногова, Л.В. Туманова

Институт проблем химической физики РАН

1. Методический подход

Физико-химический анализ парагенезисов широко используется в геохимических исследованиях применительно к минеральным системам. Он основывается на обобщениях термодинамических и физических свойств минералов с целью выявления условий образования их парагенезисов, наблюдаемых в горных породах и рудах. При этом используется метод термодинамических потенциалов, позволяющий подойти к разработке системы геохимических минеральных фаций (областей термодинамической устойчивости). Примененный в настоящей работе парагенетический анализ разработан для метаболических путей системы С-Н-О, закладывающей основу развития и более сложных биохимических систем. Центральным здесь является понятие о «самостоятельно существующих фазах являющихся носителями индивидуальных свойств и вещественным проявлением идеального комплекса атомов или соответствующих частей, которые мы принимаем в соединении», а фазовые равновесия в системе обуславливаются равенством химического потенциала любого компонента во всех фазах и описываются диаграммами состояния, определяющими число, состав и соотношение между массами равновесных фаз. В основу настоящего исследования положено правило фаз Гиббса, согласно которому число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно количеству независимых компонентов системы плюс два за вычетом числа фаз. В этом случае число независимых компонентов – это наименьшее число тех химических составных частей, комбинацией которых могут быть получены составы всех возможных фаз системы. Правило фаз не ограничивается рассмотрением экстенсивных параметров системы и поэтому в полном виде применимо к открытым системам, для которых независимым параметром является химический потенциал. Вывод общего числа независимых параметров системы (интенсивных и экстенсивных) и использование его совместно с правилом фаз Гиббса и являются путем к изучению и формулировке свойств термодинамических систем. В работе на основании значений свободной парциальной энергии образования органических веществ ($\Delta G_{f,T}^{\circ}$) рассчитывается состояние системы в зависимости от внешних условий, что графически иллюстрируется диаграммами состояний, которые отражают области термодинамической устойчивости (фации) органических соединений и их ассоциаций (парагенезисов).

Исследование веществ системы С-Н-О в водных растворах имеет важное значение в разнообразных химических, биохимических и геохимических процессах. Особенно важным является направление термодинамики гидротермальных процессов, в частности термодинамическое поведение водных растворов веществ систем С-Н-О и С-Н-О-Н при высоких и низких температурах и давлениях. При расчете фазовых диаграмм использовались константы, полученные с использованием электростатических моделей,

согласно которым при повышенных температурах существенную роль играет сольватная составляющая химического потенциала вещества, которая отражает вклад электростатического взаимодействия между веществом и растворителем (H₂O). Стандартному состоянию чистых фаз растворителя соответствует активность, равная 1. Для растворенного вещества за стандартное состояние принято состояние гипотетического бесконечно разбавленного раствора единичной моляльности при любых температуре и давлении. Изменения стандартной свободной энергии Гиббса водных растворов химических веществ при повышенных температурах и давлениях рассматриваются в выражениях кажущейся стандартной парциальной моляльной свободной энергии образования:

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta G_f^0 - S_{T_r,P_r}^0 (T - T_r) + \int_{T_r}^T C_p^0 dT - T \int_{T_r}^T C_p^0 \frac{dT}{T^2} + \int_{P_r}^P V^0 dP,$$

где ΔG_f^0 стандартная парциальная моляльная энергия образования из элементов при стандартной температуре (T_r) и давлении (P_r) 298,15 К и 1 бар, S^0 , C_p^0 и V^0 относятся к стандартной моляльной энтропии, теплоемкости и объему, соответственно.

подавляющее большинство конденсированных фаз органических веществ находятся в метастабильном состоянии, т.е. они не соответствуют минимуму свободной энергии Гиббса для данного состава элементов и, таким образом, являются «кинетическими» или «метастабильными» фазами. В настоящей работе построение диаграмм основано на постулированном существовании кинетического барьера, предотвращающего достижения общего термодинамического равновесия в гидротермальных системах. Органические кислоты условно рассматриваются в протонированной форме, которая доминирует в гидротермальном растворе при pH ниже значений pK этих кислот – условиям, свойственным ряду глубоководных гидротермальных источников. При повышении температуры диспропорционирование воды быстро достигает термодинамического равновесия, таким образом, активность кислорода прямо связана с активностью водорода согласно уравнению $H_2O (ж) = H_2 (водн) + 0,5O_2 (водн)$, что подразумевает увеличение активности кислорода при уменьшении активности водорода и наоборот.

Биомиметический подход, разработанный в ИПХФ РАН, основанный на экстраполяции химических реакций к биохимическим, также являлся методом исследования при сопоставлении реакций метаболизма наиболее древних (согласно филогенетическому анализу) бактерий и архей к пребиотическим реакциям в гидротермальных системах.

2. Гидротермальная трансформация углеводов в компоненты архайческих метаболических циклов

Рассмотрим соединения метаболических путей восстановительного цитратного (ВЦ) цикла, 3-гидроксипропионатного (3-ГП) цикла и ацетил коэнзим А пути (АКАП) хемоавтотрофной фиксации CO₂ на фазовой диаграмме состав - паргенезис в трехкомпонентной системе С-Н-О (рис. 1). Крайнее положение в ней занимают ацетат и 3-гидроксипропионат (7), находящиеся на пересечении коннод H₂-СО, CH₄-СО₂, C₂H₄-О₂, H₂O-С, что определяет их принадлежность к этим двухкомпонентным подсистемам. На диаграмме наглядно выражено расположение составов большинства соединений (десять) вдоль конноды H₂-СО, что предполагает связь их образования с наиболее восстановленными высокотемпературными флюидами. Ацетат (7), гидроксипропионат (7) и пропионат (8) могут образовываться простым окислением этилена (C₂H₄), тогда как фумарат (1), аконитат (1), оксалоацетат (13) и глиоксилат (12) окислением ацетилена (C₂H₂).

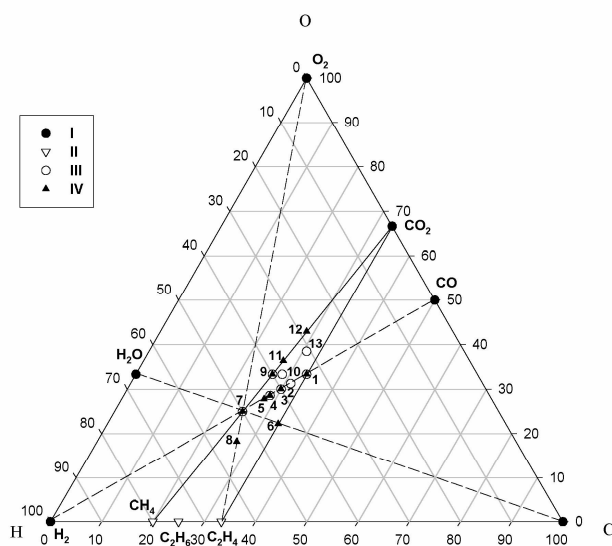


Рис. 1. Фазовая диаграмма состава компонентов ВЦ, 3-ГП циклов и АКАП в трехкомпонентной системе С-Н-О. I – простые вещества: $H_2, O_2, H_2O, CO_2, CO, C$; II – углеводороды: CH_4 – метан, C_2H_6 -этан, C_2H_4 -этилен; III – компоненты ВЦЛК; IV – компоненты 3-ГПЦ. 1 – фумарат, аконитат, 2 – оксоглутарат, 3 – малонат-семиальдегид, пируват, 4 – сукцинат, метилмалонат, 5 – метилмалат, 6 – акрилат, 7 – ацетат, 3-гидроксипропионат, 8 – пропионат, 9 – малат, 10 – цитрат, изоцитрат, 11 – малонат, 12 – глиоксилат, 13 – оксалоацетат.

Диапазон CH_4 - C_2H_4 охватывает составы углеводородов генерирующихся в гидротермальных струях в океанических хребтах, обильные поступления которых на океаническое дно происходит вдоль глобальной системы рифтовых зон мирового океана (например, гидротермальные поля Рейнбоу и Лост Сити Срединно-Атлантического Хребта). Преобладающими углеводородами в этих источниках помимо метана являются этан, пропан, бутан и этилен, эндогенная природа которых фиксируется довольно высоким содержанием тяжелого изотопа углерода ($\delta^{13}C \approx -10 - -15\%$). Отрезок CH_4 - C_2H_4 является основанием треугольника C_2H_4 - CO_2 - CH_4 , в котором располагаются все компоненты рассматриваемых путей фиксации CO_2 . Таким образом, определена система, связывающая углеводороды и компоненты ВЦ, 3-ГП циклов и АКАП с CO_2 с характерными парагенезисами метана и этилена с ацетатом (7) в двухкомпонентных подсистемах CH_4 - CO_2 и C_2H_4 - O_2 , соответственно.

Гидротермальные системы океанических хребтов развиваются в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий и взаимосвязь между температурой и окислительным состоянием гидротермальных флюидов является главным фактором, контролирующим органический синтез в морских глубоководных гидротермальных полях. Поэтому наиболее оптимальным для его исследования является факультальный анализ парагенезисов углеводородов и некоторых компонентов циклов фиксации CO_2 на диаграмме температура – химический потенциал кислорода ($T - \mu_{O_2}$). Такие диаграммы построены применительно к водным растворам при давлениях насыщения воды ($P_{нас}$) и 500 бар и температурах 273 – 900 К с использованием значений свободной энергии образования ($\Delta G_{T,P}^0$) углеводородов, органических кислот и минералов.

Диаграмма, рис. 2, рассматривается при $P_{нас}$, т.е. при температурах и давлениях ниже критических (373.9°C, 220.4 бар или 407°C, 298.5 (морская вода)). Она представляет собой двухкомпонентную систему (С-Н – экстенсивные параметры), т. к кислород, представленный химическим потенциалом или активностью O_2 в растворе ($\mu_{O_2}^P = RT \ln a_{O_2}$, где a_{O_2} – обозначает химическую активность кислорода в гидротермальных растворах)

переходит в число интенсивных параметров наряду с температурой и давлением. Соответственно, при произвольном давлении невариантные равновесия на диаграмме (точки) состоят из четырех фаз, а трехфазные равновесия (линии) разделяют дивариантные поля устойчивости (фации) двухфазных равновесий. Соответствующие им парагенезисы углеводородов и кислородных органических соединений представлены на линейных схемах, ими определяются и названия фаций.

Нонвариантное четырехфазное равновесие при $T = 614$ К, характеризующееся реакцией C_2H_4 (этилен) + $2CH_3COOH$ (ацетат) = C_2H_6 (этан) + $(CH_2)_2(COOH)_2$ (сукцинат), находится на пересечении двух линий трехфазных моновариантных равновесий и одной линией двухфазного равновесия ($C_2H_4 + O_2 = CH_3COOH$), определяющего появление высокотемпературного парагенезиса ацетата этаном. Однако практически во всем температурном диапазоне рассматриваемой системы окисление этилена приводит к появлению сукцината (компонента ВЦЛК и 3-ГПЦ) в парагенезисе с этаном при чрезвычайно низком химическом потенциале кислорода. Два из четырех моновариантных равновесий, пересекающих невариантное равновесие при 457 К определяет появление высокотемпературного и низкотемпературного парагенезиса ацетата и сукцината с метаном, соответственно, а следующие два равновесия контролируют образование парагенезиса между этими органическими кислотами. В совокупности они представляют углеводородно-органическую систему способную автономно генерировать ацетат и сукцинат при окислении выходящих на поверхность глубинных гидротермальных углеводородных флюидов.

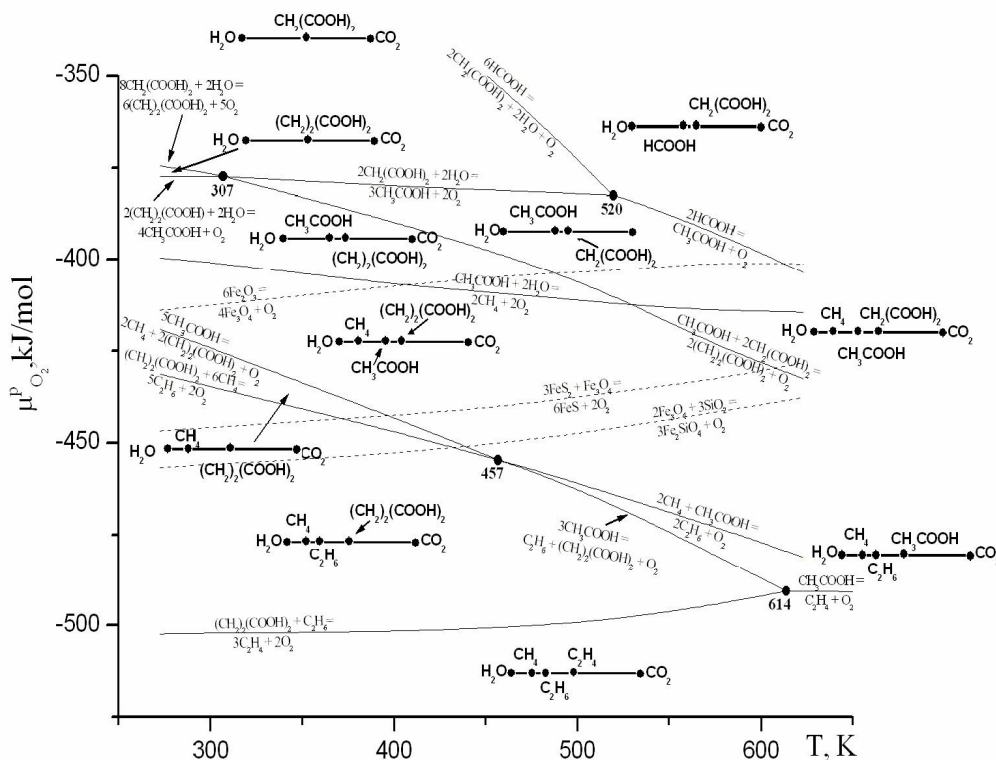


Рис. 2. Области устойчивости парагенезисов углеводородов и соединений ВЦ и 3-ГП циклов на диаграмме $T - (\mu_{O_2} = RT \ln a_{O_2})$ при давлении насыщенных паров воды (P_{H_2O}). Парагенезисы для каждой фации представлены линейными диаграммами. Приведены равновесия гематит (Fe_2O_3)– магнетитового (Fe_3O_4), пирит (FeS_2) – пирротин (FeS) – магнетитового и кварц (SiO_2) – магнетит – фаялитового (Fe_2SiO_4) буферов. Приведены температуры четырехфазных невариантных равновесий.

Парагенезис $\text{CH}_4 - \text{CH}_3\text{COOH} - (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ должен быть особенно устойчив в многочисленных обогащенных метаном гидротермальных флюидах в соответствующем окислительном минеральном окружении, как, например, в водородно-метановой ультрабазитовой гидротермальной системе. На диаграмме фа́ция с этим парагенезисом располагается между равновесиями двух минеральных буферов кварц – магнетит – фаялитовым ($\text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$) и гематит-магнетитовым ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$) и соответствует фа́ции магнетита практически во всем рассмотренном температурном диапазоне при $P_{\text{нас}}$. В пределах этой фа́ции расположено минеральное равновесие пирит-пирротин-магнетит ($\text{FeS}_2 - \text{FeS} - \text{Fe}_3\text{O}_4$). Повышение потенциала кислорода до уровня гематит-магнетитового равновесия приводит к окислению метана с образованием парагенезиса ацетат – вода. В этих условиях парагенезис ацетат – сукцинат сохраняется, а при дальнейшем повышении потенциала кислорода ниже 307 К образуется парагенезис сукцинат – H_2O , а выше ацетат – малонат (компонент 3-ГП цикла). Дальнейшее повышение потенциала кислорода приводит образованию фа́ции малоната и парагенезиса малонат – формиат.

Рассмотрим аналогичную приведенной выше диаграмму при давлении 500 бар (рис. 3), что позволяет заметно расширить температурный диапазон развития гидротермальной углеводородно-органической системы, что приводит к увеличению числа невариантных равновесий и образующихся фа́ций. Аналогично анализу рис. 2, рассмотрим фа́цию магнетита, расположенную между равновесиями кварц – магнетит – фаялитового и магнетит-гематитового минеральных буферов (рис. 3). В этом диапазоне выделяются восемь фа́ций органических кислот (обозначенных римскими цифрами). Фа́ция с парагенезисом $\text{CH}_4 - \text{CH}_3\text{COOH} - (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ (заштрихованная область – фа́ция III) при $P = 500$ бар распространяется до температуры ~670 К и ограничивается тремя трехфазными моновариантными равновесиями органических кислот и двумя равновесиями минеральных буферов. Именно эта область рассматривается нами в качестве наиболее идеальной симуляции гидротермальной системы, создающей возможности генерации и самоорганизации компонентов архаической фиксации CO_2 . Таким образом, определены фа́ции ряда ключевых компонентов метаболических систем фиксации CO_2 и их парагенезисы с рядом углеводородов.

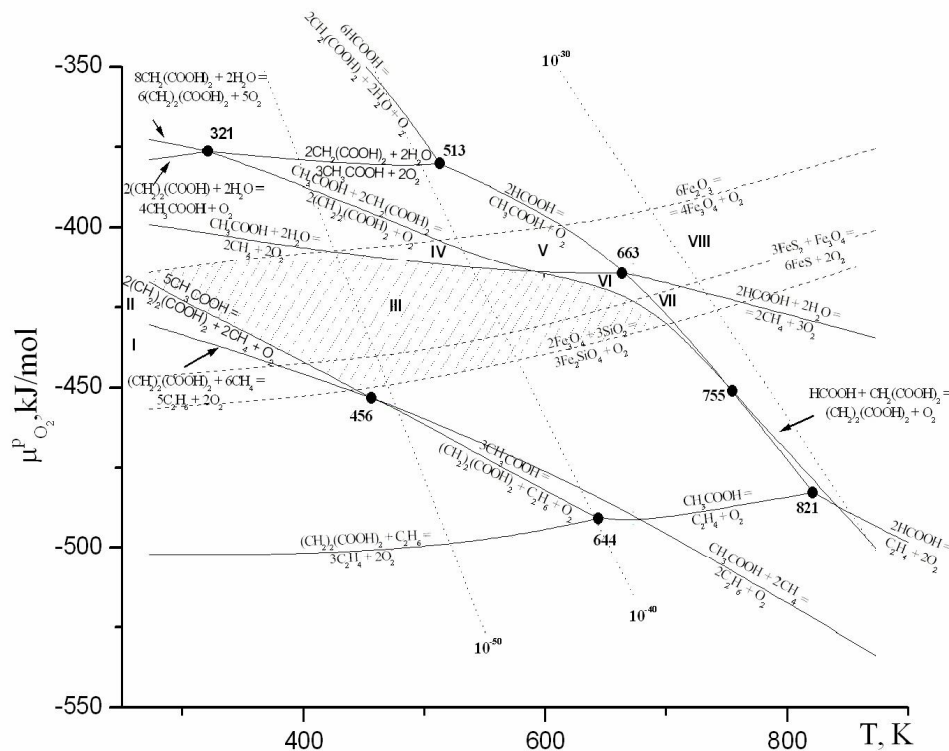


Рис. 3. Области устойчивости парагенезисов углеводородов и соединений ВЦ и 3-ГП циклов на диаграмме $T - \mu_{O_2}$ при давлении 500 бар. Римскими цифрами обозначены фации органических кислот в области устойчивости магнетита. Заштрихованная область в фации III – пространство $T - \mu_{O_2}$ устойчивости самоорганизующихся циклов фиксации CO_2 . Приведены изолинии активности кислорода. Остальные обозначения соответствуют рис. 2.

3. Самоорганизация компонентов архайческих метаболических систем в автокаталитические циклы

Рассматривая системы хемоавтотрофной фиксации CO_2 ВЦ и 3-ГП циклов можно заметить, что потоки электронов в этих циклах разнонаправлены. ВЦ и 3-ГП циклы имеют одно присущее им обоим звено – состоящее из компонентов циклов – сукцинат – фумарат – малат, причем реакции в этой последовательности идут в противоположных направлениях: $(CH_2)_2(COOH)_2 \leftrightarrow (CH)_2(COOH)_2 \leftrightarrow CH_2CH(OH)(COOH)_2$. Следовательно, совмещение этих циклов на основе этой общей последовательности компонентов позволяет значительно повысить устойчивость всей системы к изменению редокс условий окружающей среды. Объединенную полную общую систему архайческой фиксации CO_2 (AFC) мы попытались представить в виде совмещенных АКАП, 3-ГП и ВЦ циклов (рис. 4), что обосновано обнаружением в археобактериях (в частности в *Crenarchaeota*) реликтовой конструкционной мозаики всех трех автотрофных путей. Кроме того, фракционирование изотопов углерода осуществляется этими тремя путями практически с одинаковыми и, в отличие от других путей фиксации CO_2 , крайне низкими значениями $\delta^{13}C$ (0 – -12‰), что свидетельствует о существенном сходстве молекулярных механизмов этого процесса.

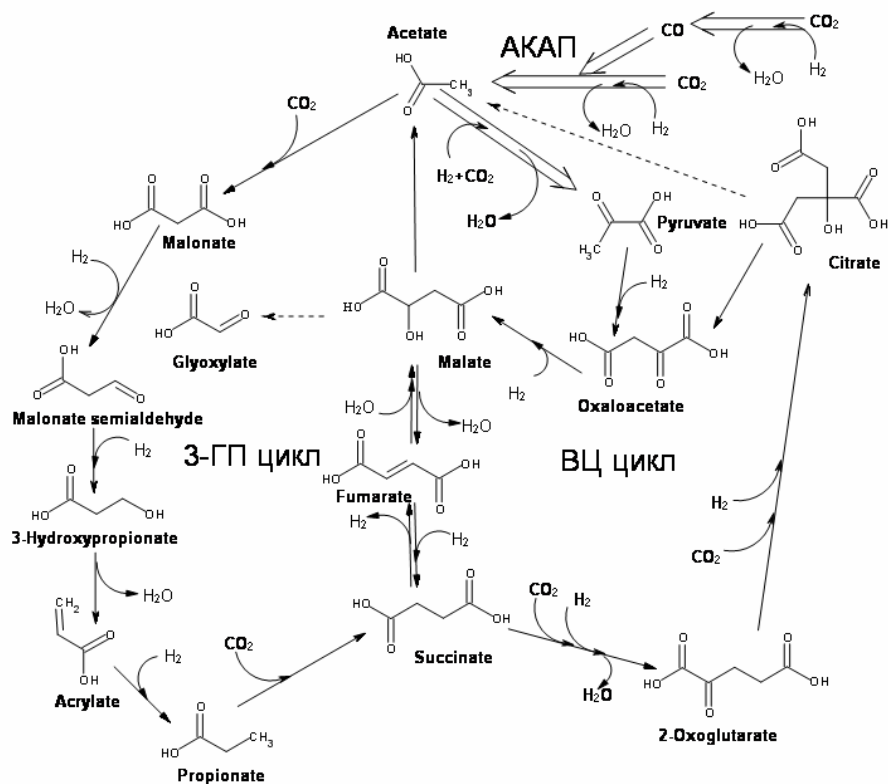


Рис. 4. Схема архаической хемоавтотрофной фиксации CO_2 (АFC). 3-ГП – 3-гидроксипропионатный, ВЦ – восстановительный цитратный циклы, АКАП – ацетил-коэнзим А-путь (пустые стрелки).

В представленной биомиметически построенной системе восстановительный потенциал обеспечивается реакциями с молекулярным водородом. В современных метаболических системах водород переносится не прямым образом, а при участии гидрид-переносчиков, подобно НАДН, а на первых стадиях происхождения жизни перенос водорода мог осуществляться прямым переносом или посредством таких гидрид-переносчиков, как тиолы или хиноны. Независимо от способа водородного переноса его энергия и направление определяются двухэлектронным восстановительным потенциалом пар компонентов АFC. Фиксация CO_2 происходит в четырех реакциях бицикла. В гидротермальных системах отсутствие ферментов в цикле АFC компенсируется каталитическими паргенезисами минералов, в ряде случаев биомиметически сходных с железо-серными кластерами некоторых ферментов современных путей фиксации (напр. сукцинат дегидрогеназа, фумарат редуктаза, CO - дегидрогеназа и др.) и заменой коэнзима А в реакциях метилтиолами и тиокарбоксилатами. В магнетитовой фации (метан-ацетат-сукцинат), как и при $P_{\text{нас}}$ и $T \sim 400-600$ (рис.2), так и при $P = 500$ бар и $T \sim 400-700$ К (рис. 3) устойчивым является парагенезис пирит-пирротин и поэтому возможность участия Fe_3O_4 , FeS и FeS_2 в катализе реакций цикла АFC обоснована. Более того, в магнетитовой фации устойчивым является, как чистый грейгит (Fe_3S_4), так и его никелевая форма (Fe_5NiS_8), являющаяся аналогом каталитического кластера (Fe_4NiS_5) CO – дегидрогеназы который эффективно связывает и восстановительно активирует диоксид углерода.

Для самоорганизации и функционирования автокаталитических систем требуется определенная степень их стабильности, определяемой как устойчивость (“robustness”), которая может создаваться путем конкуренции разветвленных автокаталитических путей в условиях устойчивости (в фациях) их компонентов (рис. 2, 3). Предложенный комбинаторный цикл АFC содержит ядро сукцинат-фумарат (рис. 4), способное к

переключению потока электронов в прямом или обратном направлении в зависимости от редокс потенциала окружающей геохимической среды, что контролируется реакцией $(\text{CH})_2(\text{COOH})_2 + \text{H}_2 = (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$. Это ядро является «окислительно-восстановительным переключателем» (“redox switch”), отвечающим определенным условиям гидротермального окружения и определяющим выбор направления потока электронов.

4. Публикации

Marakushev S. A. and Belonogova O. V., The parageneses thermodynamic analysis of chemoautotrophic CO₂ fixation archaic cycle components, their stability and self-organization in hydrothermal systems, *J. Theoret. Biol.* 2009. V. 257. P. 588-597.

Маракушев А.А. Маракушев С.А. Эндогенные углеродные и углеводородные предшественники живой материи. Семинар: «Система «Планета Земля»: 15 лет междисциплинарному семинару. 1994-2009». Монография. ISBN 978-5-9710-0262-8. (2009). С. 32-41.

Маракушев А.А. Белоногова О.В. Устойчивость и эволюция архаической стационарной системы автокаталитических реакций фиксации CO₂. Семинар: «Система «Планета Земля»: 15 лет междисциплинарному семинару. 1994-2009». Монография. ISBN 978-5-9710-0262-8. (2009). С. 42-50.

5. Доклады на конференциях

S.A. MARAKUSHEV, O.V. BELONOGOVA, Biomimetic Catalysis of Archaic Chemoautotrophic CO₂ Fixation Reactions in Hydrothermal Environments. VIII International Conference. "Mechanisms of Catalytic Reactions", dedicated to the 70th anniversary of Professor Kirill I. Zamaraev (устный), Novosibirsk Scientific Center, Russia, on June 28 - July 2, 2009. LECTURES ABSTRACTS: P. 148.

Маракушев С.А. Белоногова О.В. Устойчивость и эволюция архаической стационарной системы автокаталитических реакций фиксации CO₂. (устный), Междисциплинарный семинар: «Система «Планета Земля». Геологический ф-т МГУ. 2 - 4 февраля. 2009 г.

Маракушев А.А. Маракушев С.А. Эндогенные углеродные и углеводородные предшественники живой материи. (устный), Междисциплинарный семинар: «Система «Планета Земля». Геологический ф-т МГУ. 2 - 4 февраля. 2009 г.

Sergey Marakushev, Olga Belonogova, “Metabolic Design and Biomimetic Catalysis Of Archaic Chemoautotrophic CO₂ Fixation Pathways in Hydrothermal Environments”. INTERNATIONAL CONFERENCE BIOCATALYSIS-2009: FUNDAMENTALS & APPLICATIONS 2009 г. (устный), г. Архангельск, июнь, 19-24, 2009, LECTURES ABSTRACTS: P. 32-33.

АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СЕТИ РЕАКЦИЙ МЕТАБОЛИЗМА КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ ГЕНОМА

Научный руководитель: д.б.н. А.Г. Малыгин

Исполнители: А.Г. Малыгин, А.С. Воронина, Е.С. Пшенникова, А.В. Баев, С.В. Попова, В.Д. Пономарева

Институт биохимии им. А.Н.Баха РАН

За период с 14.04.09 (открытие финансирования) по настоящее время разработана принципиально новая структура карты метаболизма углеводов. От ранее предлагавшейся [1,2]- новая структура отличается тем, что в ней удалось совместить систематизацию природных моносахаридов по числу карбоксильных групп и атомов углерода в молекулах с систематизацией по различиям в оптической конфигурации строения молекул. В результате на карте удалось отразить все существенные элементы структурной симметрии сети реакций метаболизма моносахаридов.

Общий вид новой карты приведен на Рис. 1. На карте представлены практически все известные природные моносахариды (общим числом более 300) и катализируемые ферментами реакции их взаимопревращений, что в три раза превышает объем соответствующей информации на прежней версии карты.

В горизонтальных рядах на карте моносахариды размещены в соответствии с левым или правым положением гидроксильной группы у второго атома углерода с нижнего конца углеродного скелета молекул и числом карбоксильных групп в молекулах. В вертикальных колонках моносахариды размещены в соответствии с числом атомов углерода в молекулах и правым или левым положением гидроксильных групп у третьего и четвертого атомов углерода с нижнего конца углеродного скелета молекул. В результате такой организации материала сформирована естественная прямоугольная система координат.

Моносахариды, соответствующие вертикальной координате этой системы, образуют по порядку снизу вверх ряды трех типов: ряды моносахаридов с L-конфигурацией гидроксильных групп у второго от нижнего конца молекулы атома углерода; ряд молекул, не обладающих оптической симметрией или имеющих одинаковые группы на обоих концах молекулы и оптическую конфигурацию одного знака у вторых с каждого из концов атома углерода и, наконец, ряды моносахаридов с D-конфигурацией гидроксильных групп у второго от нижнего конца молекулы атома углерода. Первый и третий типы рядов подразделяются, в свою очередь, на ряды моносахаридов без карбоксильной группы (0), с одной карбоксильной группой (М) на одном конце молекулы и с двумя карбоксильными группами (Д), расположенными на обоих концах молекулы.

По горизонтальной координате колонки моносахаридов обозначены арабскими цифрами в соответствии с числом атомов углерода в молекулах и последовательностью букв D и L, указывающих на оптическую конфигурацию гидроксильных групп при внутренних атомах углерода, начиная с третьего от нижнего конца углеродного скелета молекул.

МЕТАБОЛИЗМ УГЛЕВОДОВ

2009

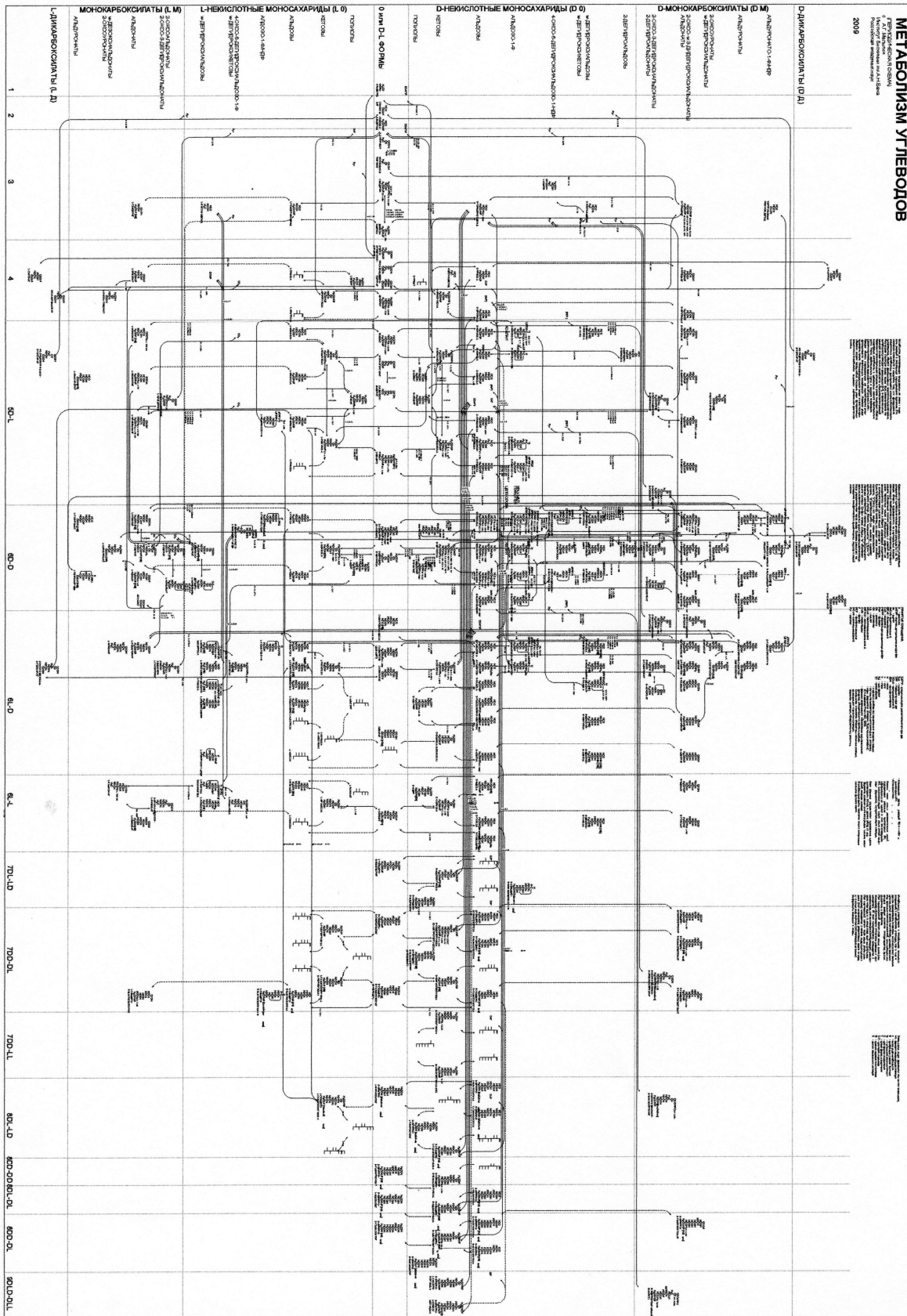


Рис. 1.

Согласно принципу соответствия, сформулированному ранее в отношении биохимических реакций [1-5], метаболиты с одинаковыми функциональными группами претерпевают сходные биохимические превращения. В связи с этим размещенные

регулярным образом на карте функционально аналогичные метаболиты оказываются связанными сходными реакциями. В результате сеть реакций метаболизма приобретает симметричный вид. Симметрия сети состоит в том, что структура отдельных ее фрагментов закономерно повторяется в различных частях карты, и все в целом сходные фрагменты располагаются относительно друг друга регулярным образом.

Поскольку симметрия структуры карты не везде сохраняется, то вероятны две причины ее нарушения. Одна причина – недостаточная исследованность соответствующего участка метаболической сети и отсутствие знаний о предполагаемых метаболитах и реакциях. В этом случае возможен успешный целенаправленный поиск неизвестных моносахаридов и реакций у живых организмов, включая специфические ферменты и кодирующие их участки генома.

Если поиски не приводят к обнаружению соответствующих соединений и реакций, то становится оправданной другая причина их отсутствия, а именно наличие принципиального запрета на их существование в живых организмах. Изучение природы таких запретов открывает перспективу конкретизации ключевых моментов химической эволюции предбиологических систем, которые обособили их от химических превращений, возможных в небιологических геологических системах.

На представленном рисунке не обнаруженные в природе моносахариды, наличие которых явно следует из симметрии структуры карты, обозначены формулами в виде контурных линий, отражающих строение молекул. Неописанные, но следующие из структуры карты биохимические реакции обозначены пунктирными стрелками. Таким образом, карта позволяет осуществлять прогноз в отношении результатов исследований метаболизма у малоизученных организмов.

Как видно из рисунка, к обусловленным биологическими причинами нарушениям симметрии сети реакций моносахаридов может быть отнесена более высокая информационная насыщенность верхней части карты, составленной правыми энантиомерами моносахаридов, чем симметричная ей относительно ряда оптически инертных соединений – нижняя часть, составленная левыми энантиомерами. В частности, в нижней части карты пустует место для таких не обнаруживаемых в природе моносахаридов, как L-рибоза L-глюкоза. Существование их в живой природе до сих пор не доказано, не смотря на то, что описаны некоторые природные производные этих моносахаридов и катализирующие их превращения ферменты.

В отличие от других форм целостного представления информации о метаболизме, представление сети реакций метаболизма на карте в симметричном виде делает эту информацию легко обозримой и доступной для запоминания. Это облегчает работу с ней как для сложившихся исследователей, так и для овладевающих биохимическими знаниями молодых специалистов.

В настоящее время осуществляется углубленная детализация представленной на карте информации, а также редакторская и корректорская работа над электронной версией карты с целью ее последующей публикации.

Ввиду того, что материал по метаболизму моносахаридов в имеющихся компьютерных базах данных представлен не полностью, а сами базы содержат ошибки, предстоит кропотливая работа по выверке и дополнению представляемой на карте информации посредством анализа оригинальной литературы, требующая привлечения квалифицированных помощников. Работа над использованием компьютерной версии карты в качестве ключа для поиска информации в интернете требует участия системных программистов. Кроме того, необходимо составить руководство для пользователей карты. В связи с этим прошу в 2010 г. увеличить финансирование с целью успешного продолжения начатой работы.

1. *Малыгин А.Г.* Карта метаболических путей (периодическая). М.: "Наука", 1976, 1л+1бс.
2. *Малыгин А.Г.* Симметрия сети реакций метаболизма. М.: "Наука", 1984, 112 с.
3. *Малыгин А.Г.* Метаболизм карбоновых кислот (периодическая схема). 1999, М.: Международная программа образования. 40 с. + карта.
4. *Malygin A.G.* Structural symmetry of the metabolic reaction network. I. Carboxylic acid. metabolism. *J. Mol. Med.* V.78, № 2, 2000, pp. 66-73.
5. *Малыгин А.Г.* Структурно-химический подход к организации материала на метаболических картах. *Биохимия.* Т. 69, №12, 2004, сс. 1691-1699.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИНЦИПОВ САМООРГАНИЗАЦИИ И ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ КОМБИНАТОРНОЙ СЛОЖНОСТИ

Научный руководитель: д.ф.-м.н. В.А. Аветисов

Исполнители: С.К. Нечаев, А.Х. Бикулов, А.В. Чертович, В.Н. Блинов, О.М. Стетюхина, Д.К. Камешынков

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

Первый из вопросов, которые мы исследовали в рамках данного проекта, вытекает из того, что для эволюции путем "естественного отбора" за счет репликации и мутаций существует сильное ограничение снизу на селективность (точность) функций, осуществляющих воспроизведение эволюционирующих объектов. Это ограничение, известное как "катастрофа ошибок" обусловлено комбинаторно большим объемом и метрикой пространства последовательностей (Eigen M., McCaskill J., Schuster P. //J. Phys. Chem. 92, 6881-6887 (1988); см., также, Аветисов В. А., Гольданский В. И. //УФН, 166(8), 873 (1996)). Поэтому, если принцип «естественного отбора» распространять и на стадию предбиологической эволюции, например, как это делается в концепции РНК-мира, то возникает следующий вопрос: *Возможен ли «естественный отбор» на комбинаторно больших пространствах состояний при отсутствии высокоселективных функций?* Общий ответ на этот вопрос имеет форму "теоремы существования" случайного процесса искомого типа. Основная гипотеза, лежащая в основе нашего подхода, заключается в том, что «естественный отбор» на комбинаторно больших пространствах состояний представляет собой иерархическую оптимизацию на *классах эквивалентности* состояний, а не на состояниях как таковых (Vladik Avetisov in *Progress in Biological Chirality*, Eds. G. Pályi, C. Zucchi, L. Caglioti (Elsevier: Amsterdam, 2004) Chapter I, pp3-12). Математически это означает, что эволюция за счет репродукции и случайных мутаций есть *ультраметрический* случайный процесс. Таким образом, данная гипотеза предполагает специфическую (неархимедову) метрику пространства состояний, принципиально отличную от метрики пространства последовательностей (геномного пространства). В этом случае, действительно, сильные ограничения типа катастрофы ошибок снимаются (Аветисов В. А., Журавлев Ю. Н. ДАН 414(3) 309 (2007)), однако подобная эволюционная модель противоречит классической парадигме биологического объекта и основанной на ней центральной догме биологии. Таким образом, разрешение проблемы "катастрофы ошибок" затрагивает фундаментальные положения биологии, и это обстоятельство, в числе других, вынуждает развивать концептуально новую биологическую классификацию. Одна из таких классификационных концепций выдвинута Ю. Н. Журавлевым (см., например, Zhuravlev Yu. N., Avetisov V. A. The definition of life in the context of its origin. *BioGeosciences* 3, 281-291 (2006); Y. N. Zhuravlev, V. A. Avetisov, Hierarchical scal-free representation of biological realm – its origin and evolution. In *Biosphere Origin and Evolution*, Eds. N. Dobretsov et al. (Elsevier: Amsterdam, 2008) Part II, 69-89) и названна "референтным представлением". В рамках данного проекта (и соответствующего проекта Ю. Н. Журавлева по Программе 15, Подпрограмма II) нами была исследована возможность определения биологических объектов (биологических референтов) как операциональных символов (архетипов) структурно-функциональных отношений в биологическом мире. Содержание данной исследования, кратко, сводится к следующему.

Мы пытаемся прояснить, в каких случаях и насколько полно можно определить биологический объект. Мы обсуждаем содержание и смысл понятия "биологический объект", определяя его как базовый операциональный символ структурно-функциональных отношений в живой природе. Один и тот же биологический объект, как операциональный символ, может относиться к разным организмам. С другой стороны, биологический объект сам может рассматриваться как структурированное множество операциональных символов, т.е. как функционально-интегрированный, композитный объект. При этом он может восприниматься как автономный или нет, может быть структурно-целостным или нет, может быть ассоциирован с каким-то специфическим носителем и/или специфической функцией, или, напротив, с коллективным носителем и/или коллективной функцией. Вне зависимости от того, трактуется ли биологический объект как индивид, как совокупность или как система, он может рассматриваться как множество операциональных символов, наделенное некоторой архитектурой связей. Эта архитектура, вообще говоря, может быть полностью иерархичной, или иерархичной только в отношении определенных связей, или не иерархичной вовсе. Она может быть детерминированной или вполне случайной. Важно, однако, что вне зависимости от того, какой биологический объект перед нами, индивидуальный или композитный, его (объекта) операциональная архитектура включает интенциональные (ориентрированные "внутри объекта") и экстенциональные (ориентированные "вне объекта") характеристики. Благодаря этому, в одних случаях биологические объекты могут быть соотнесены с различными уровнями биологической сложности, а в других могут быть референтами биологического разнообразия родственной сложности. Такое выделение "вертикального" и "горизонтального" направлений в биологической организации едва ли возможно в рамках парадигмы организма, где двух векторная потенция процессов онто- и филогенеза оказывается скрытой.

Мы показываем, что для описания биологического объекта как операционального символа недостаточно таких классических для биологии понятий как генотипические и фенотипические признаки. Мы вынуждены ввести, по крайней мере, три типа понятий, а именно, программные характеристики, операциональные характеристики и наблюдаемые характеристики. Программные характеристики понимаются нами как программные элементы (инструкции) операциональных символов. Наиболее известными, но не единственно возможными носителями таких элементов являются фрагменты ДНК, кодирующие белки. Наблюдаемые характеристики объекта есть измеряемые (меры), представляющие объект в его взаимодействии с окружением, т.е. те структурные и/или функциональные характеристики, которые могут быть установлены путем наблюдения. Фенотипические и генотипические признаки организма, будучи наблюдаемыми, являются общеизвестными, но опять же, не единственно возможными примерами наблюдаемых характеристик. Наконец, операциональные характеристики биологического объекта понимаются нами как функциональные элементы, реализующие определенные взаимосвязи между программными признаками, а также между программными признаками и наблюдаемыми. В результате, биологический объект описывается операциональной тройкой. Соответственно тем причинно-следственным отношениям, которые реализуются в ходе индивидуального и/или эволюционного развития, три мобилизованных для этого случая компонента операционального символа, т.е. программные элементы, операциональные элементы и наблюдаемые могут различным образом представлять интенциональные или экстенциональные свойства биологического объекта.

Такое представление, как мы считаем, в большей степени соответствует сложной структурно-функциональной конституции биологических объектов, чем набор только наблюдаемых. Результаты этого исследования готовятся в настоящее время к опубликованию.

Исследования в этом направлении предполагается продолжить и в 2010 г.

Второй вопрос, который мы исследовали в рамках данного Проекта, вытекает из известного «замкнутого круга», с которым мы сталкиваемся, когда рассматриваем предбиологическую эволюцию как усложнение структурно-функциональных отношений. С одной стороны, как следует, в частности, из той же катастрофы ошибок, для эволюции на многомерных комбинаторно больших пространствах состояний требуются специфические (точные) функции. С другой стороны, если в качестве примеров носителей таких функций выбрать соответствующие биологические аналоги, например, ферменты, РНК-подобные структуры, или различные функциональные сети, то такие носители сами по себе являются комбинаторно сложными системами, и для их возникновения тоже требуются высокоселективные функции (одно из первых обсуждений этого вопроса см. в Аветисов В. А., Гольданский В. И. УФН, 166(8), 873 (1996)). Иначе говоря, возникновение специфических носителей биологической информации и биологической функции, подобных существующим, не может происходить независимо. Отсюда возникает два пути исследования. Один из них представлен вопросом, который мы рассматривали выше. Второй же, можно поставить так: *Можно ли выявить какую-либо универсальную специфичность биологических носителей селективных функций, не связанную прямо с их химическими или структурными особенностями? И если да, то в чем она может заключаться?* Другими словами, мы хотим понять, насколько специфичны структурные носители специфических функций. Наш подход к данному вопросу основан на исследовании тех ограничений флуктуационно-динамической природы, которые возникают для носителя специфической функции из самой комбинаторной сложности пространства состояний макромолекулярного носителя. С теоретической точки зрения эти ограничения относятся, прежде всего, к энергетическим ландшафтам макромолекулярных структур, поэтому особенности энергетических ландшафтов белковых структур, как архетипов таких структур, представляют здесь особый интерес. Мы обнаружили, что энергетические ландшафты белковых молекул обладают свойством иерархического самоподобия (см., например, Avetisov V. A., Bikulov A. Kh. Protein ultrametricity and spectral diffusion in deeply frozen proteins. *Biophys. Rev. and Lett.* 3, 387-396 (2008)). В рамках данного проекта, в 2009 году мы продолжили исследование флуктуационной динамики на иерархических энергетических ландшафтах. Нас интересовал вопрос о том, как стохастизация иерархической структуры ландшафта влияет на релаксационные свойства системы. Результаты этого исследования опубликованы в статье: Аветисов В. А., Биколов А. Х., Васильев О. А., Нечаев С. К., Чертович А. В. О некоторых физических приложениях случайных иерархических матриц. //ЖЭТФ, Т.136, выпуск 3(9), стр.566-588 (2009). Исследования в этом направлении предполагается продолжить и в 2010 г.

Третий вопрос возникает из того, что роль носителя селективной функции в предбиологии могла выполнять не специфическая макромолекула (или макромолекулярных комплексов), а сеть взаимосвязанных химических превращений, т.е. "функциональная сеть". В условиях предбиологии, такая функциональная сеть должна была формироваться, в определенном смысле, случайно, но с другой стороны, она должна была отличаться от чисто случайной сети. Архетипом такой сети может служить класс, так называемых, масштабно-свободных (scale-free) случайных сетей. Нас интересовал следующий вопрос: *Возможно ли формирование масштабно-свободных случайных сетей на основе вполне случайных, нескоррелированных событий?* Данный вопрос возникал в силу следующих известных положений. Считалось, что для "выращивания" масштабно-свободных случайных сетей требуются существенно скоррелированные процессы, обладающие неограниченной "эволюционной памятью". В литературе обычно рассматривался такой процесс эволюции сети, когда при добавлении новых узлов сети возникновение новых связей зависит от текущего распределения степени связанности узлов сети, а именно, чем выше степень связности узла, тем выше вероятность образования на нем новой связи. Поскольку для такого выращивания сети необходимо "сканировать" состояние сети на каждом шаге эволюции, то *точность* в определении

текущего распределения степени связанности узла неизбежно становится здесь ключевым условием для формирования масштабно-свободной сети. Это условие обусловлено тем простым обстоятельством, что определение распределения степени связанности узлов в топологической сети является комбинаторно сложной задачей. Поэтому и в данном случае мы имеем дело с ограничениями, аналогичными катастрофе ошибок при эволюции на пространстве последовательностей за счет репродукции и мутаций. Исследования поставленного выше вопроса о возможности формирования безмасштабной сети в существенно нескоррелированном процессе ее эволюции, по сути, направлены на поиск путей снятия ограничений типа "катастрофы ошибок" для эволюции объектов типа функциональных сетей. В ходе нашего исследования мы обнаружили новой, нескоррелированный механизм образования безмасштабных сетей. Было показано, что иерархическая кластеризация и случайных связей ведет к свойству полимасштабности или безмасштабности. Это новый класс безмасштабных (полимасштабных) сетей. Особенность случайной безмасштабной сети иерархического типа заключается в том, что она может формироваться в ходе существенно марковской (нескоррелированного) эволюционного процесса. Поскольку возникновение иерархических безмасштабных сетей не ограничено условиями катастрофы ошибок, они представляют особый интерес, прежде всего, для предбиологической эволюции. Данные результаты опубликованы в Аветисов В. А., Бикулов А. Х., Васильев О. А., Нечаев С. К., Чертович А. В. О некоторых физических приложениях случайных иерархических матриц.//ЖЭТФ, Т.136, выпуск 3(9), стр.566-588 (2009), с ссылкой на Программу 15(I).

Данные результаты открывают интересную возможность для существования связи между иерархическим энергетическим ландшафтом функционального носителя и иерархической безмасштабной сетью межатомных контактов в структуре носителя. Иначе говоря, открывается возможность исследования связи структура-функция на основе вполне общего подхода. Исследования в этом направлении предполагается продолжить в 2010 г.

Опубликованные и представленные в печать работы в 2009 г.:

1. Аветисов В. А., Бикулов А. Х., Васильев О. А., Нечаев С. К., Чертович А. В. О некоторых физических приложениях случайных иерархических матриц.//ЖЭТФ, Т.136, выпуск 3(9), стр.566-588 (2009)
2. Zhuravlev Yu. N., Avetisov V. A. On the entity-set representation of biological objects. (submitted to Biology Direct)

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ СТАДИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ПРОЧНОСВЯЗАННЫЕ СТОПОЧНЫЕ АГРЕГАТЫ НУКЛЕИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Научный руководитель: проф. В.Л. Рапопорт

Исполнители: А.В. Витязев, Г.В. Печерникова, Б.А. Иванов, В.Н. Сергеев, М.П. Лазарев,
В.В. Светцов, В.М. Шувалов, Ю.Н. Киселев, Ю.В. Поклад, И.Б. Монастырский

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Физического факультета СПбГУ

Введение

В 2009 году нами было продолжено люминесцентное и квантово-химическое исследование прочносвязанных стопочных агрегатов азотистых оснований нуклеиновых кислот в водных растворах в связи с проблемой химической эволюции.

Изучение процессов структурной самоорганизации простых биологических молекул, таких как азотистые основания нуклеиновых кислот, входящих в состав более сложных макромолекул ДНК и РНК, является одним из перспективных направлений исследований в области современной биофизики [1]. Хорошо известно, что в водных растворах основания нуклеиновых кислот, нуклеотиды и нуклеозиды ассоциируют с образованием так называемых “стопок”, в которых основания располагаются друг над другом в параллельных плоскостях (другими словами – наблюдается ассоциация вертикального типа, или стэкинг-взаимодействие). В наших исследованиях по люминесценции стопочных агрегатов азотистых оснований в воде [2, 3] в рамках проблемы возникновения жизни на Земле были обнаружены прочносвязанные стэкинг-димеры аденина и других азотистых оснований, и выдвинута гипотеза о том, что подобные молекулярные структуры могут выступать в качестве предшественников молекулы РНК в химической эволюции, способных к самовоспроизведению.

1. Люминесцентные исследования

Ранее нами были исследованы спектры люминесценции и её возбуждения водных растворов аденина при $T_{\text{комн}}$ (рН 6.0–7.0, концентрации от 10^{-5} до 10^{-2} М). Было показано, что в этих растворах присутствуют стопочные (стэкинг)-димеры и большие по размеру агрегаты аденина [2, 3]. Аналогичные данные были получены для водных растворов аденозина, урацила и тимина [3]. Исследование зависимости люминесценции исследуемых растворов от температуры показало [2, 3], что обнаруженные стэкинг-агрегаты азотистых оснований нуклеиновых кислот не распадаются даже при температурах 85–90°C: при нагреве до этих температур люминесценция агрегатов падала примерно также, как люминесценция мономеров.

В работах [2, 3] была предложена бесферментная модель размножения стэкинг-агрегатов в смешанных водных растворах комплементарных азотистых оснований нуклеиновых кислот при последовательных нагревах и охлаждениях (рис. 1).

Механизм такого размножения основан на гипотезе о том, что при низкой температуре (0–4°C) из двух мономеров комплементарного основания урацила (тимина) на прочносвязанном стэкинг-димере аденина может образоваться новый прочносвязанный стэкинг-димер тимина или урацила. Вероятно, первоначально две отдельные молекулы тимина (или урацила) «салятся» на стэкинг-димер аденина, изначально не образуя стэкинг-димер. После многократных вращений и сдвигов друг относительно друга севшие на адениновый стэкинг-димер молекулы тимина (урацила) принимают наиболее энергетически выгодную конформацию и образуют прочно-связанный стэкинг-димер тимина (урацила). Таким образом формируется «дуплекс» из двух стэкинг-агрегатов, подобный дуплексам из пар олигонуклеотидов. При последующем нагреве (примерно до 10°C) связи между стэкинг-димерами рвутся, и в растворе оказываются уже два стэкинг-димера. Прочносвязанный стэкинг-димер в этом процессе работает как генетическая матрица на основе азотистых оснований. Конечно, возможен и процесс образования на прочносвязанном димере урацила (тимина) стэкинг-димера аденина из мономеров. Естественно предположение о возможности подобного матричного воспроизведения больших по размеру стэкинг-агрегатов (тримеров, тетрамеров и так далее), а также о возможности матричного воспроизведения смешанных стопочных агрегатов.

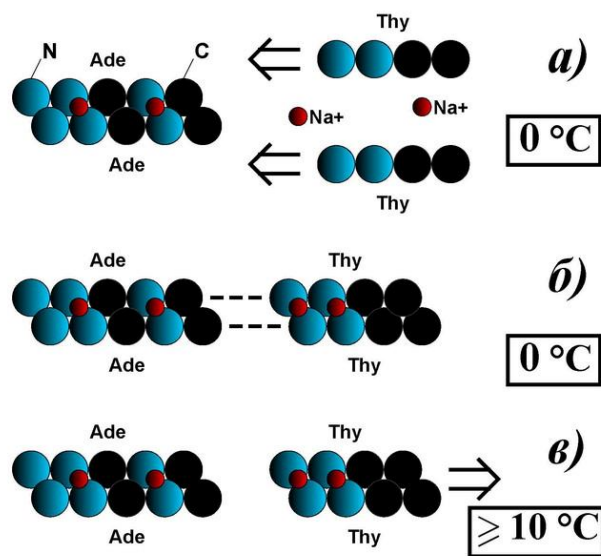


Рис. 1. Образование стэкинг-димера Thy из двух мономеров Thy на стэкинг-димерах Ade с участием двух ионов Na⁺ при T ~ 0°C с образованием дуплекса и его развалом на два стэкинг-димера при нагреве до T ≥ 6°C [3].

Аналогичные процессы матричной репликации стэкинг-агрегатов должны идти и в смешанных растворах гуанина и цитозина, а также в смешанных растворах, содержащих сразу все основные азотистые основания нуклеиновых кислот (аденин, тимин, урацил, гуанин и цитозин).

Методы

В работе использовались урацил и аденин фирмы «Sigma» без дополнительной очистки. Воду очищали двойной перегонкой, сначала – в стеклянном проточном дистилляторе, затем полученный дистиллят очищался методом фракционной перегонки с KMnO₄. Полученный таким образом бидистиллят имел интенсивность люминесценции примесей при λ_{возб} = 260 нм в 40–50 раз меньше, чем интенсивность пика рамановского рассеяния в воде (λ_{возб} = 260 нм), и использовался в качестве растворителя. Для стабилизации pH = 7.0 использовался фосфатный буфер (Na₂HPO₄: NaH₂PO₄, «Calbiochem»), но часть растворов готовилась без буфера (pH = 6.0), т.к. оказалось, что

присутствие буфера затрудняет образование дуплексов из стэкинг-димеров и больших агрегатов. Спектры люминесценции и её возбуждения, а также поглощения исследовались с помощью спектрофлуориметра «Hitachi-850» с автоматической коррекцией спектров. Для управления температурой образца использовалась приставка, основанная на эффекте Пельтье.

Результаты и их обсуждение

Часть 1. Изучение спектров люминесценции и её возбуждения прочносвязанных стэкинг-агрегатов урацила в воде

Были продолжены исследования спектров люминесценции и её возбуждения водных растворов урацила при разных концентрациях (от 10^{-5} до 10^{-2} М) при $T_{\text{комн}}$ (рН 6.0–7.0).

Зависимость спектров люминесценции водных растворов урацила от длины волны возбуждения говорит об их гетерогенности. Помимо принадлежащей мономеру полосы люминесценции с максимумами у 320 и 350 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм) были обнаружены максимумы спектров люминесценции с максимумами вблизи 395–405, 440–450 и 510 нм, наблюдаемые при возбуждении раствора в области $\lambda \geq 300$ нм, где нет заметного поглощения мономера (рис. 2). Кроме этих максимумов нами обнаружен набор плеч, соответствующих более слабым полосам люминесценции. Эти плечи расположены у 380, 425, 435, 455 и 520 нм. Большое количество длинноволновых полос, наблюдаемых в виде максимумов и плеч, вероятно, говорит о присутствии в исследуемых растворах разнообразных по конфигурации стэкинг-агрегатов урацила.

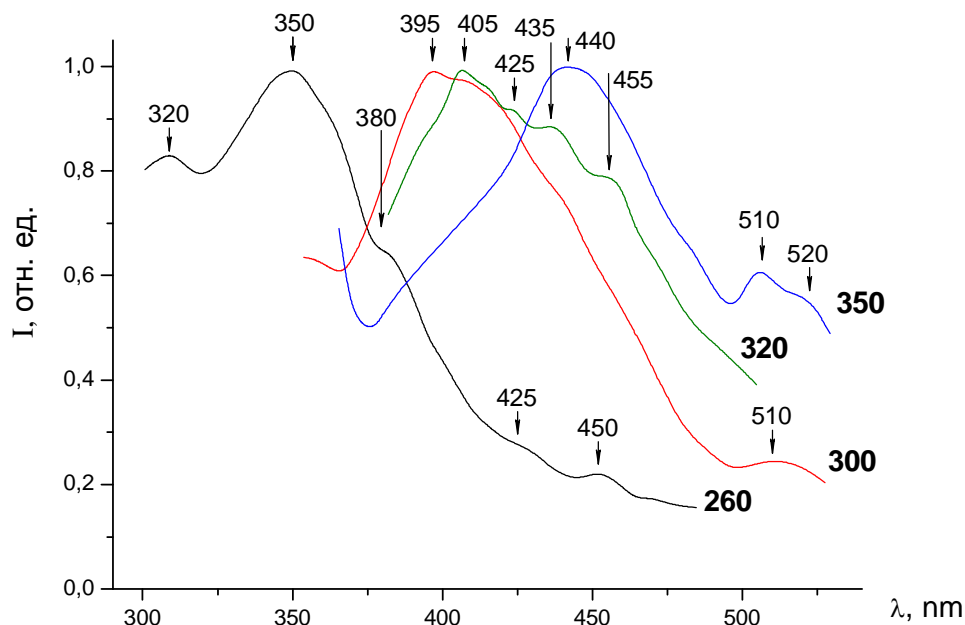


Рис. 2. Спектры люминесценции **Ura**, $C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $T_{\text{комн}}$, без буфера (цифры у кривых – длины волн возбуждения). Спектры нормированы по максимумам.

Исследование спектров возбуждения (рис. 3) выявленных длинноволновых полос в спектрах люминесценции исследованных растворов показывает, что в них присутствует ряд новых полос вместо характерной для мономеров полосы около 270 нм (наблюдаемой при $\lambda_{\text{рег}} = 350$ нм). При $\lambda_{\text{рег}} = 410$ нм в спектрах возбуждения раствора наблюдаются полосы 250, 275, 285 и 320 нм. При длине волны регистрации 450 нм в спектре возбуждения наблюдаются полосы 250, 260, 285, 325, 355 и 370 нм. При $\lambda_{\text{рег}} = 500$ нм

наблюдаются широкие бесструктурные полосы спектра возбуждения, на которой можно выделить полосы 285, 345 и 395 нм.

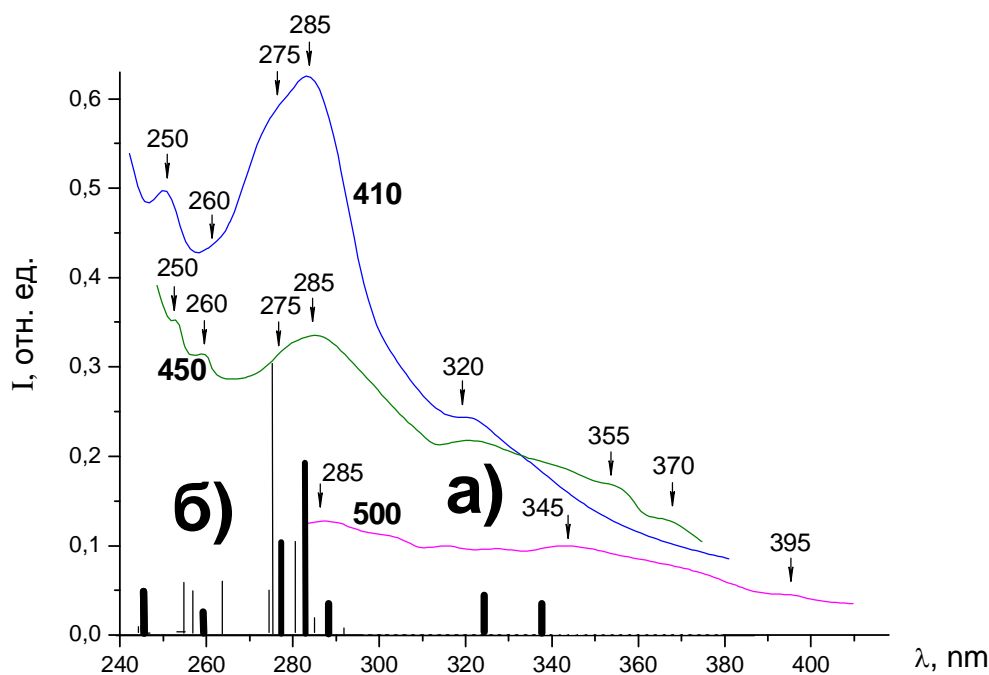


Рис. 3. а) Спектры возбуждения **Ura**, $C = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $T_{\text{комн}}$, без буфера (цифры у кривых – длины волн регистрации); б) Результаты квантовохимического расчета спектра поглощения стэкинг-агрегатов $\text{Ade}_9/\text{Ade}_7$ (см. ниже).

Большое количество полос в спектрах возбуждения исследованных нами растворов было интерпретировано как присутствие разнообразных по конформации стэкинг-димеров урацила, а также стэкинг-тримеров и стэкинг-тетрамеров. Эситонное расщепление спектров возбуждения стэкинг-димеров мы изначально интерпретировали в соответствии с теорией Давыдова–Каша [4, 5], в которой нет расщепления основного энергетического уровня образующих димер молекул. Однако затем мы пришли к выводу, что лучшее соответствие с полученными результатами обеспечивает модифицированная схема расщепления энергетических уровней по S. Nikitine [6], включающая это расщепление (рис.4). В соответствии с этой схемой, димер должен обладать четырьмя полосами поглощения и двумя полосами люминесценции.

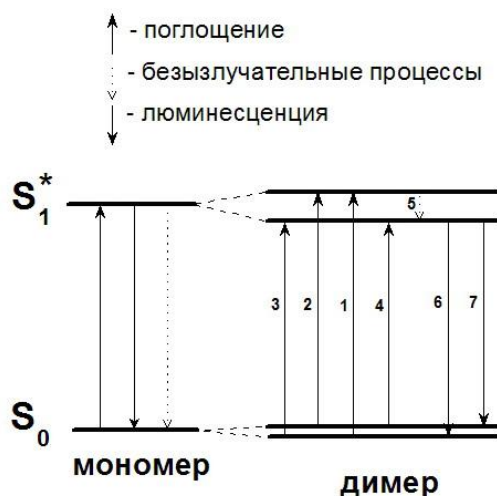


Рис. 4. Схема расщепления энергетических уровней в димере и переходы между уровнями .

Было сделано предположение, что полосы люминесценции с максимумами в области от 380 до 455 нм являются полосами люминесценции стэкинг-димеров. Для их спектров возбуждения, полученных при $\lambda_{\text{рег}} = 410$ нм и $\lambda_{\text{рег}} = 450$ нм (рис.3) удалось соотнести полосу возбуждения $\lambda_1 = 250$ нм ($\nu_1 = 40000 \text{ см}^{-1}$) с переходом 1 (см. рис.4), полосу $\lambda_2 = 260$ нм ($\nu_2 = 38460 \text{ см}^{-1}$) с переходом 2, полосу $\lambda_3 = 275$ нм ($\nu_3 = 36360 \text{ см}^{-1}$) с переходом 3, а полосу $\lambda_4 = 285$ нм ($\nu_4 = 35090 \text{ см}^{-1}$) с переходом 4. Это позволило нам оценить величины расщепления энергетических уровней образующих димер молекул урацила в основном состоянии как $1300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, а в возбужденном состоянии как $3400\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. Это позволяет также соотнести эти полосы в спектрах возбуждения ($\lambda_1 = 250$ нм, $\lambda_2 = 260$ нм, $\lambda_3 = 275$ нм, $\lambda_4 = 285$ нм) с полосами люминесценции с максимумами у 395 и 405 нм, имеющими расщепление $\sim 1375 \text{ см}^{-1}$, что близко к расщеплению основного энергетического уровня стэкинг-димера. Полоса 405 нм соотнесена с переходом 6, а полоса 395 нм с переходом 7.

Часть 2. Исследование изменения концентрации прочносвязанных стопочных димеров аденина при циклических нагревах и охлаждениях

Нами исследовались изменения концентрации стопочных агрегатов аденина и урацила в смешанных водных растворах циклических подъёмах и спадах температуры от 0 до 10°C . Изменение концентрации агрегатов отслеживалось по кинетике интенсивности характерных для них полос люминесценции в области около 400 нм (рис.5).

Оказалось, что при смешивании заранее охлаждённых (до $1\text{--}2^\circ\text{C}$) водных растворов происходит резкое падение (более 50%) люминесценции стэкинг-агрегатов, присутствующих в растворе, объясненное образованием тушащих люминесценцию водородных связей между ранее образованными в исходных растворах стэкинг-агрегатами или стэкинг-агрегатами и двумя мономерами с образованием нелюминесцирующих «дуплексов», а также изменением локальной температуры при образовании дуплексов. После стабилизации температуры интенсивность люминесценции раствора вновь растёт до $\sim 70\%$ от исходной. При последующем нагреве происходила вспышка люминесценции стэкинг-агрегатов при температурах $3\text{--}7^\circ\text{C}$ (рост интенсивности примерно на 10–15% при температурах от 3 до 7°C) с последующим падением при $\sim 10^\circ\text{C}$. Это объяснено тем, что нагрев ведёт к падению люминесценции мономеров и агрегатов за счёт температурного тушения, которое в интервале температур от 4°C до примерно 10°C с лихвой компенсируется ростом люминесценции за счёт разрыва водородных связей в образованных стэкинг-агрегатами нелюминесцирующих «дуплексах» и высвобождения в раствор стэкинг-агрегатов.



Рис. 5. Кинетика интенсивности люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{рег}} = 410$ нм) стэкинг-агрегатов аденина при добавлении холодного раствора урацила. Исходные концентрации $C_{\text{Аде}} = C_{\text{Ура}} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ М. Температура указана на рисунке.

На рис. 6 представлены данные по зависимости интенсивности люминесценции стэкинг-димеров в смешанных водных растворах аденина и урацила при циклических нагревах и охлаждениях. В первом и третьем циклах нагрев–охлаждение наблюдается рост интенсивности, во втором и четвертом циклах – некоторое падение. В среднем интенсивность люминесценции растет, что, вероятно, связано с ростом концентрации стэкинг-димеров в растворе. Наблюдаемые падения люминесценции пока не имеют окончательного объяснения. Одним из возможных толкований может быть падение концентрации стэкинг-димеров за счет перехода в бóльшие по размеру стэкинг-агрегаты.

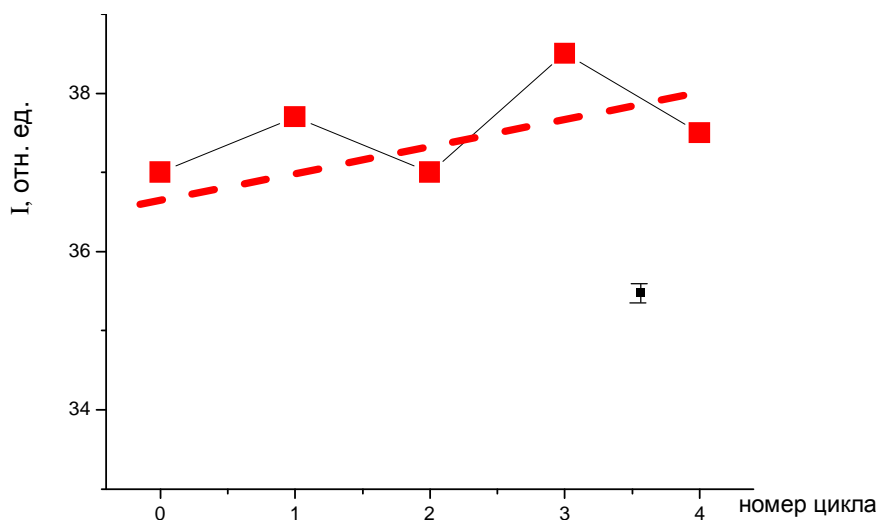


Рис. 6. Изменение интенсивности люминесценции стэкинг-димеров в смешанных водных растворах аденина и урацила при циклических нагревах и охлаждениях в интервале от 2 до 10 °С, $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{рег}} = 410$ нм.

Полученные данные подтверждают предложенную ранее в работе [2] бесферментную модель размножения в смешанных растворах комплементарных

азотистых оснований нуклеино-вых кислот при последовательных нагревах и охлаждениях.

Выводы

Подробное исследование спектров люминесценции и ее возбуждения прочносвязанных стэкинг-агрегатов (ПССА) урацила в воде привело к необходимости использования модели Никитина с экситонным расщеплением не только возбужденного, но и основного уровня вместо ранее использовавшейся модели Давыдова–Каша, в которой учтено расщепление только возбужденного уровня. Определены величины расщепления для основного ($\sim 1400 \text{ см}^{-1}$) и возбужденного ($\sim 3500 \text{ см}^{-1}$) уровней.

Получено новое качественное экспериментальное подтверждение верности предложенной ранее схемы бесферментного размножения ПССА аденина при циклических нагревах и охлаждениях смешанных растворов аденина и урацила [3].

2. Квантово-химические исследования

Квантово-химическая часть исследований на данном этапе включала в себя расчеты гибридным методом теории функционала плотности DFT/B3LYP/6-31+G(d) геометрии и основных электронных характеристик N_7H таутомера Ade и стэкинг-димеров с его участием. Исходные структуры стэкинг-димеров Ade моделировались непосредственно из молекулы диаденозин-монофосфата (ApA). Учет влияния водного растворителя производился в рамках модели поляризуемого континуума (PCM). В методическую схему расчета были включены ab initio расчеты на уровне MP2/6-31++G(d,p) потенциальной кривой полной энергии E(MP2) по параметру R (межплоскостное расстояние) для изучаемых стопочных димеров Ade, что позволило нам оценить предсказательную точность DFT-расчетов. Кроме того, в рамках метода нестационарной теории функционала плотности TDDFT/PBE/6-31+G(d) были рассчитаны и проанализированы спектры поглощения N_7H таутомера аденина и изучаемых стэкинг-димеров Ade в водном растворе. Все расчеты выполнялись с помощью лицензионной программы GAUSSIAN-03 [7], установленной на HPC-кластере факультета ПМ-ПУ СПбГУ (<https://hpc.apmath.spbu.ru/>).

Расчеты N_7 таутомера аденина в газовой фазе и в водном растворе

Важной особенностью, определяющей спектральные свойства нуклеиновых оснований, является их таутомерия. Из четырех возможных для нейтральной молекулы Ade таутомеров, соответствующих локализации протона около атомов N_1 , N_3 , N_7 и N_9 , в растворах реально обнаруживают [8] только две таутомерные амино-формы – основную N_9H форму (Ade9) и редкую N_7H форму (Ade7), ответственную за люминесценцию. Поэтому первоначально нами была оптимизирована методом B3LYP/6-31G+(d) геометрическая структура N_7H таутомера аденина в газовой фазе и с учетом водного растворителя (см. рис.1), получены основные электронные характеристики этой молекулы (полная энергия, энергии молекулярных орбиталей Кона-Шэма, зарядовое распределение, дипольный момент, колебательный спектр).

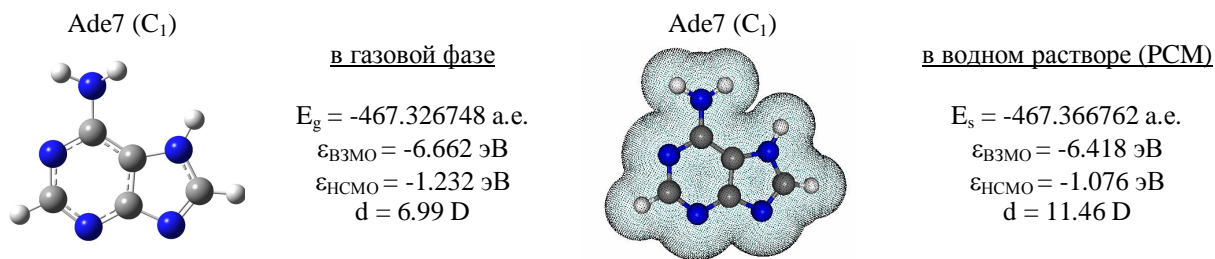


Рис.1. Геометрия и основные электронные характеристики N₇H таутомера аденина согласно расчетам B3LYP/6-31+G(d) в газовой фазе и в водном растворе.

Как видно из вышеприведенных данных (см. рис.1), при переходе из газовой фазы в водный раствор полная энергия N₇H таутомера аденина понижается на 0.04 а.у. (или 1.09 эВ) за счет учета эффектов сольватации. При этом наблюдается некоторая дестабилизация (на 0.2 эВ) энергий в молекулярном спектре. Особенно заметно увеличение дипольного момента (в 1.64 раза) молекулы Ade7 при переходе из газовой фазы в раствор: 6.99 D → 11.46 D. Аналогичные расчеты основного N₉H таутомера аденина давали меньшую стабилизацию полной энергии (0.73 эВ) и слабую стабилизацию энергий молекулярных орбиталей (на -0.04 эВ), что вполне объяснимо значительно меньшим дипольным моментом молекулы Ade9 в газовой фазе и в воде: 2.41 D и 3.46 D, соответственно.

Расчеты стэкинг-димеров Ade7 в водном растворе

Исходные структуры стэкинг-димеров Ade моделировались из молекулы диаденозинмонофосфата (ApA), в которой молекулы аденина находятся в стопочной конформации с межплоскостным расстоянием $R = 3.4 \text{ \AA}$ и углом разворота в плоскости $\theta = 36^\circ$ и связаны между собой сахарофосфатным мостиком (см. рис.2).

Из эксперимента известно [9], что в водном растворе соотношение концентраций редкого таутомера Ade7 к основному таутомеру Ade9 составляет Ade7 : Ade9 = 28% : 72%. Поэтому поиск энергетически стабильных стэкинг-димеров Ade, отвечающих за люминесценцию, осложняется возможностью образования смешанных стопочных димеров, состоящих из N₇H и N₉H таутомеров. Мы смоделировали из молекулы ApA четыре стэкинг-димера: Ade9/Ade9, Ade9/Ade7, Ade7/Ade9 и Ade7/Ade7. Такой набор исходных структур, конечно, не охватывает все возможные конформеры, например, с другими углами разворота в плоскости, но позволяет избежать трудностей их поиска при заданном угле.

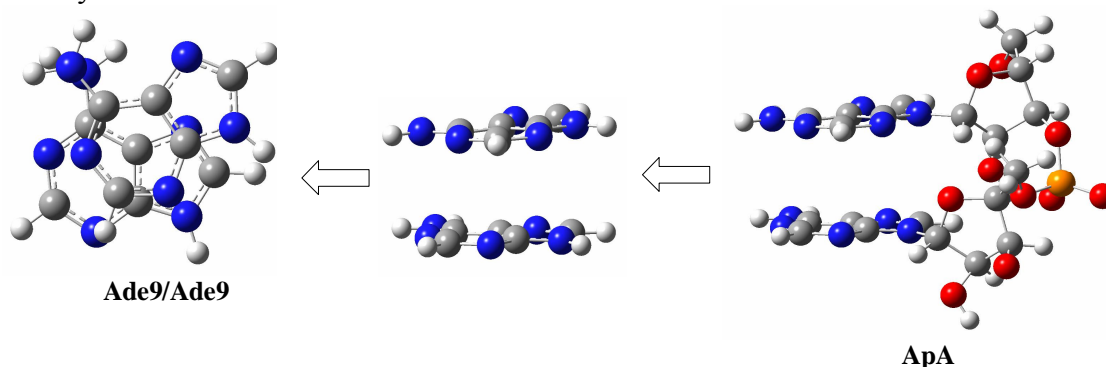


Рис. 2. Схема моделирования стэкинг-димера Ade9/Ade9 из молекулы ApA.

После оптимизации геометрии исходных структур методом B3LYP/6-31+G(d) с учетом влияния водного растворителя в рамках модели поляризуемого континуума были обнаружены следующие устойчивые в воде стопочные димеры аденина (см. рис. 3):

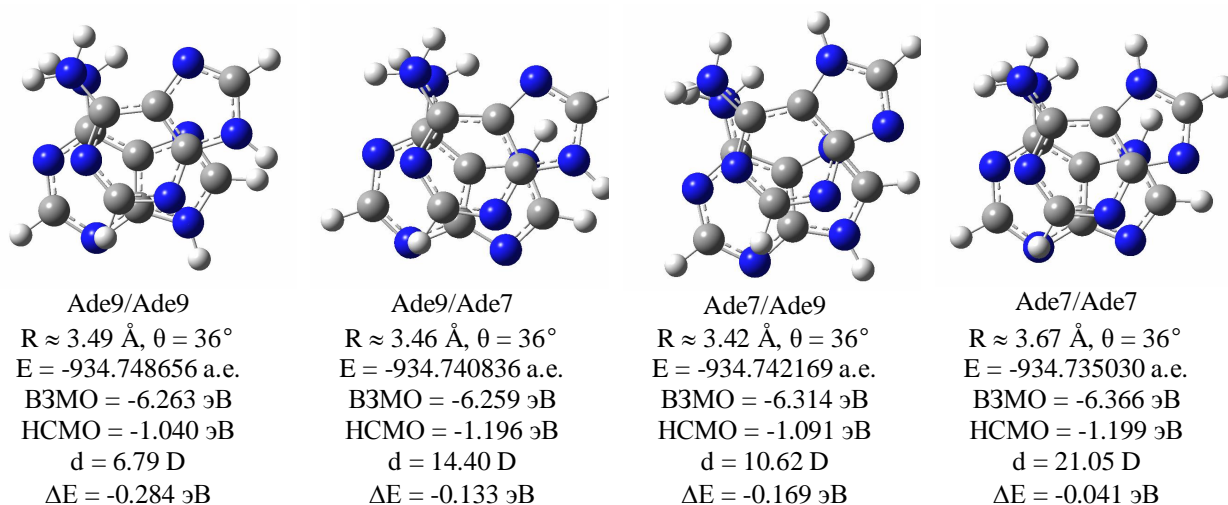


Рис. 3. Геометрия и электронные характеристики стабильных в воде стэкинг-димеров Ade.

Оказалось, что рассчитанные стопочные димеры имеют межплоскостное расстояние в пределах $R = 3.42 \div 3.67 \text{ \AA}$. Наибольший выигрыш полной энергии при взаимодействии двух мономеров имеет стопочный димер **Ade9/Ade9**: $\Delta E = -0.284 \text{ эВ}$. Смешанные димеры **Ade9/Ade7** и **Ade7/Ade9** также оказались стабильны в воде: $\Delta E = -0.133 \text{ эВ}$ и $\Delta E = -0.169 \text{ эВ}$, соответственно. А вот при образовании стопочного димера **Ade7/Ade7** выигрыш полной энергии составляет всего $\Delta E = -0.041 \text{ эВ}$, что только в полтора раза выше энергии теплового движения при стандартных условиях. Также интересно отметить, что энергии ВЗМО изучаемых стэкинг-димеров Ade близки к энергии ВЗМО верхнего основания каждого димера (у Ade9/Ade9 и Ade9/Ade7 – это таутомер Ade9; у Ade7/Ade9 и Ade7/Ade7 – это таутомер Ade7). Энергии же HСМО изучаемых стэкинг-димеров определяются энергией HСМО нижнего основания (у Ade9/Ade9 и Ade7/Ade9 – это таутомер Ade9; у Ade9/Ade7 и Ade7/Ade7 – это таутомер Ade7).

Однако не стоит абсолютизировать полученные числовые значения, они во многом зависят от выбранного обменно-корреляционного функционала и базисного набора. Как показывает опыт квантово-химических расчетов [8, 9], изучение π - π стопочного взаимодействия оказалось намного чувствительнее к используемой методологии, чем расчеты водородных (компланарных) взаимодействий. Так, оценка энергии стопочного взаимодействия очень зависит от размера базисного комплекта, используемого в *ab initio* вычислениях [10], приводя к большой ошибке суперпозиции базисного комплекта (BSSE). Кроме того, известны проблемы учета дисперсных взаимодействий методами теории функционала [13], что приводит к неправильному описанию некоторыми функционалами стопочных систем как отталкивающих, то есть не имеющих равновесной конфигурации (или минимума на ППЭ). Эти расчетные артефакты указывают на необходимость проведения дополнительных *ab initio* расчетов изучаемых стэкинг-димеров для проверки предсказательной способности методов DFT и для большей уверенности в выводах.

Поэтому в методическую схему расчета были включены *ab initio* расчеты на уровне MP2/6-31++G(d,p) потенциальных кривых полной энергии $E(\text{MP2})$ по параметру R (межплоскостное расстояние) для изучаемых стопочных димеров Ade. Межплоскостное расстояние R варьировалось от 2.9 до 3.6 \AA с шагом 0.05 \AA . Результаты этих расчетов представлены на рисунке 4.

Оказалось, что минимум полной энергии $E(\text{MP2})$ для изучаемых стопочных димеров приходится на межплоскостное расстояние $R = 3.20 \div 3.25 \text{ \AA}$, в то время как B3LYP -оптимизация геометрии этих стэкинг-димеров Ade в воде даёт расстояние в пределах $R \approx 3.42 \div 3.67 \text{ \AA}$. Согласно MP2 -расчетам, выигрыши полной энергии ΔE при образовании стопочных димеров из N_7H и N_9H таутомеров равны соответственно:

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Ade9/Ade9}) &= -0.558 \text{ эВ при равновесной геометрии } R = 3.20 \text{ \AA}; \\ \Delta E(\text{Ade9/Ade7}) &= -0.595 \text{ эВ при равновесной геометрии } R = 3.20 \text{ \AA}; \\ \Delta E(\text{Ade7/Ade9}) &= -0.498 \text{ эВ при равновесной геометрии } R = 3.25 \text{ \AA}; \\ \Delta E(\text{Ade7/Ade7}) &= -0.564 \text{ эВ при равновесной геометрии } R = 3.20 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

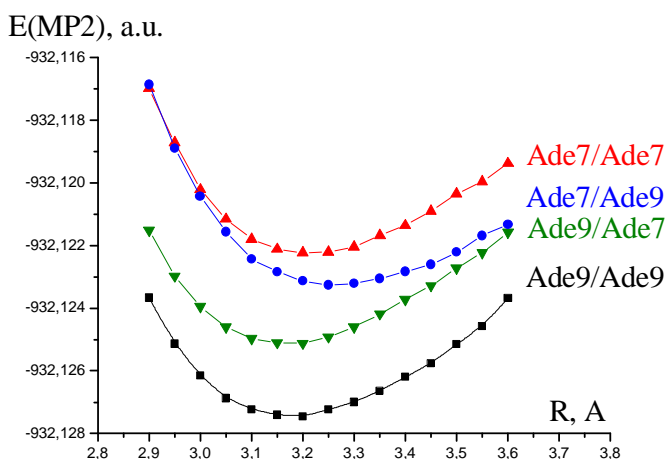


Рис. 4. Потенциальные кривые полной энергии $E(\text{MP2})$ по параметру R (межплоскостное расстояние) для изучаемых стэкинг-димеров Ade.

В B3LYP -расчетах выигрыш полной энергии ΔE при образовании стопочных димеров Ade составил от -0.04 эВ до -0.28 эВ . Полученные результаты указывают на неоднозначность описания π - π стопочного взаимодействия различными квантово-химическими подходами. Ясность по данному вопросу могли бы внести *ab initio* расчеты более высокого уровня (CASPT2 или CCSD (T)), однако в силу своей большой ресурсоемкости они пока мало доступны.

Расчеты спектров поглощения N_7H таутомера аденина

Как уже отмечалось выше, в водном растворе наблюдается только люминесценция N_7H таутомера аденина и стэкинг-димеров с его участием. Нами были проведены расчеты электронного спектра поглощения молекулы Ade7 методом нестационарной теории функционала плотности TDDFT/PBE в газовой фазе и с учетом влияния водного растворителя. Известно, что экспериментальный спектр возбуждения люминесценции N_7H таутомера аденина в растворе имеет максимум при 270 нм [1]. На молекулярном уровне эта величина соответствует энергии первой полосы поглощения равной 4.90 эВ . Простейшим теоретическим способом оценки энергии первой полосы поглощения является разность между энергиями низшей свободной (НСМО) и высшей занятой (ВЗМО) молекулярных орбиталей: $\varepsilon_I = \varepsilon_{\text{НСМО}} - \varepsilon_{\text{ВЗМО}}$. В случае расчетов методом B3LYP/6-31+G(d) в газовой фазе разность энергий НСМО и ВЗМО (см. рис.1) молекулы Ade7 равна $\varepsilon_I = 5.43 \text{ эВ}$; в водном растворе $\varepsilon_I = 5.34 \text{ эВ}$, что существенно выше экспериментального значения.

Из практики квантово-химических расчетов известно [12], что точность оценки энергий полос поглощения сильно зависит от выбранного базиса, а также от выбора

обменно-корреляционного функционала. В предшествующих расчетах электронного спектра Ade9 хорошее согласие с экспериментальными данными было получено при использовании градиентно-подправленного функционала PBE [11]. С целью выбора оптимального базиса для вычислений более сложных спектров стопочных димеров PBE-расчеты молекулы Ade7 были проведены с различными базисными наборами. Результаты этих расчетов суммированы в таблице 1. Наилучшее согласие с экспериментальной энергией первой полосы поглощения было достигнуто при использовании базиса 6-31+G(d).

Таблица 1. Энергии электронных переходов (nm) и силы осцилляторов (f) N₇H таутомера аденина согласно TDDFT расчетам в газовой фазе и в водном растворе.

	газовая фаза	водный раствор (PCM)
PBE/6-31G	267.50 nm (f = 0.0133) 263.93 nm (f = 0.0610) 239.60 nm (f = 0.0209)	263.81 nm (f = 0.1313) 249.64 nm (f = 0.0335)
PBE/6-31G(d)	265.37 nm (f = 0.0798) 239.63 nm (f = 0.0095)	265.07 nm (f = 0.1339) 249.6 nm (f = 0.0229)
PBE/6-31+G	267.84 nm (f = 0.0716) 263.18 nm (f = 0.0116) 261.77 nm (f = 0.0227) 241.59 nm (f = 0.0160)	268.93 nm (f = 0.1729) 252.87 nm (f = 0.0343)
PBE/6-31+G(d)	271.31 nm (f = 0.0453) 266.12 nm (f = 0.0383) 262.35 nm (f = 0.0252) 226.22 nm (f = 0.0167)	274.94 nm (f = 0.0315) 270.00 nm (f = 0.1469) 253.03 nm (f = 0.0228)
PBE/6-31++G	270.18 nm (f = 0.0275) 268.39 nm (f = 0.0585) 263.28 nm (f = 0.0159) 240.96 nm (f = 0.0106)	269.00 nm (f = 0.1734) 252.89 nm (f = 0.0343)
PBE/6-31++G(d)	268.77 nm (f = 0.1036) 242.46 nm (f = 0.0061)	275.03 nm (f = 0.0318) 270.07 nm (f = 0.1466) 253.07 nm (f = 0.0227)
PBE/6-31++G(d,p)	269.17 nm (f = 0.1029) 242.68 nm (f = 0.0059)	275.77 nm (f = 0.0287) 270.62 nm (f = 0.1500) 253.29 nm (f = 0.0219)

На рисунке 5 представлен электронный спектр поглощения N₇H таутомера аденина, рассчитанный методом PBE/6-31+G(d) с учетом влияния растворителя. Он имеет три разрешенных перехода: 275.01 нм (f = 0.0315), 270.00 нм (f = 0.1469) и 253.29 нм (f = 0.0219). По своей природе, согласно расчетам, это $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ электронные переходы преимущественно с первых трех занятых МО на первые две вакантных МО (см. рис. 5).

Расчеты спектров поглощения стопочных димеров Ade

Экспериментальные спектры возбуждения люминесценции стопочных димеров Ade с участием N₇H таутомера аденина имеют три широкие полосы при 260 нм, 275 нм и 288 нм. Спектры возбуждения люминесценции стопочных димеров N₉H таутомера аденина возможно получить только опосредованно, например, в составе молекулы диаденозинмонофосфат (ApA) [1]. Для сравнительного анализа спектров возбуждения люминесценции стопочных агрегатов аденина в рамках метода TDDFT/PBE/6-31+G(d) были рассчитаны спектры поглощения в водном растворе изучаемых стэкинг-димеров аденина, состоящих из редкого N₇H и основного N₉H таутомеров. Расчеты производились при равновесной конфигурации атомов, полученной в MP2-расчетах (межплоскостное расстояние R = 3.20÷3.25 Å). Электронные спектры поглощения стопочных димеров Ade9/Ade7, Ade7/Ade9, Ade7/Ade7 и Ade9/Ade9 представлены на рисунках 6 и 7.

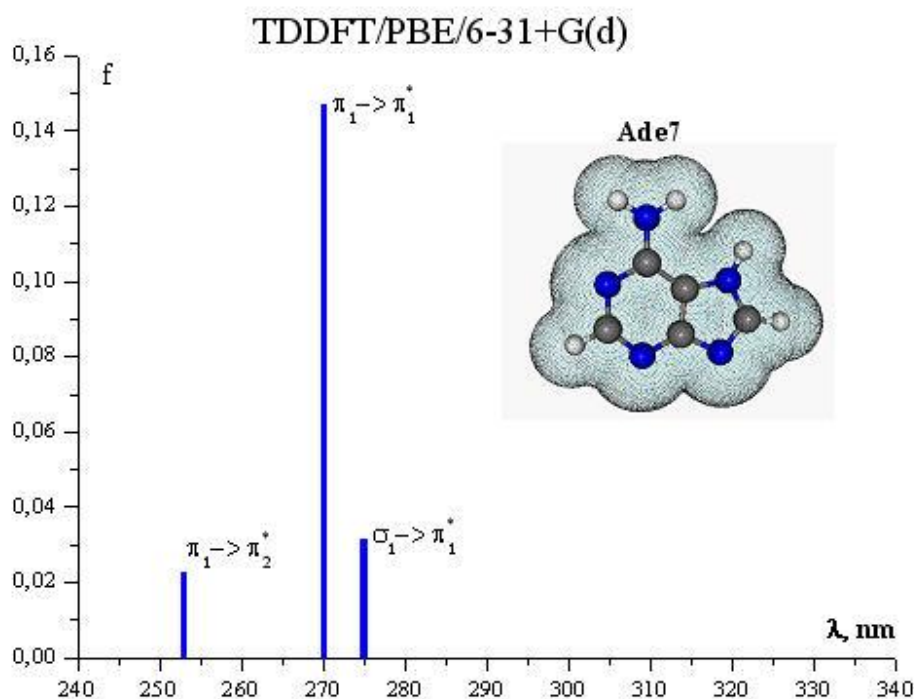


Рис. 5. Электронный спектр поглощения N₇H таутомера Ade в водном растворе согласно PBE/6-31+G(d) расчетам.

Электронный спектр поглощения стэкинг-димера **Ade9/Ade7** имеет максимум при 274.3 нм ($f = 0.099$) и несколько разрешенных переходов как в длинноволновой (277–292 нм), так и в коротковолновой области (262–245 нм). По своей природе это $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ электронные переходы преимущественно с первых шести занятых МО на первые четыре вакантных МО (подробнее см. рис. 6). Интересно отметить появление небольших полос в длинноволновой области 323–337 нм, указывающих на взаимодействие между таутомерами Ade7 и Ade9. Этот расчетный спектр (три интегральные полосы при 253, 274 и 284 нм) наиболее близок к экспериментальному, имеющему три широкие полосы при 260, 275 и 288 нм.

Спектр поглощения **Ade7/Ade9** также имеет максимум при 268 нм ($f = 0.148$) и электронные переходы в длинноволновой (271–285 нм) и коротковолновой (242–256 нм) областях. Спектр поглощения **Ade7/Ade7** характеризуется максимумом при 273 нм ($f = 0.152$) и широкими интегральными полосами в длинноволновой (275–290 нм) и коротковолновой (244–263 нм) областях. Детальная интерпретация всех полос представлена на рисунке 6.

Электронный спектр поглощения димера **Ade9/Ade9** (см. рис. 7) имеет максимум при 269.1 нм, близкий по своему значению к величине энергии первой полосы поглощения таутомера Ade9 (267 нм, согласно расчетам). Длинноволновые переходы 271–284 нм формируют полосу с усредненным максимумом при 277 нм. Эта интегральная полоса 277 нм вместе с коротковолновой полосой с максимумом при 254.6 нм ($f = 0.091$) могут отвечать за экситонное расщепление, наблюдаемое в экспериментальном спектре возбуждения люминесценции, например, АрА [1]. В этом случае величина экситонного расщепления составляет $2\Delta E \approx 3115 \text{ см}^{-1}$, что практически совпадает с экспериментальным значением.

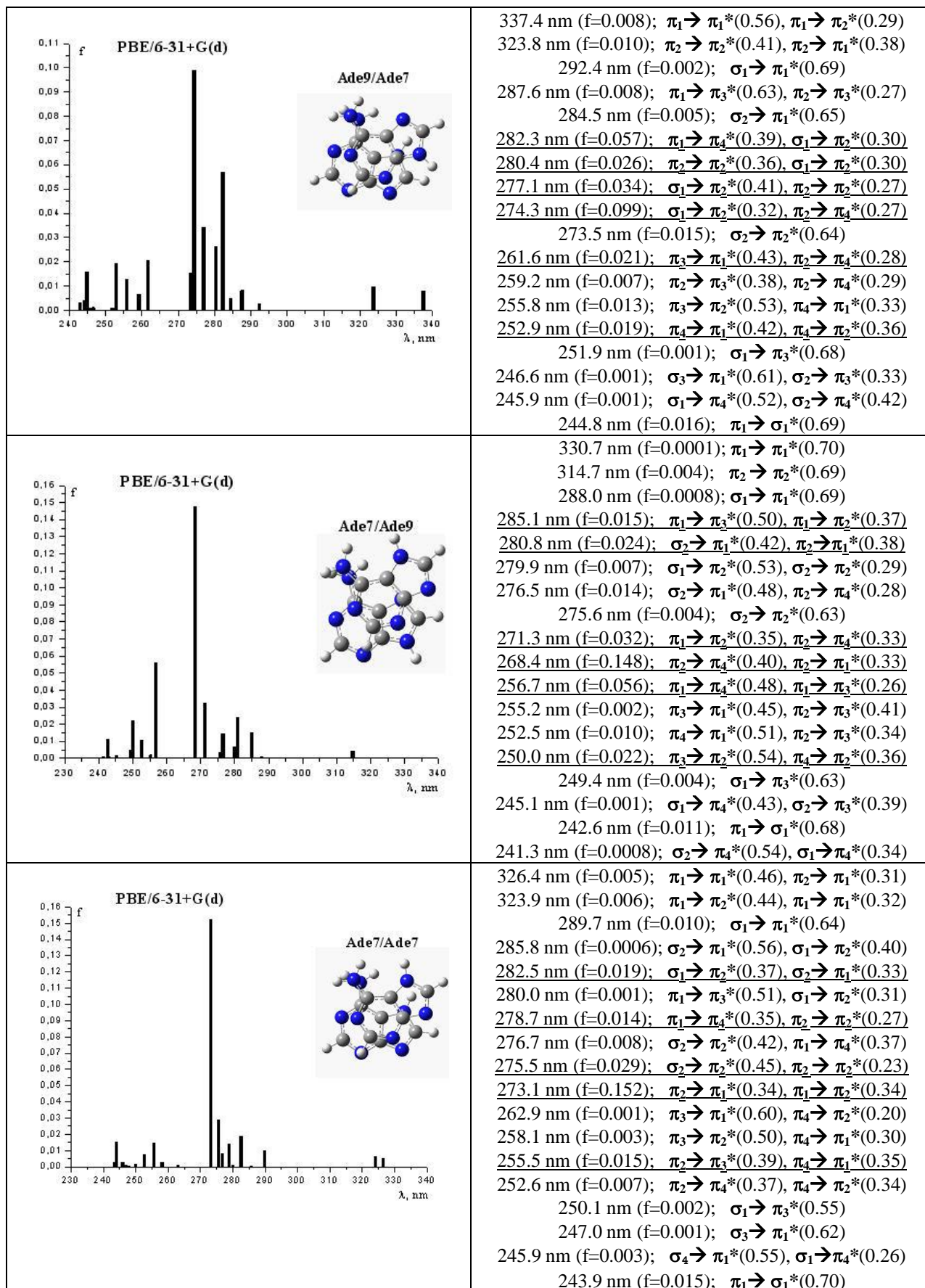


Рис. 6. Электронные спектры поглощения стэкинг-димеров Ade9/Ade7, Ade7/Ade9 и Ade7/Ade7.

Таким образом, квантово-химическое моделирование электронных спектров поглощения стопочных димеров Ade методом TDDFT/PBE/6-31+G(d) с учетом сольватационных эффектов в рамках модели поляризуемого континуума правильно воспроизводит основные характеристики спектров возбуждения люминесценции изучаемых объектов.

Выводы

Проведенные квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности B3LYP/6-31+G(d) выявили существование энергетически стабильных в водном растворе стэкинг-димеров аденина с участием редкой N₇H аминок-формы, ответственной за люминесценцию. В схему расчета были включены ab initio расчеты MP2/6-31++G(d,p) потенциальной кривой полной энергии E(MP2) по параметру R (межплоскостное расстояние) для изучаемых стэкинг-димеров Ade, что позволило нам оценить предсказательную точность DFT-расчетов. Оказалось, что минимум полной энергии E(MP2) приходится на межплоскостное расстояние R = 3.20÷3.25 Å, в то время как B3LYP-оптимизация геометрии стэкинг-димеров Ade в водном растворе даёт расстояние в пределах R ≈ 3.42÷3.67 Å. Согласно B3LYP-расчетам выигрыш полной энергии ΔE при образовании стопочных димеров с участием N₇ таутомера Ade составил от -0.04 эВ до -0.28 эВ. В MP2-расчетах выигрыш полной энергии равен ΔE = -0.5÷-0.6 эВ. Полученные результаты указывают на неоднозначность описания π-π стопочного взаимодействия различными квантово-химическими подходами. Ясность по данному вопросу могли бы внести ab initio расчеты более высокого уровня (CASPT2 или CCSD (T)), однако в силу своей большой ресурсоемкости они пока мало доступны.

В рамках метода TDDFT были подобраны оптимальные параметры для расчетов спектров поглощения изучаемых стэкинг-димеров Ade в водном растворе. Наилучшее согласие со спектром возбуждения люминесценции N₇ таутомера Ade, имеющем максимум при 270 nm, было получено в расчетах методом PBE/6-31+G(d): 253 nm (f = 0.023), 270 nm (f = 0.147), 275 nm (f = 0.032). Проведенным анализ рассчитанных методом PBE/6-31+G(d) спектров поглощения стабильных в воде стэкинг-димеров аденина с участием N₇H и N₉H таутомеров показал хорошую корреляцию с экспериментальным спектром возбуждения люминесценции.

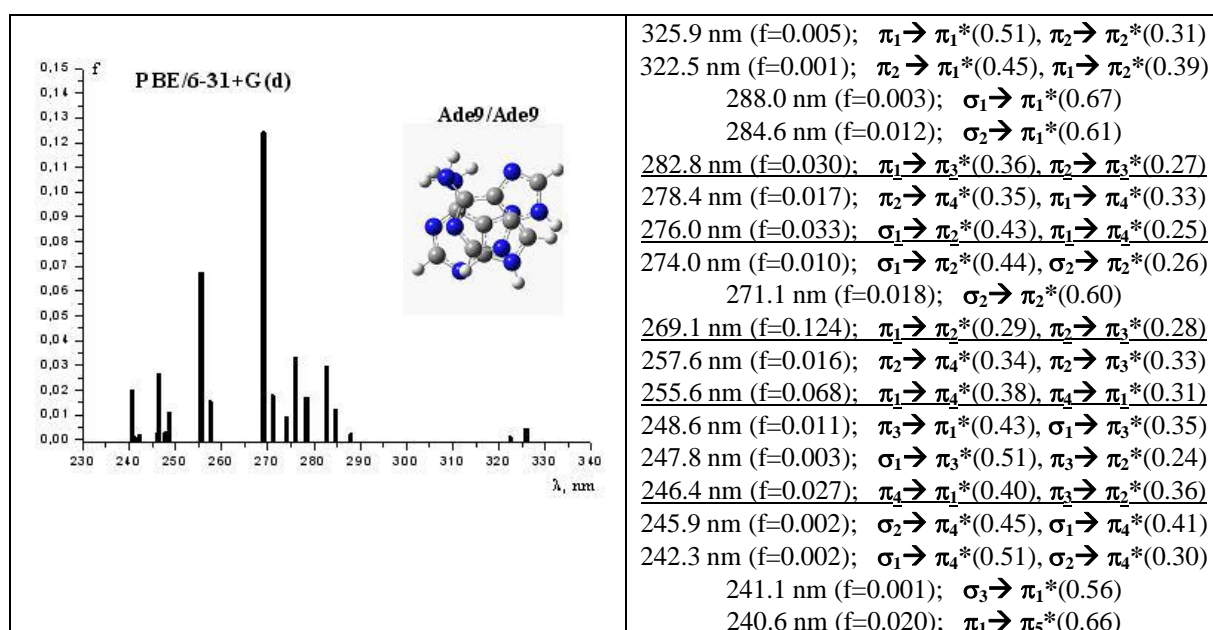


Рис. 7. Электронный спектр поглощения стэкинг-димера Ade9/Ade9.

Литература

1. В. Зенгер. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1987, 584 с.
2. Рапопорт В.Л., Малкин В.М., Зорина С.В., Комаров С.М., Горючко В.В. Люминесцентное обнаружение прочносвязанных стэкинг-агрегатов аденина и аденозина в водных растворах – кандидатов на роль первичных генетических матриц. ДАН, 2006, т.406, №3, с.402.
3. Рапопорт В.Л., Малкин В.М., Быков Н.А., Горючко В.В. Люминесцентное обнаружение и изучение прочносвязанных стэкинг-агрегатов азотистых оснований нуклеиновых кислот, нуклеозидов и нуклеотидов в воде и на поверхности кварца – кандидатов на роль первых генетических матриц. «Проблемы зарождения и эволюции биосферы». Ред. акад. Э.М. Галимов, М. 2008, с.169.
4. M. Kasha, H.R. Rawls, M.A. El-Bayomi. The exciton model in molecular spectroscopy. Pure and Appl. Chem., 1965, vol. 11, №3, p.371.
5. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968.
6. S. Nikitine. J. Chem. Phys., 47 (50) 613; 50 (53) 407.
7. Gaussian 03, Revision B.05, Frisch M.J., et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
8. А.В. Бородавкин, Э.И. Будовский, Ю.В. Морозов и др. Электронная структура, УФ-спектры поглощения и реакционная способность нуклеиновых кислот. // Сер. «Молекулярная биология», т. 14, под ред. М.В. Волькенштейна, М.: Итоги науки и техники, 1977, с.78.
9. M. Dreyfus, G. Dodin, O. Bensaude, J.E. Dubois // J. Am. Chem. Soc., 97, 1975, p.2369.
10. M. Swart, T. Wijst, C.F. Guerra, and F.M. Bickelhaupt. π - π stacking tackled with Density Functional Theory. // J. Mol. Model. (2007) 13, pp.1245.
11. G. Olaso-Gonzalez, D. Roca-Sanjuan, L. Serrano-Andres, and M. Merchan. Toward the understanding of DNA fluorescence: The singlet excimer of cytosine. J. Chem. Phys., 125, 231102 (2006).
12. И.В. Крауклис, В.Г. Маслов, Ю.В. Чижов. Стационарная и нестационарная теория функционала плотности в приложении к задачам нанофотоники. Учеб.-метод. пособие, СПбГУ, 2007, 219 с.
13. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

АБИОГЕННЫЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ УДАРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПЛАНЕТАХ И МАЛЫХ ТЕЛАХ В СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЕ

Научный руководитель: к.ф.-м.н. М.В. Герасимов

Исполнители: Э.Н. Сафонова, Ю.П. Диков, О.И. Яковлев, Н.И. Ильюхина,
Т.Н. Емельянова, М.И. Булеев

Институт космических исследований РАН

Роль высокоскоростных ударных процессов в преобразовании поверхности и атмосферы ранней Земли весьма значительна. Ударные процессы способствовали механическому, термическому и химическому преобразованию пород поверхности, а мощная дегазация могла влиять на состав ранней атмосферы. В предыдущих исследованиях было продемонстрировано, что большая часть углеродистого вещества как планеты-мишени, так и привносимого извне материала выгорала в ударных процессах при высоких температурах в облаке испаренного вещества с образованием СО и СО₂. Причиной выгорания был кислород, образующийся при термодиссоциации петрогенных окислов. Одним из результатов термодиссоциации являются окислительно-восстановительные изменения в веществе, претерпевшем мощное ударное воздействие. Заметным эффектом таких изменений является образование металлической фазы железа.

Существует определенная связь между появлением металлической фазы в силикатном расплаве и высокотемпературным воздействием на силикаты в ударных процессах. Эта взаимосвязь прослеживается как при анализе природных импактных образований (в основном, в лунном веществе), так и во многих ударных и высокотемпературных экспериментах. Было выявлено, что металлическое железо возникает в силикатном расплаве в виде рассеянных шариков нанометрового размера, которые эффективно выталкиваются на поверхность расплавленных частиц из-за эффекта несмешиваемости (см. Рис. 1). Эти нанометровые металлические частицы, как предполагается, играют важную роль в катализе органических соединений на поверхности диспергированного силикатного вещества (конденсированные частицы и капли расплава) в облаке пара. Процессу формирования металлических наноразмерных частиц в условиях высокотемпературного облака пара было уделено внимание в отчетный период.

Можно выделить два основных механизма образования металлической фазы железа: термовосстановление при высокой температуре продуктов ударного процесса (то есть, путем прямого разложения окисных форм железа) и химическое взаимодействие окисленного железа с восстановителями типа Н₂, С, S, др.

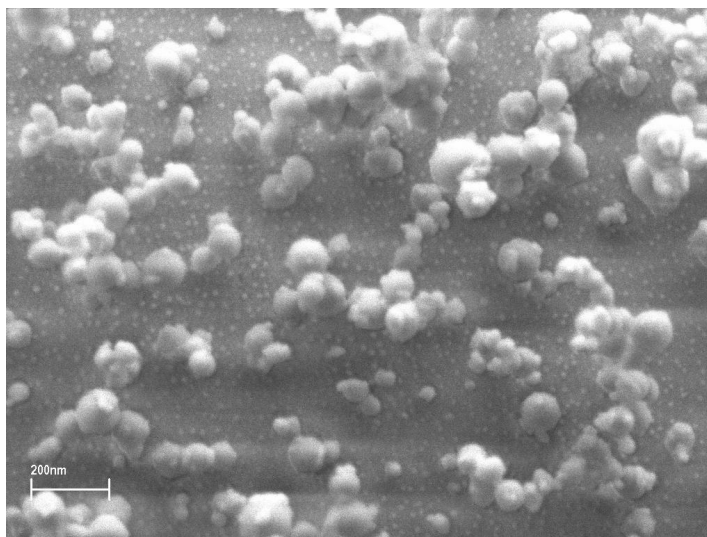


Рис. 1. Участок поверхности капли расплава, полученной в эксперименте с лазерным испарением метеорита Мерчисон. На поверхности находятся частицы конденсата размером 50-100 нм и частицы самородного железа размером ~ 10 нм.

В наших экспериментах по моделированию ударно-испарительных процессов изучались проблемы восстановления железа. Эксперименты по моделированию высокотемпературного плавления и испарения образцов были выполнены на лазерной установке. Характерная температура на образце составляла 4000-5000 К при длительности лазерного импульса $\sim 10^{-3}$ сек. Эксперименты проводились в камере объемом $\sim 500 \text{ см}^3$ в атмосфере He при 1 атм (см. Рис. 2). Данное условие опыта исключало какое-либо окислительно-восстановительное воздействие окружающей среды на процесс плавления и испарения. Пучок лазерного излучения, с диаметром фокусировки $\sim 3 \text{ мм}$, расплавлял и испарял несколько десятков мг образца. В опытах на пути разлета облака пара на расстоянии $\sim 7 \text{ см}$ от образца устанавливался экран (из Ni-фольги), на поверхности которого происходило осаждение продуктов парового облака. Приведенная толщина пленок по суммарной экспозиции её травления ионами Ag^+ была эквивалентна слою кварца толщиной $\sim 10^3\text{-}10^4 \text{ \AA}$.

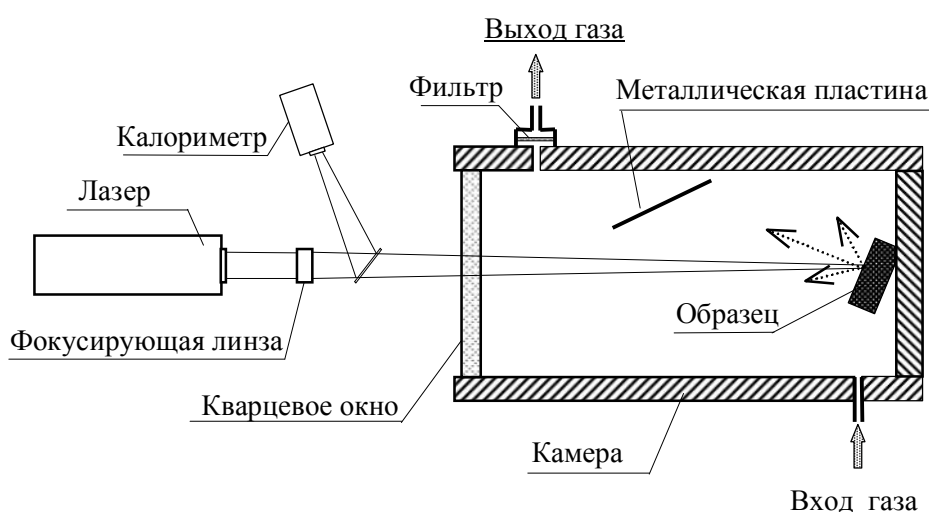


Рис. 2. Схема экспериментальной установки по моделированию ударно-испарительных процессов.

Структурно-химический анализ конденсата был выполнен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS анализ) на спектрометре ESCA-5950 (Hewlett-Packard). Источником возбуждения фотоэлектронов служило монохроматическое K_{α} излучение. Вакуум в рабочей камере составлял 10^{-8} торр. Калибровка спектров осуществлялась по линии 1s электронов углерода ($E_{\text{связи}} = 284.8$ eV). Энергетическое разрешение линий составляло ~ 0.8 eV. Точность положения линий в максимуме равнялось ± 0.1 eV. Погрешность при оценке содержания элементов составляла $\pm 5\%$ при абсолютной концентрации >10 ат.%; более низкие (<10 ат.%) концентрации определялись с точностью $\pm 10\%$. Анализ производился послойно с шагом травления конденсатной пленки ионами Ar^+ , эквивалентному экспозиции травления слоя кварца 50–300Å. Аналитический метод позволял определять концентрацию элемента в слоях конденсата и его валентное состояние.

Термический механизм восстановления был подтвержден в экспериментах с образцами оливина и пироксена. Образцы не содержали заметных количеств летучих компонентов, способных обеспечить обменную реакцию восстановления, но восстановление железа составляло до нескольких десятков процентов от общего содержания железа в оливине (см. Рис. 3).

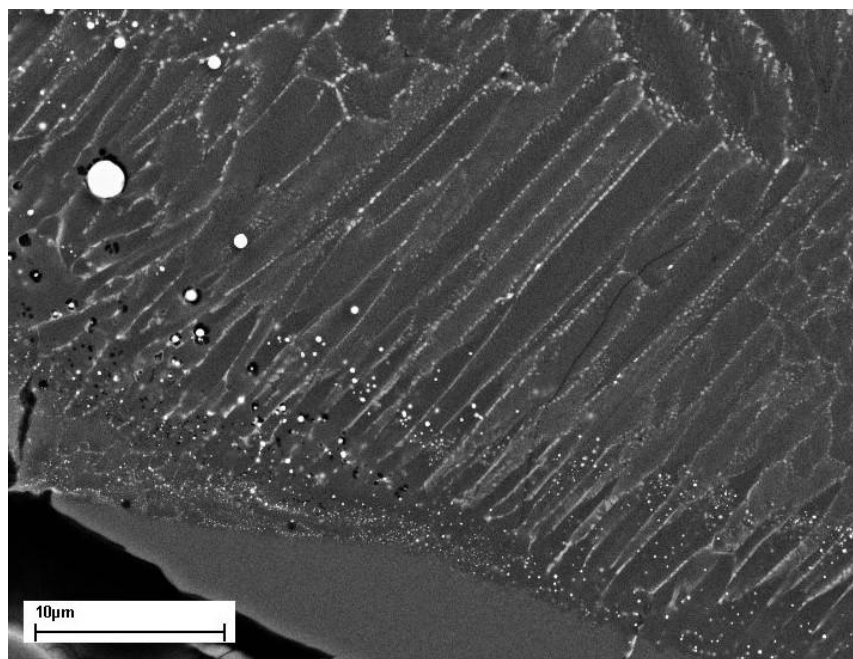


Рис. 3. Шарики металлического железа (белые) в слое закаленного расплава в лазерном эксперименте с оливином. В нижней части фотографии виден неизменный оливин (монотонный серый слой). Фотография получена на сканирующем электронном микроскопе в отраженных электронах.

Послойный анализ слоя осажденного конденсата для всех образцов также показал присутствие в нем значительного количества железа в форме Fe^0 .

В ходе рентгено-фотоэлектронного анализа конденсата были обнаружены признаки реакции диспропорционирования закисной формы железа:



Результаты анализов однозначно показали, что в конденсате присутствуют все валентные формы железа (Fe^0 , Fe^{2+} и Fe^{3+}). Появление нульвалентной формы железа находилось в корреляции с увеличением концентрации его в трёхвалентной форме и в антикорреляции с концентрацией его в закисной форме (см. Рис. 4). Соотношения

добавленных к исходной концентрации валентных форм железа были близки по стехиометрии реакции диспропорционирования ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0 = 2$).

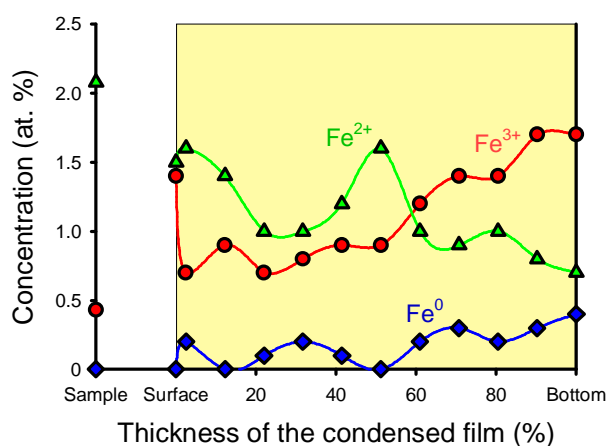


Рис. 4. Профили концентраций железа в форме Fe^0 , Fe^{2+} и Fe^{3+} в слое конденсата из эксперимента с авгитом. Значения на оси ординат показывают соответствующие концентрации форм железа в исходном образце.

Аналогичные признаки реакции, а именно наличие формы Fe^{3+} , впервые были обнаружены в конденсатных слоях реголита «Луны-16» (образец Л1639). В среднем по слою лунного конденсата соотношения валентных форм железа составили: $\text{Fe}^0 : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1.2 : 1.9 : 0.7$. Предполагается, что формирование формы Fe^{3+} произошло в результате реакции диспропорционирования при разлете и охлаждении ударно-образованного облака пара.

Другой эффект, который наблюдался в экспериментах, было резкое обогащение формирующихся частиц металлического железа сидерофильными элементами. Так в шариках металлического железа в эксперименте с оливином концентрация никеля наблюдалась до нескольких процентов. Это обстоятельство указывает на важный эффект, связанный с процессом восстановления. Зародыши металлического железа образуются по всему объему высокотемпературного расплава. При их образовании происходит переход части сидерофильных элементов из ближайшего окружения в металлическую фазу в соответствии с термодинамически определенными пропорциями. При движении расплава происходит объединение мелких частиц металлического железа в крупные, а сидерофильные элементы, абсорбируются со значительного объема расплава и переходят в эти крупные частицы. Этот процесс происходит достаточно быстро (в условиях эксперимента за времена менее 10^{-3} с). В дальнейшем эти металлические частицы из-за эффекта несмешиваемости легко распыляются из силикатного расплава в облако пара. С нашей точки зрения этот эффект важен как для понимания динамики сидерофильных элементов в ударном процессе, так и для формирования разнообразия каталитических свойств конденсированного вещества для синтеза органических компонентов. Этот эффект заслуживает дальнейшего изучения.

Существенной частью работ в отчетный период было изготовление пиролитической установки для обеспечения планируемых экспериментов по изучению высококонденсированного органического вещества, как формирующегося в модельных ударных экспериментах, так и в природных объектах, в частности, в метеоритах. Диапазон рабочих температур в установке планируется до 1200°C . Установка может быть соединена прямым вводом через накопительную систему в хромато-масс-спектрометр. Первые результаты планируется получить на установке в начале 2010 года.

Публикации

1. *M. V. Gerasimov and E. N. Safonova* (2009) Possible composition of the early impact-generated atmosphere and its role in the origin of life. In: *European Planetary Science Congress*, vol. 4, EPSC2009-675.
2. *M. V. Gerasimov, Yu. P. Dikov, O. I. Yakovlev* (2009) The Effect of Reduction of Elements on Their Dynamics During an Impact. In: *The First Arab Impact Cratering and Astrogeology Conference*, Amman - Jordan, University of Jordan, p. 22.

НОВЫЙ МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАЗМЕННОМ ФАКЕЛЕ СВЕРХВЫСОКОСКОРОСТНОГО (СВС) УДАРА НА РАННЕЙ ЗЕМЛЕ И В МЕЖЗВЁЗДНЫХ ОБЛАКАХ

Научный руководитель: проф. Г.Г. Манагадзе

Институт космических исследований РАН

В кратком изложении рабочая программа на 2009 год по данному проекту включала:

1. Воспроизведение опытов проведённых ранее по синтезу аминокислот при диаметре лазерного пятна равного ~50 мкм и при добавлении в состав мишени Р.
2. Исследования эффекта увеличения массы и усложнения структуры синтезированных ОС с увеличением эффективного размера области плазмообразования.
3. Исследования процесса синтеза ОС в проникающих ударах метеоритов. Модель Европы, Энцелад, Титана, при формировании плазменного факела под водой.

1. Синтез нуклеотидов и их олигомеров

Естественным продолжением работ по изучению возможности синтеза в плазменном факеле мономеров аминокислот и их олигомеров, являлись исследования процесса образования в аналогичных условиях нуклеотидов и их производных. Повышенный интерес к органическим соединениям этого класса объясняется тем, что во многих гипотетических моделях, для возникновения простейшего живого существа в качестве основной молекулы предлагается РНК.

Для экспериментального исследования возможности синтеза в факельной плазме нуклеотидов и их олигомеров, в состав мишени, подвергающийся воздействию лазерного излучения, дополнительно к С, О, N, и H, был введен Р- ключевой элемент, необходимый для образования нуклеиновых кислот.

С этой целью, была создана мишень для воздействия лазера, в которой, мелкодисперсный порошок 13-го изотопа углерода замешивался с порошком гидроортофосфата аммония - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Оба ингредиента представляли собой вещества сверхвысокой очистки.

Мишень подвергалась воздействию ИК - лазера, работающего в режиме импульсной добротности на длине волны 1.06 мкм, для которой протяженность импульса составляла 0.3нс. с обеспечением плотности мощности равной $W=10^9$ Вт.см.⁻².с.⁻¹ Диаметр фокального пятна лазерного воздействия составлял величину 50 мкм.

В зарегистрированных массовых спектрах наблюдались некоторые характерные особенности, которые заключались в следующем: массовые пики четко разделялись на две группы. Первая из них, как это отчетливо видно на рис. 1.1 располагалась в интервале масс от 100 до 400 а. е. м. при максимуме амплитуды распределение пиков отвечающим массам 200-300 а. е. м. Вторая группа пиков занимала область от 1000 до 4000 а. е. м. В интервале масс от 450 и до 960 а. е. м. наблюдается минимум интенсивности амплитуды пиков. С увеличением масштаба массовой шкалы, для первой группы пиков, как это хорошо видно на рис.1.2, проявляется т. н. «углеродная гребёнка», шагом в 13 а. е. м. с большим количеством промежуточных массовых пиков, расположенных между пиками C_N , где N изменяется от 9 до 32. Такая периодичность массовых пиков в первой группе

наблюдается практически в каждом спектре, вместе со значительными смещениями иногда максимума их распределения.

Во второй группе массовых пиков подобная периодичность не наблюдается, и стабильность их появления менее выражена. Однако, отдельные массовые пики второй группы могут достигать величин от 10 000 до 20 000 а. е. м. т.е. соответствовать олигонуклеотиду (в том случае если он действительно возник) состоящему из 30-60 мономеров.

При проведении анализа наблюдаемых массовых спектров, с целью интерпретации полученных результатов, ограничимся рассмотрением массовых пиков находящихся только в первой и во второй группах, так как, из-за высокой воспроизводимости их следует отнести к наиболее достоверным.

Сравнение распределения массовых пиков первой группы, с распределением пиков полученных при синтезе аминокислот, т. е. в отсутствие Р, показывает, что при его добавлении произошёл сдвиг максимума распределения массовых пиков первой группы вправо. Это, вероятно, связано с «утяжелением» органических соединений при введении Р в состав мишени. Это означает что, в процессе синтеза были образованы органические соединения, в состав которых наряду с С, О, N, и H, были включены, и атомы Р. Синтезированные в факеле органические соединения, из-за стохастического характера процесса, могут обладать произвольной структурой, например, «нуклеотидной». Такое предположение основано на том, что средняя масса органических соединений первой группы с хорошей точностью совпадает с массами нуклеотидов. Это позволяет сделать важное заключение, что в составе первой группы, наряду с другими молекулами, в неопределённом количестве могут находиться и нуклеотиды. Во всяком случае, химические законы, запрещающие такой процесс пока неизвестны.

Такое предположение, косвенно подтверждается отсутствием массовых пиков на участке от 450 до 900 а. е. м. и их появлением далее для величин массы, отвечающим димерам, тримерам и олигомерам нуклеотидов предположительно синтезированных в плазменном факеле.

Следует ещё раз подчеркнуть, что изложенное выше является только лишь интерпретацией полученных экспериментальных результатов, за которой предполагается провести и отождествление синтезированных органических соединений. Какова необходимость, при стихийном синтезе органических соединений в факельной плазме, проведения подобных, сложнейших масс-спектрометрических измерений и, что они могут дать при анализе макромолекул, можно отнести к вопросам дискуссионным. Для этого имеются серьёзные аргументы.

2. Исследования эффекта увеличения массы и усложнению структуры синтезированных ОС

Зависимость массы различных органических соединений, синтезированных в плазменном факеле от эффективного диаметра ударника, состава мишени и протяженности лазерного воздействия представлена на рис.2.1. Этот график суммирует результаты синтеза органических соединений полученные в различных опытах. Из органических соединений, представленных на графике, те, которые удалось отождествить отмечены звёздочкой (*). Представленная на рис.2.1 проведённая грубая графическая экстраполяция полученных результатов, показывает, что при эффективном диаметре ударника 1 см молекулярная масса образованных органических соединений может достигать до $5 \cdot 10^5$ а.е.м., что существенно выше предполагаемой максимальной массы гипотетического протовироида, представляющего собой первичную формы живой материи.

Представленные выше результаты экспериментов по моделированию с помощью лазерного воздействия плазменного факела ударной природы свидетельствуют о том, что

в плазме обеспечивается высокоэффективный синтез органических соединений. Эти результаты можно считать достоверными и для плазменного факела ударного воздействия.

Возможность синтеза органических соединений в факеле следует отнести к процессу, естественному, так как плазменное образование такого рода можно рассматривать как частный случай плазмохимического реактора. Природный реактор такого типа, обладая высокой каталитической активностью, в настоящее время относится к малоизученной среде. Однако можно полагать, что увеличение области плазмообразования приведет к значительным усложнениям синтезированных органических соединений.

Новым результатом является возможность синтеза в плазменном факеле ударной природы простых и сложных органических соединений и идея использования этого механизма для объяснения абиогенного синтеза органических соединений на ранней Земле на предбиологическом этапе эволюции зарождения жизни.

Инструментальное обеспечение представленных экспериментальных данных дает возможность отождествления только части синтезированных органических соединений, зарегистрированных с помощью ВП–масс–спектрометра. Обнаруженная тенденция усложнения синтезированных соединений с увеличением характерного размера области плазмообразования и с уменьшением продолжительности лазерного воздействия находит разумное объяснение, базирующееся на основных законах плазменной физики.

В этой связи предложенный механизм синтеза органических соединений, свободный от трудностей и противоречий, мог с высокой вероятностью быть реализован в условиях природы, обеспечив высокоэффективный синтез простых и сложных органических соединений, необходимых для образования и накопления органических соединений, необходимых для возникновения живой материи.

Особая ценность главного результата этих опытов заключается в том, что при моделировании в условиях лаборатории аналога, широко распространенного природного воздействия, характерного для ранней Земли в его простейшем исполнении и без использования специальных усложнений и ухищрений были синтезированы высокомолекулярные органические соединения и соединения, практически идентичные полимерным органическим соединениям. Проведённый анализ синтезированных в факеле структур органических соединений, однозначно показывают, что во время разлета образованной плазмы идут высокоэффективные процессы самоорганизации материи, приводящие к образованию карбинов, фуллеренов, гиперфуллеренов, высокоразветвленных структур органических соединений - ацетиленовых углеродов и дендримеров. Полученные результаты, свидетельствующие о процессах самоорганизации материи в факельной плазме, для возникновения живой материи возможно имели решающее значение.

Следует подчеркнуть, что на данном этапе исследований не столь важно насколько полимерные органические соединения, синтезированные в факеле близки к тем или иным биополимерам. Гораздо важнее принципиальная возможность синтеза в плазмохимических процессах протяженных полимерных структур органических соединений, которые свидетельствуют и о самоорганизации материи. Этот результат в значительной степени может служить залогом того, что в плазменном факеле с большими характерными размерами и другими начальными соотношениями элементов, могут быть синтезированы полимерные органические соединения, функциональные и структурные свойства которых будут способны обеспечить возникновение, по крайней мере, некоторых признаков, характерных для живой материи.

3. Модель Европы и синтез органических соединений в подводном факеле

Реализация конфигурации проникающего метеоритного удара в природе представляет собой явление чрезвычайной важности. Это единственное природное явление, способное обеспечить непосредственный ввод образованных в факеле органических соединений в глубинные слои пород или в водоёмы, расположенные под поверхностью космических объектов.

Ранее подобные процессы, способные привести к возникновению жизни на Земле, других планетах или их спутниках, не рассматривались, так как не были детально изучены. Однако, этот природный феномен заслуживает детального изучения, поскольку он мог быть многократно реализован и на ранней Земле и на спутниках планет, обладающих сверхнизкой поверхностной температурой, при наличии океана или водных резервуаров под поверхностью.

Экспериментальное подтверждение возможности ввода и накопления сложных органических соединений, например, в океане Европы в процессе проникающего метеоритного удара, могло бы радикально изменить негативное отношение к идее обитаемости её океана.

Как отмечалось выше, большой интерес при рассмотрении метеоритного удара по ледовой поверхности Европы представляет конфигурация мишени состоящей из льда конечной толщины, которую подпирает полубесконечный слой воды. При диаметре ударника примерно от 5 до 15 км, он мог успеть пробить ледовый панцирь Европы, предположительно толщиной от 10 до 30 км, до полного разрушения такого ударника. Это может означать, что область образованная горячей плазмой будет «выдавливаться» не разрушенной частью ударника-поршня в воду и расширяться в этой среде, образуя полость высокотемпературной плазмы высокого давления. По крайней мере, о такой возможности свидетельствует радикальное отличие ряда важных характеристик воды и льда.

Так, в отличие от воды, лёд при низких температурах представляет собой достаточно вязкое твёрдое тело, стойкое к взрыву. Скорость звука в воде составляет 1400 м/с. Во льду эта величина при 0°C равна 4000 м/с и достигает значения 5000 м/с при более низких температурах. Теплопроводность воды 15 раз выше теплопроводности льда. Такое различие физических характеристик рассматриваемых, расположенных последовательно двух сред, обеспечит и различие процессов формирования и распространения ударных волн в них. Это, при проникновении «горячего пятна» в воду, в рассматриваемых условиях должно привести к формированию подводного плазменного образования, в котором могут синтезироваться органические соединения.

Эффект прорыва горячей плазмой высокого давления нижней границы ледового слоя, при наличии поршня-ударника, в определенном смысле будет похож на подземный взрыв, а также подобен процессу воздействия лазерного излучения на мишень, расположенного под слоем воды. Такую конфигурацию можно рассматривать как удовлетворительную, а возможно и единственную в качестве модели проникающего удара для земных условий при комбинированной мишени, состоящего из ледового панциря, примыкающего к поверхности глубокого водоема.

Для подтверждения возможности синтеза органических соединений в плазменном факеле, генерируемого под поверхностью воды, были проведены лабораторные эксперименты, моделирующие конфигурацию проникающего удара метеорита через ледовый панцирь Европы. Для воспроизводства в условиях лаборатории этого процесса была предложена единственно возможная конфигурация модельного эксперимента такого рода, которую можно было реализовать в земных условиях. В частности, лазерное воздействие подводилось к мишени, расположенную под слоем воды.

С этой целью были созданы цилиндрические гермоконтейнеры, диаметром 15 и длиной 40 мм с оптическими окнами, просветленными для лазерного излучения длиной волны 1,06 мк. На дне такого контейнера, как это показано на рис.3.1, располагались таблетки из сверхчистого углерода. Область над таблеткой заполнялась водой особой очистки, в которой предварительно растворяли нитрат аммония. Лазерное излучение с энергией ~ 0,6 Дж и длительностью импульса 7 нс фокусировалось в пятно диаметром ~ 2 мм на поверхность углеродной таблетки. Поверхность водного раствора, сильно насыщенного нитратом аммония, располагалась над поверхностью углеродной таблетки на высоте ~ 20 мм. Это обеспечивало концентрирование факельной плазмы внутри раствора и участие вещества тонкого поверхностного слоя жидкости, расположенного над таблеткой в формировании факельной плазмы.

С соблюдением всех требований, обеспечивающих высокую чистоту эксперимента в целом, были подготовлены два идентичных контейнера, в которые были установлены углеродные таблетки и введены растворы. Один из них подвергнулся воздействию, второй был контрольным.

Лазерное воздействие на мишень проводилось в течение 3 часов. За это время было осуществлено 1000 лазерных воздействий.

После завершения эксперимента оба контейнера направляли для проведения масс-спектрометрического анализа в Институт биоорганической химии им.Шемякина и И.Ю. Овчинникова РАН.

Анализ проводился на установке типа MALDI-TOF-TOF фирмы Брукер, в Лаборатории Протеоники.

Согласно полученным спектрам, массовые пики различной интенсивности, связанные с шумами из-за наличия в обеих пробах вещества матрицы, наблюдались до величины ~ 700-800 а.е.м. Наличие в массовых спектрах таких шумовых пиков для приборов, работающих на принципе МАЛДИ, явление обычное и неминуемое.

За областью массовых пиков от матрицы наблюдалось радикальное отличие в спектрах экспонируемого и контрольного образцов. В частности, в контрольном образце массовые пики практически исчезли, в экспонируемом – массовые пики наблюдались до величины 2000 а.е.м.

Массовые спектры, отвечающие рабочей и контрольной пробам, представлены на рис. 3.2. На этих спектрах отчетливо видно, что наблюдаемые массовые пики, возникающие при воздействии излучения на рабочий образец, имеют характерный интервал, совпадающий по разности масс с основаниями некоторых аминокислот.

Таким образом, были получены первые экспериментальные доказательства возможности синтеза органических соединений в такой конфигурации, которая может реализоваться в природе в процессе проникающего удара метеорита.

Несмотря на важность полученных результатов, их следует отнести к ожидаемым. Это связано с тем, что возникающее в процессе формирования горячего пятна избыточное давление, достигающее 10^5 - 10^6 торр, может образовать плазменную каверну, внутри которой и синтезируются часть из наблюдаемых органических соединений. Далее при «схлопывании» каверны эти органические соединения могут попадать в раствор, в котором они и сохраняются.

Следует отметить, что конфигурация, подобная проникающему удару, могла возникать на ранней Земле при прямом падении метеорита в воду. В таком случае, было необходимо, чтобы диаметр метеорита $D > H$, где H – толщина водного слоя.

В случае падения метеорита, когда $D < H$, значительная его часть может остаться не расплавленной и тем самым обеспечить «мягкое» приземление образованных в космическом пространстве разнообразных органических структур независимо от их сложности. Сочетание такого результата с новыми рассмотренными возможностями гипотетического возникновения жизни обуславливает необходимость более подробного рассмотрения и возможности панспермии.

В настоящее время работы по всем, рассмотренным выше направлениям продолжаются в Лаборатории Активной Диагностики ИКИ РАН.

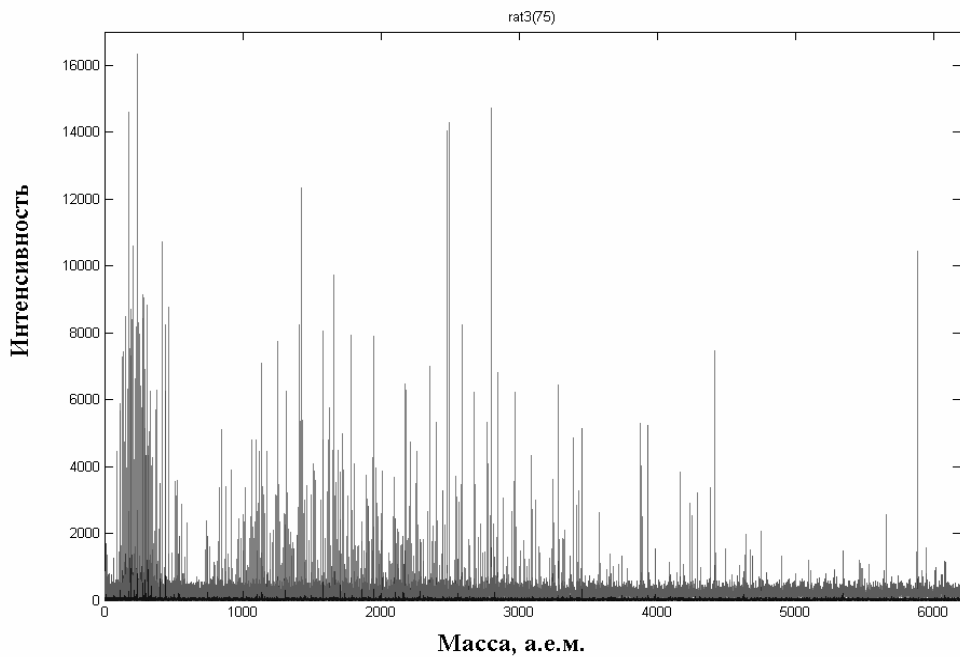


Рис. 1.1. Массовый спектр органических соединений полученный под воздействием лазерного излучения на мишень, состоящую из С, Н, N, О и Р.

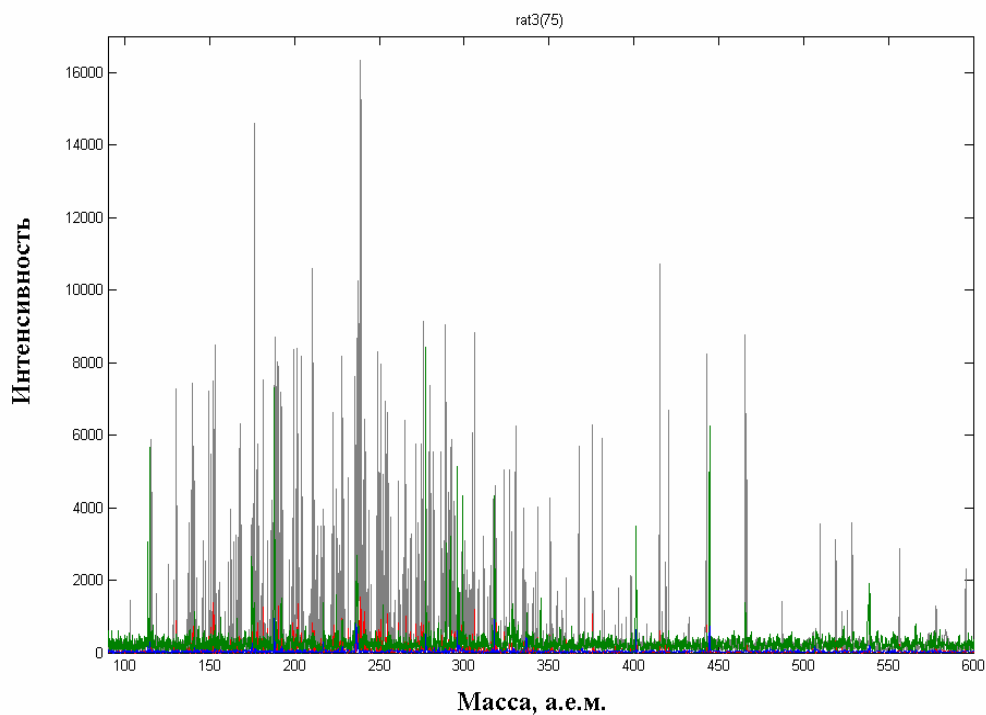


Рис. 1.2. Фрагмент спектра, представленного на рис 1.1 для диапазона от 100 до 600 а.е.м. Хорошо просматривается «углеродная гребёнка» с шагом 13 а.е.м.

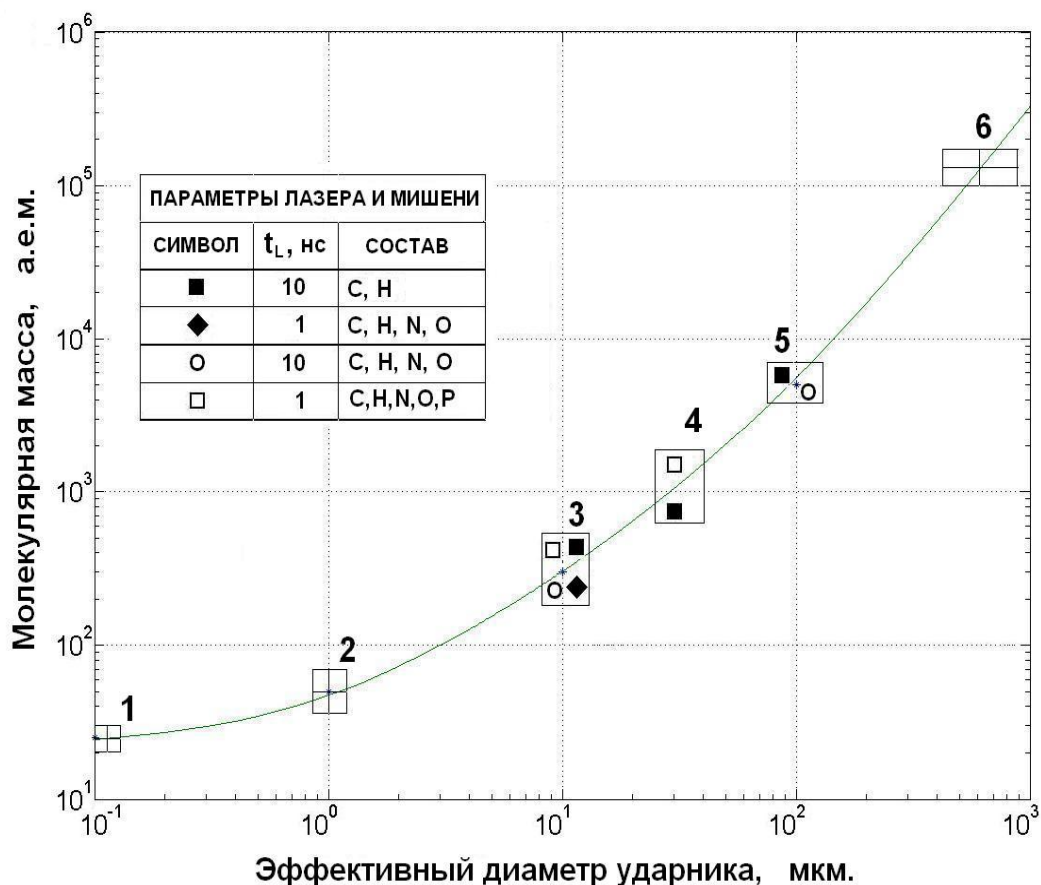


Рис. 2.1. Зависимость молекулярной массы продуктов синтеза от эффективного размера метеорита. На графике обозначены следующие характерные области синтеза органических соединений: области 1 и 2 относятся к межзвёздной среде, для диаметра пылинок 0,1 и 1 мкм, и массы органических молекул от 20 до 40 и от 50 до 100 а.е.м., соответственно. Экспериментальные точки, обозначенные на графике для областей 3, 4, 5 получены в процессе лабораторного моделирования ударных процессов. Для области 3 символом ■ обозначены карбины *, ○ - аминокислоты *, ◆ - олигомеры аминокислот, □ - нуклеотиды. Для области 4: ■ - фуллерены *, □ - олигонуклеотиды. Для области 5: ■ - гипперфуллерены *, ○ - высоковетвистые ацетиленовые углеводы и дендримеры. Область 6 соответствует макромолекуле, близкой по массе протовироида и получена при аппроксимации экспериментальной кривой.

*-отмечены отождествлённые соединения.

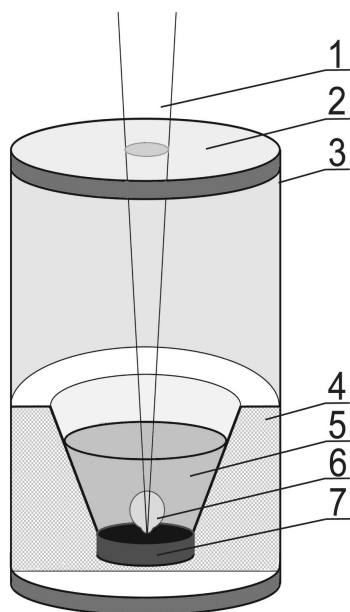


Рис. 3.1. Гермоконтейнер для генерации подводного факела с накоплением в водных растворах ОС, синтезированных в процессе разлета плазмы. 1. Конфигурация лазерного воздействия. 2. Оптическое окно. 3. Корпус. 4. Держатель таблетки. 5. Водный раствор нитрита аммония. 6. Плазменный факел. 7. Таблетка углерода.

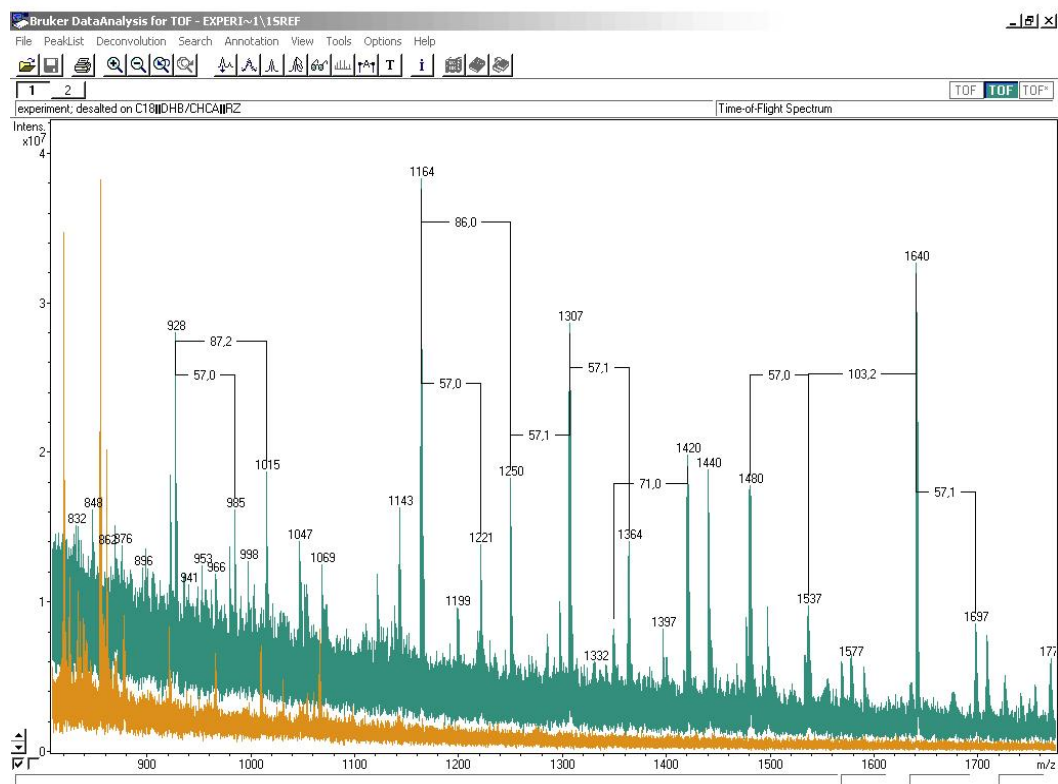


Рис. 3.2. Массовые пики органических соединений, возникших в подводном плазменном факеле под воздействием лазерного излучения на мишень из С и водного раствора NH_4NO_3 . Некоторые интервалы между пиками интерпретируются как **Gly, Ala, Ser и Cys**. В контрольных измерениях, представленных на этом графике в интервале от 1100 до 1700 а.е.м., массовые пики отсутствуют.

САМООРГАНИЗАЦИЯ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ОСНОВА ЭВОЛЮЦИИ БИОСИСТЕМ: ОТ МОДЕЛЬНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ К СЛОЖНЫМ ГИБРИДНЫМ БИООРГАНИЧЕСКИМ И БИОЛОГИЧЕСКИМ ОБЪЕКТАМ

Научный руководитель: академик А.И. Коновалов

Исполнители: Л.Я. Захарова, Ф.Г. Валеева, А.Р. Ибрагимова, Г.А. Гайнанова,
М.А. Воронин, Ю.Р. Аблакова, Е.И. Яцкевич, Ю.И. Абдюшева, А.Р. Мустафина,
В.А. Бурилов, И.С. Антипин, Соловьева С.Е. (кхн снс), А.С. Овсянников, А.Р. Бурилов,
А.Р. Каюпов

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН

В основе функционирования живых систем лежит уникальный согласованный механизм взаимодействия природных структурных единиц, наличие которого обеспечивает огромное многообразие биологических феноменов при сравнительно небольшом в масштабе сложности биообъектов варьировании химического строения отдельных молекулярных блоков. Избегая излишнего упрощения и отдавая себе отчет, что многие биологические молекулы имеют чрезвычайно сложную химическую (молекулярную) структуру, все же отметим, что переход от неживой к живой материи во многом обусловлен нехимическим уровнем организации, подключающим наряду с ковалентным взаимодействием широкий спектр неспецифических (физических) и специфических межмолекулярных взаимодействий. Именно такой уровень самоорганизации может объяснить уникальное биологическое явление, когда визуально незначительные изменения химической структуры или микроокружения молекулы радикально изменяют биологический отклик. Действительно, при сравнительно небольшом ассортименте амфифильных молекул, из которых построены биомембраны, различающихся иногда лишь положением ненасыщенного фрагмента, функции биомембран чрезвычайно разнообразны, а их биологическая роль уникальна.

В связи с этим в данном проекте поставлена задача на примере синтетических амфифильных соединений, структурных аналогов липидов показать, как постепенные (эволюционные) изменения молекулярного строения амфифилов приводят к радикальным изменениям надмолекулярной структуры, свойств локального микроокружения и объемной фазы (микро- и макро-характеристик среды).

Закономерности самоорганизации катионных амфифильных соединений

Широкие возможности для установления корреляции между химической молекулярной структурой и надмолекулярной архитектурой существуют в ряду катионных амфифильных молекул в условиях поэтапной модификации структуры от классических катионных ПАВ с варьлируемым строением головной группы к димерным ПАВ геминальной или болаформной природы и к более сложным молекулам, содержащим природный фрагмент (Схема 1).

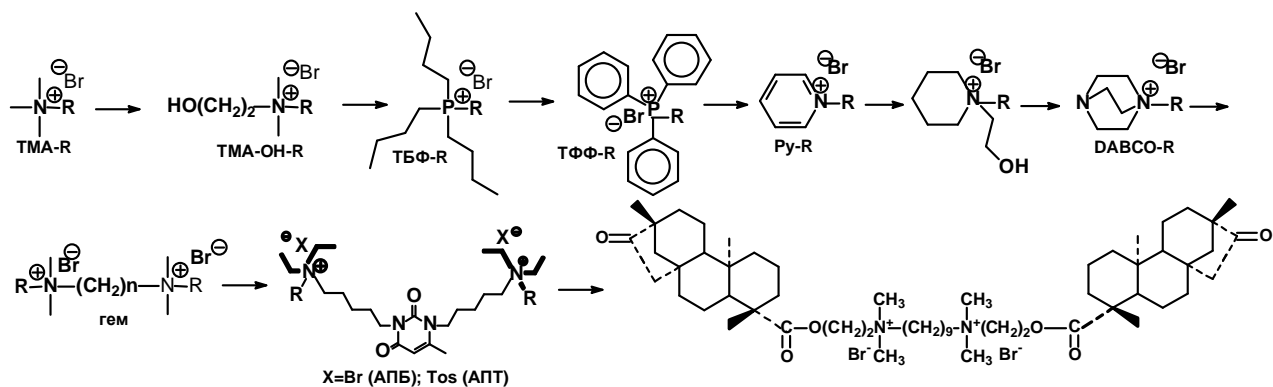


Схема 1. Структурные формулы катионных амфифильных соединений с различным строением головной группы: триметиламмоний (ТМА), трибутилфосфоний (ТБФ), трифенилфосфоний (ТФФ), пиридиний (Py); R – алкильный радикал с числом углеродных атомов 10-18.

В нашем отделе Супрамолекулярной химии сформирован алгоритм исследования процессов самоорганизации, включающий комплекс физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, динамическое светорассеяние, УФ-, ЯМР-спектроскопия). Имеющийся приборный и методологический ресурс позволяет осуществлять всестороннюю характеристику супрамолекулярных систем в широком интервале концентраций, температур, фазовых состояний.

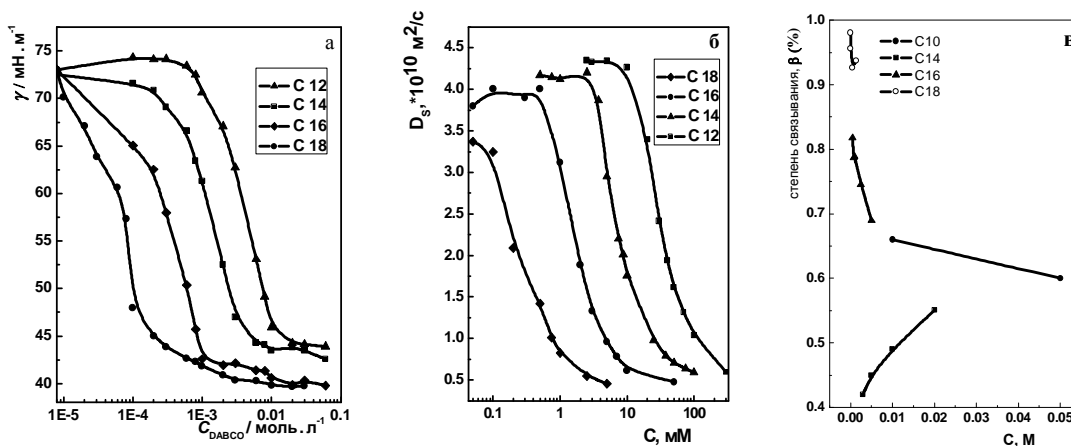


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения (а), коэффициента самодиффузии (б), степени связывания противоионов (в) от концентрации ПАВ для DABCO-R (а,б) и ТФФ-R (в) серии

На рис. 1 приведены результаты исследования самоорганизации на примере DABCO и ТФФ-R серии, которые позволяют оценить такие характеристики агрегатов, как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), средний диаметр, степень связывания противоионов. В табл. 1 представлены значения ККМ для серии амфифилов в условиях перехода от типичных катионных ПАВ к более сложным аналогам. Анализ полученных данных по изменению свойств супрамолекулярных систем в ряду, представленном на Схеме 1, позволил установить следующие закономерности.

1. Введение гидроксиалкильных заместителей в головную группу подключает вклад специфических взаимодействий в процесс самоорганизации. Однако из данных табл. 1 следует, что введение одной гидроксиэтильной группы не приводит к снижению ККМ. Вероятно, стабилизация головных групп за счет водородного связывания вносит менее значительный вклад, чем электростатические взаимодействия (ион-ионные и ион-

дипольные). Вместе с тем, каталитический эффект ТМА/ОН-Р в реакциях гидролитического расщепления эфирных связей намного выше по сравнению с ТМА-Р, вероятно, за счет специфического связывания субстратов.

Таблица 1. Значения ККМ гомологических рядов катионных ПАВ с различным строением головной группы.

R	ККМ, мМ			
	ТМА-Р	ТМА/ОН-Р	ДАВСО-Р	ТФФ-Р
C10	65			6.6
C12	11	13	11	
C14	3.8	5.6	4.0	1.5
C16	0.95	7.5	1.0	0.1
C18	0.34		0.12	0.018

2. Увеличение стерической загруженности вокруг головных групп приводит к качественному изменению некоторых закономерностей, связанных с соотношением различных вкладов в процесс самоорганизации. Введение объемных заместителей или наличие жестких геометрических фрагментов в составе головных групп приводит к значительному повышению роли полярных фрагментов по сравнению с классическими ПАВ, в которых определяющим фактором агрегационной активности является гидрофобность молекулы.

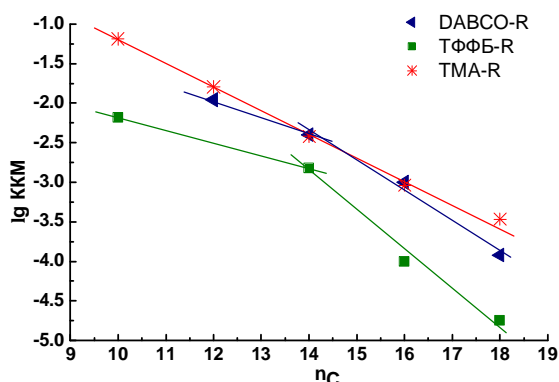


Рис. 2. Количественная корреляция между мицеллообразующей способностью катионных ПАВ и длиной углеводородного радикала молекулы.

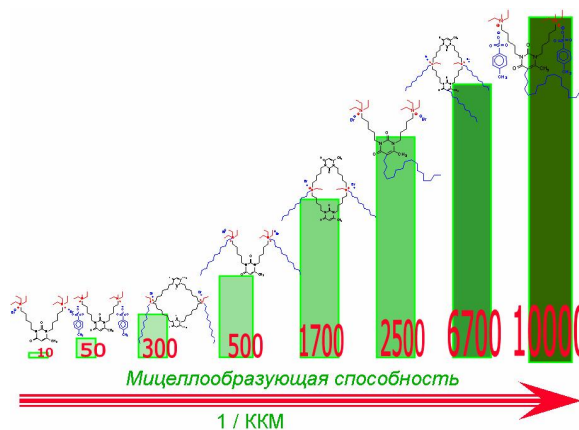


Рис. 3. Мицеллообразующая способность димерных амфифилов, содержащих урациловый фрагмент в спейсере.

На рис. 2 приведена корреляция между логарифмом ККМ и числом углеродных атомов для трех серий катионных ПАВ. В случае DAVCO-R серии отклонение от типичных ПАВ с триметиламмонийной группой невелико как по абсолютной величине ККМ, так и по наклону зависимости, которая может быть описана одной прямой линией с коэффициентом корреляции не менее 0.9. Переход к ТФФ-серии приводит к значительному снижению абсолютных значений ККМ и увеличению наклона зависимости при числе углеродных атомов больше 14. Это означает, что в случае ТФФ-R с увеличением гидрофобности алкильного радикала наблюдается более резкое снижение ККМ ПАВ, чем для ТМА-R серии. Наклон зависимости на рис. 2 для ТФФ-R составляет 0.5, что близко к значению неионных ПАВ. Этот результат хорошо согласуется с данными рис. 1 с, которые свидетельствуют о высокой степени связывания противоионов ПАВ, особенно в случае ТФФ-18, свойства которого могут быть близки к неионным ПАВ.

3. Еще более драматическое влияние на ККМ тонкой структуры ПАВ при сохранении длины алкильного радикала установлено для урацилсодержащих димерных ПАВ. Переход от обычных катионных ПАВ к геминальным амфифилам, в том числе циклофановой природы позволяет широко варьировать мицеллообразующую способность и морфологию агрегатов (рис. 3). ККМ урацилсодержащих амфифилов может различаться до трех порядков при переходе к макроциклическим ПАВ, при варьировании размера цикла и положения гидрофобного радикала.

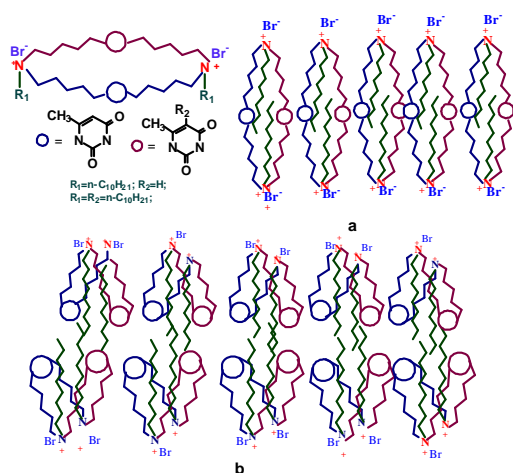


Схема 2

ые изменения агрегационной способности приводят к качественным сдвигам: наблюдается аномальное снижение рН раствора выше значений ККМ, которое может оказывать значительные эффекты на функциональную активность наноагрегатов.

Снижение рН раствора подтверждается данными потенциометрического титрования и использованием индикаторов (рис. 4). Из репрезентативного примера на рис. 4 для раствора АПТ видно, что подкисление раствора происходит при достижении определенной критической концентрации выше области ККМ, т.е. является следствием изменений характеристик агрегатов. Вместе с тем, прямая корреляция критических концентраций и значений ККМ отсутствует. К настоящему времени накоплен обширный

Важной особенностью поведения систем на основе димерных урацилофанов и их ациклических аналогов является изменение способа упаковки. На схеме 2 показано, что для урацилофанов наблюдается переход от закрытой модели самоорганизации, сопровождающейся формированием мицеллоподобных агрегатов, к открытой модели, приводящей к формированию «бесконечных» слоистых или стопочных структур с участием молекул в вытянутой или согнутой конформации.

4. При определенной степени стерической загруженности вокруг головных групп в агрегационном поведении систем достигается критический момент. Отмеченные

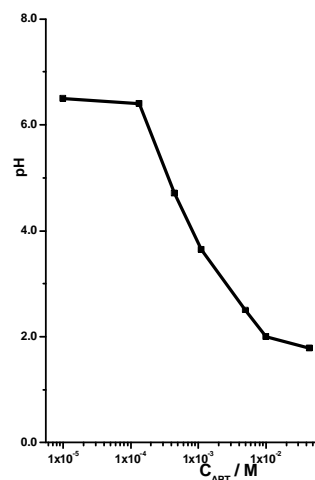


Рис. 4. Зависимость рН раствора АПТ от концентрации.

экспериментальный материал, подтверждающий аномальное подкисление растворов для достаточно широкого круга катионных амфифилов. В нескольких случаях был зафиксирован структурный порог возникновения данного феномена, что позволило вычлнить в качестве ключевого фактора стерическую загруженность вблизи головных групп. В частности, подкисление наблюдается при переходе от ТМА- к ТБФ- и ТФФ-сериям, при появлении в молекулах DABCO-R второго положительно заряженного атома азота, при замене неорганических бромид-ионов на объемные гидрофобные тозилат-ионы в качестве противоионов урацилсодержащих геминальных ПАВ (рис. 5). В качестве одной из причин этого явления нами было высказано предположение о пространственном затруднении, возникающем около головных групп. Значительный поверхностный заряд, возникающий при концентрации выше ККМ в поверхностном слое агрегатов, может приводить к сильной поляризации молекул воды в сольватных оболочках головных групп и генерированию гидроксид-ионов, а также сопряженных с ними гидроксоний катионов, вызывающих подкисление раствора (Рис. 5 б).

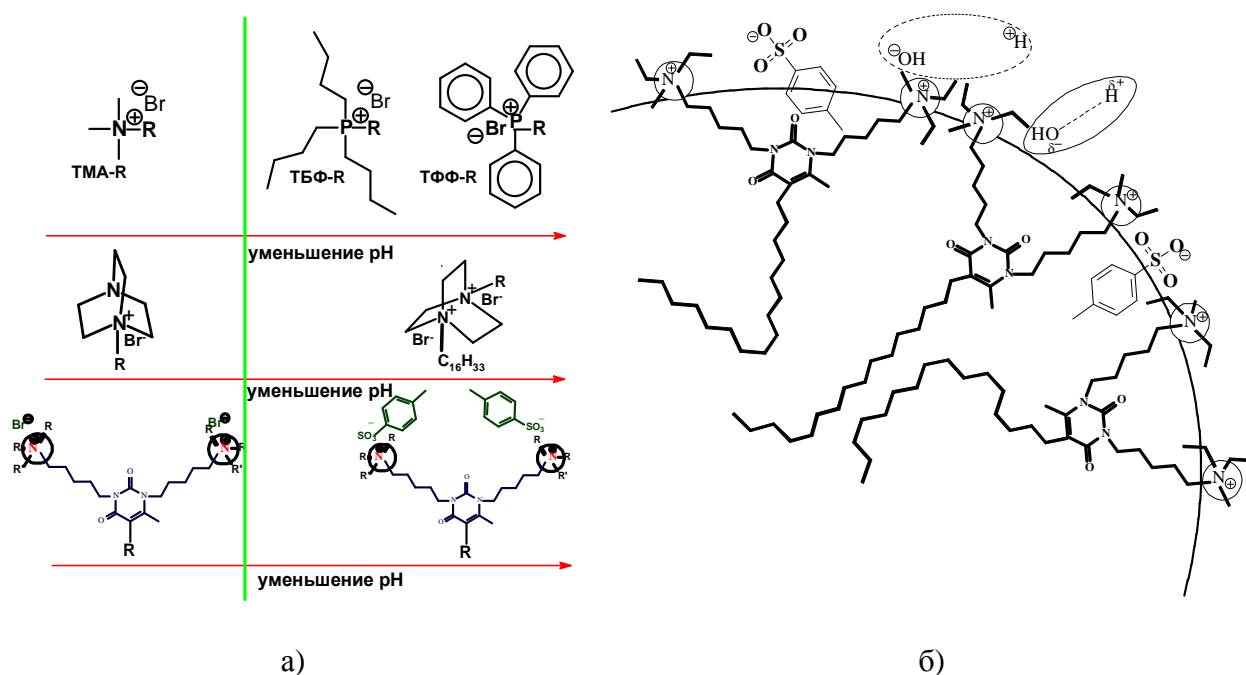


Рис. 5. Схематическое изображение структурных изменений в молекулах катионных амфифилов (а) и в поверхностном слое агрегатов (б), приводящих к подкислению раствора выше ККМ.

Полученная информация может оказаться важной для понимания элементарных актов и тонкого механизма достижения высокой степени согласованности и селективности биологических процессов, в которых ключевую роль могут играть

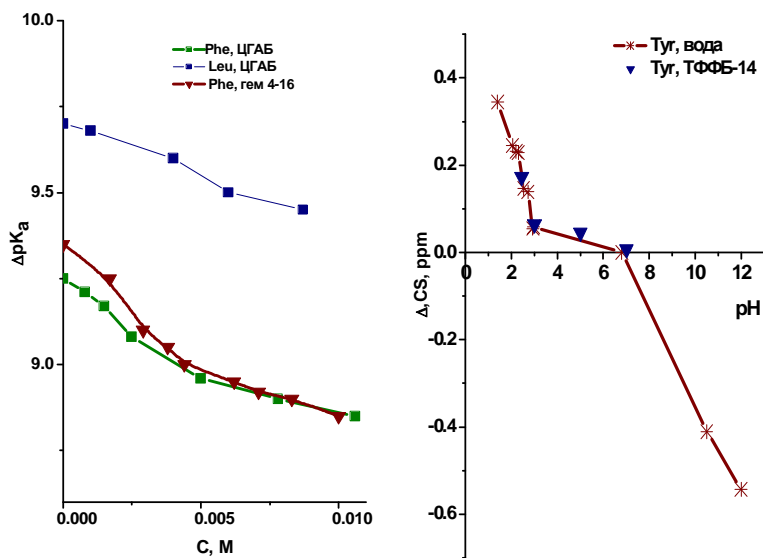


Рис. 6а. Сдвиг pK_a аминокислот лейцина (Leu) и фенилаланина (Phe) в растворах катионных ПАВ ЦГАБ и гем 16-4-16.

Рис. 6б. Изменение химсдвигов СН-протонов тирозина (Tyr) в воде при варьировании pH раствора и в водном растворе ТФФ-14.

механизмы смещения кислотно-основных равновесий. Катион ТФФ широко применяется в исследованиях биоэнергетики митохондрий, в частности, для дизайна амфифильных соединений, осуществляющих транспорт биорегуляторов через двойную мембрану митохондрий, в том числе убихинона, пластохинона и пр. Использование катиона ТФФ связано с тем, что при наличии положительного заряда, необходимого для электростатического взаимодействия с отрицательно заряженным матриксом, присутствие трех фенильных фрагментов придает катиону гидрофобность и способствует

делокализации заряда. Вероятно, катион ТФФ в значительной степени десольватирован, что является одной из причин его легкого проникновения через липидные мембраны.

Нами было исследовано влияние организованных растворов на основе синтетических амфифилов на свойства некоторых жизненно важных аминокислот. Согласно полученным данным, можно выделить два ключевых фактора воздействия синтетических систем на свойства аминокислот. Первый из них можно было прогнозировать на основании имеющихся собственных и литературных данных. Как видно на рис. 6, в присутствии катионных ПАВ цетилгидроксиэтилдиметиламмоний бромида (ЦГАБ) и его геминального аналога с четырьмя метиленовыми звеньями в спейсере и гексадецильными радикалами у головных групп (гем 16-4-16) происходит снижение pK_a аминокислот более, чем на пол-единицы. Другой фактор впервые обнаружен в наших работах и связан с аномальным снижением pH раствора выше ККМ (рис. 5). На рис. 6б показано, что в спектрах ЯМР 1H наблюдается значительное смещение химсдвига протонов СН группы тирозина при изменении pH раствора путем добавления кислоты или щелочи. Смещение сигнала протонов отражает изменение кислотно-основных равновесий, которые играют важнейшую роль в регуляции биологических процессов. Однако, как видно из рис. 6б, такой же эффект может быть достигнут в растворе ТФФ-14 при концентрациях выше ККМ. L-тирозин входит в состав множества природных белков, в том числе ферментов. Известно, что представители фосфотрансфераз - протеинкиназы модифицируют другие белки путем фосфорилирования остатков аминокислот, имеющих гидроксильные группы, в частности, тирозина. Один из тонких механизмов регулирования скорости фосфорилирования может быть связан с изменением pK ионогенных групп. Моделирование явления субстратной специфичности в организованных средах проведено

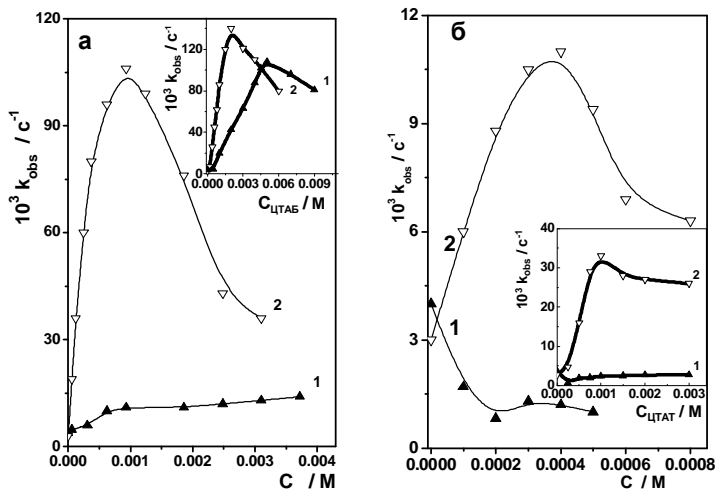


Рис. 7а. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфонатов **1** (1) и **2** (2) в мицеллярном растворе АПБ от концентрации ПАВ. На вставке – то же для ЦТАБ.

Рис. 7б. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфонатов **1** (1) и **2** (2) в мицеллярном растворе АПТ от концентрации ПАВ. На вставке – то же для ЦТАТ.

переход от каталитической к ингибирующей активности в случае менее гидрофобного субстрата, связанный с падением рН системы выше ККМ (рис. 5).

Таким образом, может быть сформулирован один из вероятных механизмов изменения скорости переноса фосфорильной группы (важнейшей биохимической реакции) и дифференциации реакционной способности фосфоэфиров различной гидрофобности - как следствие самопроизвольного подкисления организованных растворов.

Эволюция неионных амфифильных соединений: совмещение функций коллоидных ПАВ с каликсареновой платформой

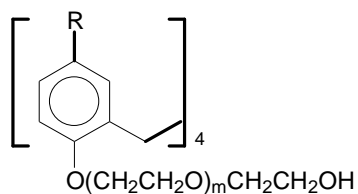


Схема 3. Структурная формула оксиэтилированных каликсаренов

света, введение каликсареновой платформы приводит к реализации двух различных моделей самоассоциации: закрытой, приводящей к небольшим мицеллоподобным агрегатам (5-10 нм), характерным для типичных ПАВ, и открытой, приводящей к образованию крупных «бесконечных» структур радиусом ≥ 100 нм (рис. 8). Вероятно,

в наших работах на примере реакции переноса фосфорильной группы с участием двух субстратов различной гидрофобности: п-нитрофениловых эфиров

О-алкилхлор-метилфосфоновой кислоты **1** (alkyl=Ethyl) и **2** (alkyl=Hexyl). На рис. 7 в качестве примера показано изменение каталитического эффекта при переходе от классических катионных ПАВ ТМА-R серии к амфифильным

пиримидинсодержащим ПАВ АПБ и АПТ. В отличие от ТМА-R, в растворах АП наблюдается резкое возрастание субстратной специфичности, причем в случае АПТ происходит качественный скачок –

В рамках выполнения проекта в 2009 г. начаты исследования новой серии – неионных амфифилов: от классических неионных ПАВ - оксиэтилированных высших спиртов к амфифильным фенолам и полифенолам, оксиэтилированным амфифильным каликсаренам общей формулы $n\text{КО}m$, где n – число углеродных атомов в алкильном радикале R, а m – число оксиэтильных звеньев (Схема 3) и далее к блоксополимерам пропиленоксид-этиленоксид. Согласно предварительным результатам, полученным методами тензиометрии и динамического рассеяния

такие структуры могут являться предшественниками лиомезофаз, идентифицированных методом поляризационной спектроскопии (рис. 9).

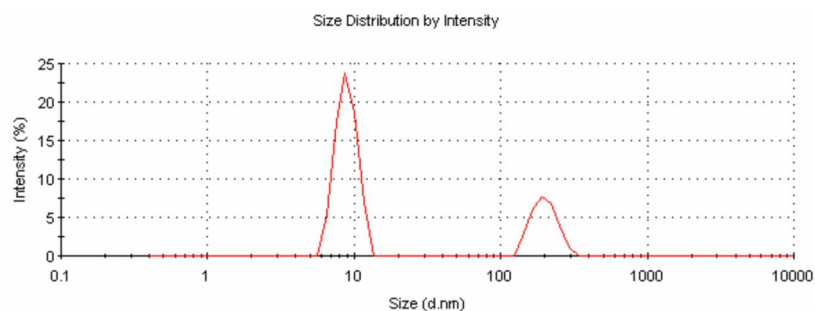


Рис. 8. Распределение агрегатов 9КО9 по размеру, определенное методом динамического светорассеяния.

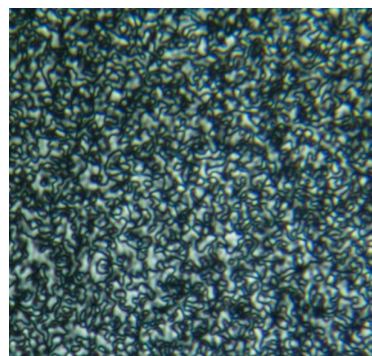
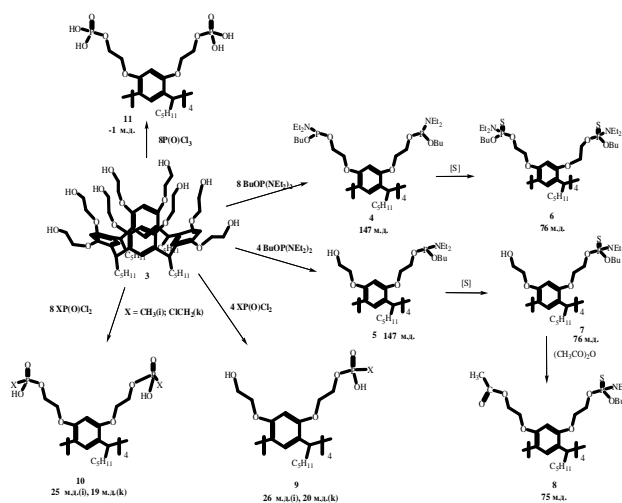


Рис. 9. Жидкокристаллическая лиомезофаза, идентифицированная в системах nКОm/La(III) методом поляризационной микроскопии (данные проф. Галяметдинова Ю.Г.).

Синтетический дизайн новых строительных блоков на каликсареновой платформе



соединениями. При взаимодействии каликс[4]резорцина **3** с диамидами трехвалентного атома фосфора при соотношении реагентов 1:8 и 1:4 получены продукты **4**, **5**. Тионированием соединений **4** и **5**, были получены гидролитически устойчивые производные **6**, **7**. С целью формирования новых реакционных центров в молекуле каликсарена проведено ацилирование **7** и получено соединение **8**. Полученные функционализированные каликсарены являются перспективными молекулярными блоками для нековалентной самосборки новых трехмерных архитектур с широким спектром функциональной активности: рецепторной, каталитической, бактерицидной.

С целью исследования возможностей модификации каликсаренов, содержащих гидроксиприльные группы, проведено их взаимодействие с кремний- и фосфорорганическими соединениями. Особый интерес для функционализации каликсаренов представляют производные фосфора. С целью получения фосфорсодержащих каликс[4]резорцинов, содержащих на верхнем ободе фосфорные фрагменты, мы провели взаимодействие оксиэтилированных каликс[4]резорцинов с трех- и пятивалентными фосфорорганическими

Супрамолекулярные системы на основе каликс[4]аренов в комбинации с синтетическим и биополимером

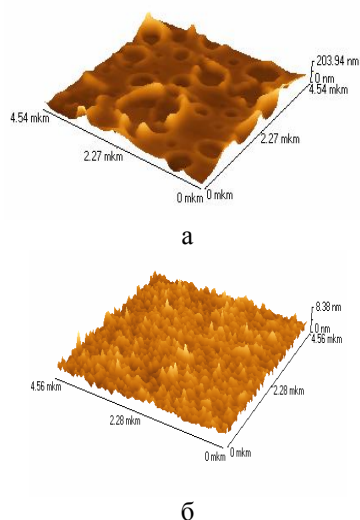


Рис. 10. АСМ-фото тонких пленок каликс[4]арена, осажденных на поверхность стекла, в трехмерном изображении; субфаза – 0.05 М ПЭИ (а), $0.095 \cdot 10^{-6}$ М церулоплазмин (б).

Нами проведены исследования взаимодействия амфифильного сульфатометилированного каликс[4]резорциарена с медьсодержащим ферментом церулоплазмином (ЦП), а также с соединениями, имитирующими фрагменты этого белка (ионы меди, азотсодержащие катионоактивные звенья полиэтилен-имина) на различных межфазных границах раздела. Установлено, что каликс[4]арен – содержащие поверхностные пленки с иммобилизованными ЦП или соединениями, имитирующими его фрагменты, могут быть адекватной моделью для исследования различных каталитических процессов в биологических системах.

С помощью техники Лэнгмюра-Блоджетт сформированы монослои, идентифицированные методом атомно-силовой микроскопии. Перенесенные монослои образуют тонкие пленки, сохраняющие глобулярную структуру церулоплазмينا, в отличие от тонких пленок, перенесенных с поверхности буферных растворов, солей меди (II) и полиэтиленимина, имеющих структуру, близкую к поверхности образованной каликсареном (рис. 10).

Исследования, выполненные в рамках данного проекта, базируются на обширном экспериментальном материале, который был обобщен в нескольких пленарных и устных докладах, представленных руководителем проекта академиком Коноваловым А. И. и ответственным исполнителем д.х.н. Захаровой Л. Я. на крупных международных и всероссийских форумах:

1. XVII Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST 2009), 29 июня – 3 июля 2009 г., Казань

A.I. Konovalov, I.S. Antipin. Supramolecular systems – the bridge between nonliving and living matter // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia Kazan, Russian Federation, June 29 – July 3, 2009. Abstracts. Vol. 1. – P.13.

L.Ya. Zakharova. The regularities of the self-organization in aqueous systems based on surfactants, amphiphilic cyclophanes and polymers // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia Kazan, Russian Federation, June 29 – July 3, 2009. Abstracts. Vol. 1. – P.130.

2. Всероссийская конференция по органической химии – Москва. – 2009, 25-30 октября.

А.И. Коновалов. «Супрамолекулярные системы – мост между неживой и живой материей» - Тезисы докладов, С. 26.

3. Vth International Symposium “Design and Synthesis of Supramolecular Architectures” 12-16 октября 2009 г., Казань.

L.Zakharova. "Self-organization of amphiphilic compounds as a basis of the evolution of supramolecular systems" (O-11).

Публикации по проекту

Статьи

1. *L.Ya.Zakharova, V.V.Syakaev, M.A.Voronin, F.G.Valeeva, A.R.Ibragimova, Y.R.Ablakova, E.Kh. Kazakova, Sh.K.Latypov, A.I.Konovalov* / The NMR and spectrophotometry study of the supramolecular catalytic system based on polyethyleneimine and amphiphilic sulfonatomethylated calix[4]resorcinarene // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. - V. 113. – N 15 – P. 6182-6190.
2. *N.B.Melnikova, E.Kh.Kazakova, I.V.Gulyaev, A.A.Volkov, M.S.Gusichina, L.Ya.Zakharova, M.A.Voronin, N.A.Makarova and A.I.Konovalov* / Monolayers and Langmuir-Blodgett films (layers) of amphiphilic tetramethylsulfonatocalix[4]resorcinarene and their interactions with polyethyleneimine and ceruloplasmin // *Supramolecular Chem.* – 2009. - V. 21 - N 6 - P. 532-538.
3. *Э.М.Касьмова, А.Р.Бурилов, Н.А.Мукменева, С.В.Бухаров, Г.Н.Нугуманова, А.Р.Ибрагимова, А.П.Тимошева, Л.Я.Захарова, Л.А.Кудрявцева, М.А.Пудовик, А.И.Коновалов* / Бензилирование тетраалкилкаликс[4]резорцинов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2009 - № 1 - С. 138-144.
4. *Lucia Zakharova, Victor Syakaev, Mikhail Voronin, Vyacheslav Semenov, Farida Valeeva, Alsu Ibragimova, Azat Bilalov, Rashit Giniyatullin, Shamil Latypov, Vladimir Reznik, Alexander Konovalov* / New self-assembling systems based on bola-type pyrimidinic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* doi:10.1016/j.jcis.2009.10.006.

Отправлены в печать

5. *Lucia Ya. Zakharova, Vyacheslav E. Semenov, Mikhail A. Voronin, Farida G. Valeeva, Rashid Kh. Giniyatullin, Victor V. Syakaev, Shamil K. Latypov, Vladimir S. Reznik, Alexander I. Konovalov* / Supramolecular catalytic systems based on bolaform pyrimidinic surfactants. The counterion effect. (Accepted for publication; *Mendeleev Communications*).
6. *Т.Н.Паширова, Е.П.Жильцова, С.С.Лукашенко, Л.Я.Захарова, А.И.Коновалов* / Супрамолекулярные системы на основе 4-аза-1-алкил-1-азониабцикло[2.2.2]октан бромидов. (*Известия АН, серия химическая*).
7. *Yuliana R. Kudryashova, Natalia M. Selivanova, Mikhail A. Voronin, Alsu R. Ibragimova, Svetlana E. Solovieva, Lucia Ya. Zakharova, Yuri G. Galyametdinov, Igor S. Antipin, Alexander I. Konovalov* / Amphiphilic Oxyethylated Calix[4]arene: New Building Blocks for Design of Nanoaggregates and Liquid Crystalline Mesophase. (Submitted to *Langmuir*).
8. *А.Р.Каюпов, Э.М.Касьмова, А.Р.Бурилов, М.А.Пудовик* / Новые полиэфиры на каликс[4]резорциновой платформе. (*Журнал общей химии*).

Тезисы докладов

1. XVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола: Марийский государственный технический университет, 29 июня – 4 июля 2009 г.
М.А.Воронин, Ф.Г.Валеева, Л.Я.Захарова, В.Э.Семенов, В.С.Резник / Биомиметические супрамолекулярные системы на основе пиримидинсодержащих амфифильных соединений - *устный доклад.* - С. 51.
2. Vth International Symposium “Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”, October 12-16, 2009, Kazan, Russia.

Yu.R.Ablakova, G.I.Vagapova, G.A.Gaynanova, V.V.Syakaev, L.Ya.Zakharova, I.V.Galkina, A.I.Konovalov / Self-organization and catalytic activity of the systems based on amphiphilic phosphonium salts - P. 137 (YP-45).

3. *V-th International Symposium "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology", May 12-16, 2009, Kyiv, Ukraine.*

T.N.Pashirova, G.A.Gainanova, E.P.Zhil'tsova, A.R.Kayupov, E.M.Kasymova, A.R.Burilov, L.Ya.Zakharova, A.I.Konovalov / Novel polyethers based on the calixarene platform. The synthesis and properties. – P. 103 (P-22).

4. *V-th International Symposium "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology", May 12-16, 2009, Kyiv, Ukraine.*

Gulnara G. Gaynanova, Lucia Ya. Zakharova, Irina V. Galkina, Alexander I. Konovalov / Supramolecular systems based on amphiphilic phosphonium salts with sterically hindered head groups. - P. 104 (P-23).

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТРЕНДЫ ДРЕВНЕЙ БИОСФЕРЫ

Научный руководитель: академик М.А. Федонкин

Исполнители: Б.С. Соколов, А.Ю. Иванцов, Е.А. Сережникова, М.В. Леонов,
А.В. Краюшкин, А.Л. Рагозина

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Резюме

Разработки исследовательского коллектива под руководством М.А.Федонкина в 2009 г. касались двух направлений: 1) физико-химические факторы становления метаболических систем клетки в условиях ранней Земли (архей, протерозой) и 2) динамика биоразнообразия морских экосистем в позднем непротерозое (вендский период).

В 2009 г. проведены экспедиционные работы на разрезах венда в Намибии, Саудовской Аравии, Сибири (Якутия) и Монголии.

Научные результаты участников проекта опубликованы в 2009 году в двух монографиях, 26 статьях и тезисах научных докладов на симпозиумах в России и за рубежом, 9 статей в печати.

Основные результаты

1. Опубликовано крупное обобщение в области эволюционной биогеохимии (*Fedonkin M.A. Eukaryotization of the Early biosphere: a biogeochemical aspect // Geochemistry International, 2009, Vol. 47, No. 13, pp. 1265–1333*) объемом более 10 а.л.

Сравнительный анализ данных палеобиологии и геохимии архея и протерозоя, а также данных экологии, биохимии и сравнительной геномики ныне живущих организмов открывает возможность реконструкции факторов и механизмов эволюционного процесса становления биологической сложности на субклеточном, организменном и экосистемном уровне. Показана роль водорода и металлов в становлении древнейших метаболических систем. Указаны абиогенные источники водорода на ранней Земле. Выявлены условия и время происхождения оксигенного фотосинтеза, эвкариотной клетки и многоклеточных животных. Эти эволюционные события оказали определяющее влияние на глобальные биогеохимические циклы макроэлементов, седиментогенез, состав атмосферы и климат Земли. Необратимые геохимические изменения в биосфере и биохимическая эволюция живого описаны как дополнительные процессы. В числе ключевых факторов эвкариотизации выдвигается уменьшение концентрации водорода в ранней биосфере, возрастание концентрации кислорода в океане и изменение биологической доступности металлов (Fe, Ni, Co, V, W, Cu, Mo и др.), известных как активаторы ферментов. Выявлены причины изменения доступности этих металлов в биосфере. Непрерывность жизни осуществлялась благодаря сохранению функциональности архаичных типов метаболизма посредством компартиментализации биохимических реакций и усложнения метаболических сетей клетки путем надстраивания новыми модулями, метаболически адаптированными к новым условиям внешней среды. Метаболические каскады в живой клетке, по-видимому, рекапитулируют этот длительный эволюционный процесс, основным механизмом которого был симбиогенез. Истощение абиогенных источников

водорода стимулировало симбиоз прокариот (например, бактерий, продуцирующих и потребляющих водород), а также вовлечение простых летучих соединений водорода (CH_4 , NH_3 , H_2S и, наконец, H_2O) в качестве субстрата жизни, что в итоге определило химический состав земной атмосферы с резкой доминантой азота и кислорода – побочных продуктов обменных реакций. Оксигенизация океана уменьшала подвижность и биодоступность ряда металлов, которые были активаторами ферментов в восстановительных условиях древней биосферы. Эволюционным ответом на этот процесс стало формирование механизмов извлечения, накопления и удержания древних металлов-активаторов (например, Fe, W, Ni) в клетке и в экосистеме, а также активное вовлечение новых металлов (например, Mo, Cu, Zn). Биота океана становилась главным концентратором и резервуаром этих металлов. Возникновение эукариотной клетки, возрастание роли гетеротрофии, увеличение биоразнообразия, усложнение трофических отношений, ускорение круговорота биофильных элементов и другие особенности эукариотизации биосферы в значительной степени являются ответом на сужение геохимического базиса жизни. Переломным этапом в длительном процессе эукариотизации биосферы стала череда ледниковых периодов в конце протерозоя (750-540 млн. лет назад) и активная оксигенизация океана, открывшие возможности для глобальной экспансии эукариотных организмов, в том числе многоклеточных животных. Результаты исследования доложены Международном симпозиуме «Что такое эволюция? 200 лет со дня рождения Ч. Дарвина» в Киото, Япония (М.А. Федонкин).

2. Опубликована монография, посвященная богатейшей фаунистической провинции древнейшей вендской фауны в Юго-Восточном Беломорье (Иванцов А.Ю., Леонов М.В. Отпечатки вендских животных – уникальные палеонтологические объекты Архангельской области // Архангельск. 2009. 91 с.). Описание местонахождений ископаемых остатков включает данные о стратиграфии, седиментологии, тафономии, а также фотографии окаменелостей и реконструкции вендских организмов. Настоящая работа расширяет представления о разнообразии животного мира вендского периода около 555 млн. лет назад. Работа рекомендуется как основа для детализации стратиграфии вендских отложений региона и для разработки мер охраны палеонтологических памятников мирового значения на территории России.

Палеонтологические исследования

Исследован новый вид широко распространенных макрофоссилий, ранее неформально описанных как "цепочка бусин"; новый вид отнесен к роду *Norodyskia* Yochelson and Fedonkin 2000 и формально назван *Norodyskia williamsii*. Он происходит из силиклатических пород возрастом от 1070 до 1465 млн. лет из формации Бэктор группы Колье и плохо датированной сходной формации Стэг Арроу группы Манганиз, которые являются частями надгруппы Банжмолл района Ашбертон западной Австралии. Фоссилии чаще всего сохраняются в виде отпечатков на подошвах тонких, часто покрытых рябью, песчаников; очень редко встречаются как следы на кровлях песчаных слоев. В некоторых местонахождениях слои песчаников разделяются тонкими глинистыми прослойками. Некоторые нити ориентированы по течению, но в большинстве случаев они расположены поперек. Наличие множества вариаций отпечатков, по-видимому, связано с тафономией. По материалам исследования подготовлена статья в *Precambrian Research* (М.А. Федонкин).

Исследован богатый комплекс макроскопических углефицированных остатков ископаемой альгофлоры из нижней части формации Нама (поздний эдиакарий Намибии). Он состоит из 4-х различных таксонов, которые были описаны из неопротерозоя Европейской России и Южного Китая - *Glomulus filamentum* Steiner, 1994; *Eoholinia fruticulosa* A. Istchenko, 1989; *Tyrasotaenia podolica* Gnilovskaya, 1971; and *Kanilovia* sp. По этому комплексу исследованные отложения Намибии можно коррелировать с верхним

котлином (терминальный неопротерозой) Русской платформы. В печати - статья группы авторов (М.В. Леонова, М.А. Федонкина, А.Ю. Иванцова).

Завершено изучение принадлежащей Лаборатории крупнейшей в мире коллекции остатков вендских многоклеточных родов *Kimberella* и *Parvancorina* (более 1500 экземпляров). Описано шесть групп ископаемых остатков *Kimberella quadrata*, представляющих отпечатки тел в различных формах сохранности (в том числе группа экземпляров, удлинённых более чем в два раза по сравнению с обычными), а также следы питания и слизистые выделения. На ископаемом материале показано, что кимберелла обладала твердыми склеритами, возможно, арагонитового состава, и что в ее ротовом аппарате содержалось несколько зубов. Предполагается, что кимберелла имела «мантию» со склеритами, широкую ползательную ногу, мощную поперечную, продольную мускулатуру и принадлежала к «протомоллюскам» (Статья А.Ю. Иванцова в Палеонтологическом журнале).

На массовом материале впервые проведен анализ морфологических и количественных характеристик возрастной изменчивости у двух видов *Parvancorina* из различных вендских отложений Белого моря. Возрастная изменчивость у этих проблематик оказалась существенно шире, чем предполагалось ранее. Рост у беломорских *P. minchami* не изометричен, как это характерно для австралийских представителей этого вида. Возрастной ряд другого беломорского вида *P. sagitta* показывает постепенное формирование характерной для этого рода якоревидной структуры спинного щитка. Прежде считалось, что эта структура не меняется в процессе развития животного. Эти две особенности в совокупности с широкой вариабельностью количественных параметров роста не подтверждают близость этих животных к ранним членистоногим (*Scania*, *Primicaris*). (Статья А.Ю. Иванцова и Е.Б. Наймарк в Палеонтологическом журнале).

Основным результатом изучения докембрийских и кембрийских ископаемых следов жизнедеятельности Беломорья и Монголии является демонстрация их преемственности. В готовящейся А.В. Краюшкиным диссертации показано, что на границе докембрия и кембрия происходило не вымирание ихнотаксонов (суть моделей поведения), а постепенное возникновение новых их разновидностей. Продолжается работа над диссертацией на тему «Ископаемые следы жизнедеятельности из пограничных отложений докембрия и кембрия Архангельской области и Монголии», написаны главы «Обстановки осадконакопления и кембрийские ископаемые следы Монголии» (описан ихнокомплекс из разнофациальных пограничных вендо-кембрийских отложений района Гоби-Алтай), «Ископаемые следы с плотно расположенными меандрами и цепочки фекальных пеллет» (описаны широко распространенные вендские проблематики-палеопаспихниды, ранее считавшиеся следами) и по результатам новых полевых работ дополнена глава «Систематическое описание».

Проведена реконструкция и сравнительное изучение сообществ двух захоронений остатков Metazoa позднего венда Архангельской области: "Желтый верхний" и "Солза". Захоронения происходят из разных местонахождений, относятся к различным, далеко отстоящим друг от друга стратиграфическим уровням и являются самыми богатыми ископаемыми из всех известных к настоящему времени. Первое скопление характеризуется небольшим числом подвижных организмов разных размеров и обилием мелких прикрепительных дисков, а во втором скоплении ситуация практически противоположная. Отличия, объясняются тем, что в сообществе "Желтый верхний" присутствуют две генерации подвижного бентоса и одна седентарного, а "Солза" - одна подвижного и одна (но более ранняя) - седентарного. Изученные скопления, по всей видимости, демонстрируют различные пути развития сходных сообществ бентосных вендских животных, отражая событийность (в т.ч. сезонность) заселения ими морского дна и степень зрелости связанных с этими сообществами микробиальных матов. Результаты доложены на конференции (М.А. Закревская).

Детализированы данные о стратегиях прикрепления к субстрату вендского седентарного бентоса: свободном обитании с возможной органической цементацией; закреплении на поверхности дна с помощью каблучков прирастания и разнообразных инкрустаций; фиксации нижних частей неглубоким погружением в осадок; закоривании в субстрате дисковидными и ризоидоподобными прикрепительными органами; частичном погружении и обитании в осадке. Проведенный анализ прикрепительных адаптаций позволил охарактеризовать особенности морфологии, установить место организмов в биотопе, проследить смену сообществ во времени и обнаружить ряд аналогий с фаунами фанерозоя. Статья сдана в печать (Е.А. Сережникова).

По результатам реконструкции тафономических процессов выдвинуто предположение, что многовариантность тафоморф вендских макроорганизмов может быть следствием быстрой карбонатной цементации фоссилиеносных слоев, а не только бактериального осаждения пирита как в общепринятой модели Дж. Гелинга. Выходит из печати статья на англ. яз. (Е.А. Сережникова).

Подготовлена сводка о развитии взглядов на природу вендских организмов, раскрыто значение крупных обобщений, сделанных в области палеонтологии венда. Акцент поставлен на обсуждение истории тафономических исследований, которые служат базой для дальнейших построений по воссозданию структуры вендских сообществ. Сдана статья в Бюллетень МОИП (Е.А. Сережникова).

Пополнена новыми сведениями база данных о местонахождениях вендской фауны в районе Юго-Восточного Беломорья.

Завершено изучение проблематического ископаемого *Gaojiashania* из отложений позднего венда (Юдомской серии) восточной Якутии. Сделано предположение, что ископаемое могло представлять собой остатки организмов предковых для многоклеточных животных. (Статья А.Ю. Иванцова и группы авторов в *Geological Magazine*).

Экспедиционные исследования

05.02-26.02.2009. Саудовская Аравия. Главной задачей работы международной группы в составе 4-х основных исполнителей (др. Ф. Катан (Fayek Kattan, начальник Отдела геологического картирования Докембрийских территорий геологической службы СА), Профессор П. Викерс-Рич (Монашский университет, Австралия), А.Ю. Иванцов (ПИН РАН)) был поиск местонахождений остатков вендских многоклеточных. Были изучены все основные выходы поздневендских отложений королевства. Повсеместно встречены строматолиты и текстуры микробиальных матов, свидетельствующие о былом разнообразии жизни в вендских водоемах региона. Плохо сохранившиеся остатки Metazoa обнаружены только в разрезах отложений свиты Дайка (Dayka) серии Джибала (Jibalah) на северо-западе королевства.

05-15.07.2009. Архангельская область, Зимний Берег Белого моря. Проведены плановые ежегодные работы, связанные с мониторингом основных местонахождений вендских Metazoa Архангельской области. Обследовано Зимнегорское местонахождение (Зимний берег Белого моря), собрано порядка 30 отпечатков Metazoa (А.Ю. Иванцов).

28.07– 06.09.2009. Монголия. Отобраны образцы для изучения кремнистой микробиоты в Дзабханской структурной зоне, пополнена коллекция ископаемых следов жизнедеятельности и проблематик из пограничных отложений докембрия и кембрия, изучен новый кремнистый разрез Хевте-Цахир-Нуру, доизучены исследованные ранее разрезы. Проверена информация о находках остатков Metazoa «вендского облика» в поздневендско-раннекембрийских отложениях р. Баян-Гол. Поздний возраст пород в которых был обнаружен предполагаемый отпечаток многоклеточного (томмот), неблагоприятная тафономическая обстановка (повсеместное распространение разнообразнейших следов ползания и питания, отсутствие «ловушек»), говорят о

невозможности сохранения в данном разрезе ископаемых «вендского облика» (А.Л. Рагозина, А.Ю. Иванцов, А.В. Краюшкин).

05.08 - 05.09.2009. Республика Саха (Якутия), р. Ура (Олекминский улус, среднее течение р. Лена). Проведено детальное седиментологическое изучение, палеонтологическое обследование и опробование разреза дальнетайгинской серии, а также подстилающих и перекрывающих ее отложений верхнего докембрия уринской антиклинали. Найдены остатки эдиакарской фауны - предположительно - *Beltanelloides sorichevae* Sok., 1965, из основания разреза баракунской свиты. Описаны разрезы по 44 обнажениям. В целом собранные данные подтверждают вендский возраст дальнетайгинской серии, ранее обоснованный по микрофоссилиям (Воробьева, Сергеев, Чумаков, 2008) (М.В. Леонов совместно с С.В. Рудько (ГИН РАН)).

21.10-12.11.2009. Намибия. Продолжены научно-исследовательские работы на местонахождениях отпечатков вендских Metazoa фермы Аар (окр. г. Людериц). Завершено исследование тафономии и морфологии ископаемых остатков рода *Ernietta* Pflug, позволяющее представить новую реконструкцию этого классического ископаемого венда Намибии.

Список опубликованных и сданных в печать работ

1. *Fedonkin M.A.* Eukaryotization of the Early biosphere: a biogeochemical aspect // *Geochemistry International*, 2009, Vol. 47, No. 13, pp. 1265–1333.

2. *Fedonkin M.A.* Physical aspects of early life evolution // *What Is Evolution. Bicentennial of Charles Darwin's Birth*. Oct. 15-18, 2009. Kyoto University. Abstracts.

3. *Fedonkin M.* Hydrogen and Metal Catalysts in the Initiation and Early Evolution of Life. In: *Origins of Life and Evolution of Biospheres, Special Issue: Abstracts from the 2008 ISSOL Meeting*, 2009, 39:179–392. P. 311-312.

4. *Fedonkin M., Ivantsov A., Leonov M., Lipps J., Serezhnikova E. Malyutin E.I., Khan Y.V.* Paleo-piracy endangers Vendian (Ediacaran) fossils in the White Sea - Arkhangelsk region of Russia // In: *Lipps J.H. & Granier B.R.C. (eds.), PaleoParks - The protection and conservation of fossil sites worldwide.- Carnets de Géologie / Notebooks on Geology*, Brest, Book 2009/03, Chapter 09. 2009.

5. *Grey K., Yochelson E.L., Fedonkin M.A., Martin D.McB.* *Horodyskia williamsii* new species, a Mesoproterozoic macrofossil from Western Australia // *Precambrian Research*, (in press).

6. *Leonov M.V., Fedonkin M.A., Vickers-Rich P., Ivantsov A.Yu., Trusler P., Hoffmann K.H.* Discovery of the first macroscopic carbonaceous algal assemblage in the Terminal Proterozoic of Namibia, southwest Africa // *Communs geol. Surv. Namibia*, 14 (2009), pp. 1-7.

7. *Рагозина А.Л.* Акритархи и проблематика нижнего кембрия Монголии. Палеонтология Монголии. Гл. ред. А.Ю. Розанов. М.: Наука. Флора фанерозоя Монголии (в печати).

8. *Жегалло Е.А., Рагозина А.Л.* Цианобактерии нижнего кембрия и проблемы становления бактериальной палеонтологии. Палеонтология Монголии. Гл. ред. А.Ю. Розанов. М.: Наука. Флора фанерозоя Монголии (в печати).

9. *Иванцов А.Ю., Леонов М.В.* Отпечатки вендских животных – уникальные палеонтологические объекты Архангельской области // Архангельск. 2009. 91 с.

10. *Соколов Б.С.* (Ред.) Наш дом на Звенигородской. Авторы-составители М.М. Максимова-Иноземцева, Ф.Т. Яншина. М.Наука. 2009, 580 с.

11. *Соколов Б.С.* Биосфера как биогеомерада и ее биотоп. Стратиграфия. Геологическая корреляция. Т. 17, №6. 2009.

12. *Соколов Б.С.* Биохроностратиграфия и эволюция биосферы. К 200-летию стратиграфической палеонтологии. В кн.: Палеонтология и совершенствование

стратиграфической основы геологического картографирования. Материалы LV сессии Палеонтологического об-ва. С.-Петербург. 2009. С. 3-8.

13. *Соколов Б.С.* Опыт размышления о реальном геологическом времени. История наук о Земле. Сб. 3. С. 80-96. 2009, схема.

14. *Соколов Б.С.* Роборовский Всеволод Иванович (1856-1910). В кн.: Знаменитые россияне в истории Удомельского края. Биографические очерки. Тверь. 2009, с. 133-150.

15. *Соколов Б.С.* Михаил Эрастович Янишевский. В кн.: Геологический факультет (LXXV лет) в очерках жизни и творчества преподавателей. Изд. СПб университета. 2008. С. 28-42, илл.

16. Академику Борису Сергеевичу Соколову 95 лет // Стратиграфия. Геологическая корреляция. Т. 17. № 2. С. 3-6.

17. *Федонкин М.А.* Проблема происхождения жизни и палеонтология // Палеонтология и совершенствование стратиграфической основы геологического картографирования. Тезисы докладов LV сессии Палеонтологического общества при РАН. Санкт-Петербург, 2009. С. 155-157.

18. *Леонов М.В.* Находка эохолониевых водорослей в отложениях чернокаменной свиты верхнего венда Среднего Урала // ПАЛЕОСТРАТ-2009. Годичное собрание секции палеонтологии МОИП и Московского отделения Палеонтологического общества. Москва, 26–27 января 2009 г. тезисы докладов. Алексеев А.С. (ред.). М.: Палеонтологический ин-т им. А.А. Борисяка РАН, 2009. С. 24-25.

19. *P. Vickers-Rich, F. Kattan, P. Johnson, M. Leonov, U. Linnemann, M. Hofmann, A. Ivantsov, W. Kozdroj, S.M. Al Garni, A. Al Qubsani, A. Shamari, A. Al Barakati, M.H. Al Kaff, T. Rich, M. Kozdroj, P. Trusler, B. Rich* In Search of the Kingdom's Ediacarans: Expeditions Exploring the Neoproterozoic Jibalah Group and Related Sequences on the Arabian Shield – 1429-1430 A.H., 2008 to 2009 A.D., 2009, 37 p.

20. *Закревская М.А.* Сравнительный анализ двух сообществ захоронения поздневендских Metazoa Архангельской области // Шестая всероссийская научная школа молодых ученых-палеонтологов (совместно с XLIX конференцией молодых палеонтологов МОИП). Тезисы докладов. Программа и тезисы докладов. М. 2009.С. 18-19.

21. *Наймарк Е.Б., Иванцов А.Ю.* Возрастная изменчивость поздневендских проблематик Parvancorina Glaessner // Палеонтологический журнал, 2009, №1. С. 14-19.

22. *Иванцов А.Ю.* Новая реконструкция кимбереллы – проблематического вендского многоклеточного животного // Палеонтологический журнал, 2009, №6. С. 3-12.

23. *Zhuravlev A.Yu., Gamez Vintaned J.A., Ivantsov A.Yu.* First finds of problematic Ediacaran fossil Gaojiashania in Siberia and its origin // Geol. Mag. 146(5). 2009. S. 775-780.

24. *Иванцов А.Ю.* Отпечатки вендских животных Юго-Восточного Беломорья: изучение, популяризация и охрана //Геология: история, теория, практика. Международная конференция, посвященная 250-летию Государственного геологического музея им. В.И. Вернадского РАН. Тезисы докладов. М. 2009. С. 96-99.

25. *Иванцов А.Ю.* Надежность реконструкций – корневая проблема палеонтологии докембрийских Metazoa // Международные научные конференции «Чарльз Дарвин и современная биология» и «Теория эволюции: между наукой и идеологией. Историко-научные и философско-методологические проблемы эволюционизма». Сборник тезисов. СПб. 2009. С. 155-157.

26. *Иванцов А.Ю.* Архаические Radiata – вендские петалонамы // 200 лет Отечественной Палеонтологии 1809-2009. Материалы Всероссийского совещания. М. 2009.С. 47.

27. *Иванцов А.Ю.* Типичные позднедокембрийские ископаемые Намибии – петалонамы // Палеострат-2009, годичное собрание секции палеонтологии МОИП и Московского отделения Палеонтологического общества. Программа и тезисы докладов. М. 2009.С.17-18.

28. Рагозина А.Л., Доржнамжаа Д., Краюшкин А.В., Сerezжникова Е.А., Энхбаатор Б. Биостратиграфия и корреляция венд-кембрийских отложений и диамиктиты запада Монголии // Палеонтология и совершенствование стратиграфической основы геологического картографирования. Тезисы докладов LV сессии Палеонтологического общества при РАН (6-10 апреля 2009 г. Санкт-Петербург). Санкт-Петербург, 2009. С.122-124.

29. Рагозина А.Л., Сerezжникова Е.А., Краюшкин А.В., Доржнамжаа Д. Вендо-кембрийская биота Дзабханской структурной зоны запада Монголии // Материалы всероссийского совещания "200 лет отечественной палеонтологии". С.116. 2009.

30. Рагозина А.Л., Иванцов А.Ю., Сerezжникова Е.А., Краюшкин А.В., Доржнамжаа Д., Энхбаатор Б. Водоросли, микрофоссилии, следы жизнедеятельности и проблематики в вендо-кембрийских отложениях Дзабханского района запада Монголии // Палеонтология Центральной Азии. Международная конференция к 40-летию Совместной российско-монгольской палеонтологической экспедиции (СРМПЭ). Тезисы докладов. С. 68-70.

31. Ragozina A.L., Dorjnamjaa D., Krayushkin A.V., Serezhnikova E.A. The Neoproterozoic Dzabkhan Biota: Algae, Microfossils, Trace Fossils and Problematical Remains from Western Mongolia // International conference on the Cambrian explosion. Abstract Volume. M. Smith, L. O'Brien, J.-B. Caron, Eds. ICCE, Aug 3-8th 2009, Banff, Alberta, Canada. P. 84.

32. Сerezжникова Е.А. К истории исследования вендской биоты: тафономический анализ в познании ранних этапов эволюции многоклеточных // Бюллетень МОИП. Отд. Геологический (в печати). 15 с.

33. Сerezжникова Е.А. Прикрепительные адаптации вендских седентарных организмов // Труды международной конференции «Чарльз Дарвин и современная биология» (в печати). 23 с.

34. Serezhnikova E.A. Microbial binding as a probable cause of taphonomic variability of Vendian fossils: carbonate casting? // Advances in Geobiology of Stromatolite Formation Proceedings of the Kalkowsky Symposium held in Göttingen 2008 Reitner, Joachim, Queric, Nadia-Valerie & Arp, Gernot (eds.) Springer-Verlag (in press). 15 p.

35. Сerezжникова Е.А. Ранние этапы эволюции многоклеточных: прикрепительные адаптации вендских седентарных организмов // Чарльз Дарвин и современная биология. Сборник тезисов международных научных конференций Чарльз Дарвин и современная биология. Теория эволюции: между наукой и идеологией. Историко-научные и философско-методологические проблемы эволюционизма. Санкт-Петербург. 2009. С. 191-193.

36. Сerezжникова Е.А. История тафономических исследований вендской биоты: метаморфозы палеобиологических реконструкций // Геология: история, теория, практика. Тезисы докладов международной конференции, посвященной 250-летию Государственного геологического музея им. В.И. Вернадского РАН. Москва. 2009. С. 218-221.

37. Serezhnikova E.A. Attachment adaptations of Vendian sedentary organisms // International conference on the Cambrian explosion. Abstract Volume. M. Smith, L. O'Brien, J.-B. Caron, Eds. Banff, Alberta, Canada. 2009. P. 53-54.

Члены исследовательской группы прочитали 18 научных докладов, из них 15 в России, 3 – за рубежом.

КОВАРИАЦИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИОТИЧЕСКИХ И АБИОТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ БИОСФЕРЫ, ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПАНСИЯ ПРОКАРИОТ И ЭВКАРИОТ

Научный руководитель: академик М.А. Семихатов

Исполнители: М.А. Семихатов, В.Н. Сергеев, Н.Г. Воробьева, Л.П. Барышникова, Н.М. Чумаков, Т.В. Литвинова, П.Ю. Петров, Т.А. Ивановская

Геологический институт РАН

Исследования по указанной теме в 2009 г. велись по десяти взаимосвязанным направлениям.

I. Полевые работы в среднем течении р. Лены, направленные на расширение данных о нижневендских микрофоссилиях. В ходе полевых работ, проведенных в августе 2009 г. в бассейне среднего течения р. Лены за счет средств Подпрограммы I, были существенно расширены пределы вертикального и латерального распространения таксономически характерного комплекса органостенных микрофоссилий уринской свиты Больше-Патомского комплекса. Эти подразделения, содержащие тиллиты гляциогоризонта Марино, ранее обычно относили к региональному стратону верхнего рифея Сибири – байкалию или даже к среднему рифею. Установленные здесь таксоны акантоморфных акритарх так называемого пертататакского типа и их относительно широкое горизонтальное распространение свидетельствуют о принадлежности уринской свиты и вмещающего Больше-Патомского комплекса к отложениям нижнего венда. В результате выполненных микропалеонтологических исследований, подтвержденных независимыми C-изотопными хемотратиграфическими данными, был резко изменен взгляд как на возраст значительной (в том числе нефтегазоносной) части чехла Сибирской платформы, так и на особенности формирования его структуры. Изученные ранее пертататакские микрофоссилии Байкало-Патомского нагорья происходили из нижней части стратотипического разреза уринской свиты на р. Ура в пределах восточного крыла большепатомской антиклинали. В результате полевых работ 2009 г. образцы уринских пород для микропалеонтологического изучения были отобраны из верхней части свиты в ее стратотипе, а также из всего ее разреза на западном крыле большепатомской антиклинали. Выборочная обработка привезенного материала (более 50 проб) выявила наличие остатков микроорганизмов в ранее неизученных разрезах уринской свиты. Хотя встреченный состав микрофоссилий в этих разрезах беднее представленного в нижней части стратотипа уринской свиты, полученные данные дополняют общую палеонтологическую характеристику свиты и впервые позволяют судить о вариациях состава микробиоты на площади.

Выполненные в 2009 г. работы, помимо увеличения таксономического разнообразия и числа местонахождений уринских микробиот, были проведены с применением новых методов исследований остатков микроорганизмов. Это стало возможным в результате приобретения микроскопа Zeiss Axio Imager A1 с цифровой камерой AxioCam MRc 5. В результате применения дифференциально-интерференционного контраста, доступного на этом приборе, удалось выявить некоторые особенности морфологии выростов акантоморфных акритарх уринской свиты, слабо различимых в обычном проходящем свете. Но особенно эффективным этот метод оказался при изучении структуры поверхности и строения толстостенных непрозрачных

оболочек, выглядящих в проходящем свете как темные контуры. Использование эпилюминисценции в отраженном свете с применением светофильтров необходимой длины волны сделало видимым морфологию наружной поверхности этих микрофоссилий, что позволило выявить некоторые новые таксономически важные особенности расположения выростов и их прикрепления к оболочке. Применение методов дифференционно-интерференционного контраста и эпилюминисценции несомненно перспективно для дальнейшего исследования докембрийских органостенных микрофоссилий, особенно при их биологической интерпретации.

II. Уточнение возрастных рамок раннепротерозойского стазиса $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб.}}$ в водах Мирового океана. Проведенный критический анализ С-изотопных данных по нижнепротерозойским и нижнерифейским отложениям типовых разрезов Сибири, Индии, Северной Америки и Австралии, проведенный с соблюдением жестких геохимических критериев сохранности С-изотопных систем (для известняков $\text{Mn/Sr} < 4$, $\text{Fe/Sr} < 10$, $\delta^{18}\text{O} > -10\%$, а для доломитов $\text{Mn/Sr} < 6$, $\text{Fe/Sr} < 15$, $\delta^{18}\text{O} > -10\%$), показал, что описанный в литературе стазис $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб.}}$ ($0 \pm 1\%$) в водах Мирового океана, якобы продолжавшийся от 2.06 до 1.25 млрд. лет назад, завершился не в конце среднего рифея, как это принято большинством исследователей, а перед началом раннего рифея, около 1.60 млрд. лет назад. Вариации $\delta^{13}\text{C}$ в раннем рифее в наименее измененных образцах упомянутых выше разрезов варьируют в пределах $+4.5\%$, приближаясь к диапазону значений, характерных для среднего рифея.

III. Новые данные о таксономическом составе и пространственно-хронологическом распространении нижневендских комплексов микрофоссилий России. Критический анализ таксономического состава микрофоссилий нижнерифейских отложений России показал присутствие здесь пяти систематически различных ассоциаций органостенных и окремненных форм, которые в большинстве своем отличаются от присутствующих в дорифейских отложениях, но размещение которых в нижнерифейских последовательностях зависит от фациально-экологического фактора. В составе этих микробиот обычно преобладают остатки транзитных нитчатых и коккоидных цианобактерий (*Siphonophycus*, *Oscillatoriopsis*, *Gloeodiniopsis*, *Eosynechococcus*, *Palaeolyngbya*, *Eomicrocoleus* и других), а в одной ассоциации главными ее представителями являются акинеты *Archaeoellipsoides* и ассоциированные с ними короткие трихомы *Filiconstrictosus*, *Orculiphyucus*, *Partiofilum* и ряд остатков энтофизалисовых и синехококкусковых цианобактерий – тех форм, которые определяют лицо микробиот второй половины раннего протерозоя. В составе появившихся в раннем рифее морфотипов микрофоссилий наиболее обычными являются сфероморфные акритархи *Satka favosa*, *Kildinella hyperboreica*, *Leiosphaeridia crassa*, *Nucellosphaeridium minutum*, *Protosphaeridium densum*, *Eomarginata striata*, *Germinosphaera*, более редкие *Palaeoanacystis vulgaris*, *Germinosphaera*, *Nucellosphaeridium*, *Coniunctiophycus*, *Caudosphaera*, *Plicatidium*, а также слоевища *Ulophyton* и *Majaphyton*.

Перспективы биостратиграфического обоснования нижней границы бурзянской эратемы нередко связывают с появлением микрофоссилий *Satka favosa*, *Leiosphaeridia crassa*, *Pterospermopsimorpha*, *Eomarginata* и других родов, которые на Южном Урале присутствуют в бакальской и саткинской свитах, а *Satka favosa* встречена и в айской. Однако появление этих ископаемых в разрезе на фоне фациально взаимосвязанных микробиот иных типов препятствует использованию названных микрофоссилий для фиксации нижней границы рифея.

IV. Применение конфокальной лазерной спектроскопии и Рамановской спектроскопии к изучению таксономически богатой верхнерифейской ассоциации микрофоссилий Казахстана. В 2009 году были завершены работы по изучению чичканской окремненной микробиоты верхнего рифея Южного Казахстана, начатое совместно с сотрудниками Калифорнийского Университета Лос-Анджелеса, США. Чичканская ассоциация остатков микроорганизмов представляет собой уникальную

микробиоту позднерифейского возраста, которая объективно отражает таксономический состав микрофоссилий перед началом африканской гляциозы (720-570 млн. лет), которая предшествовала появлению метазоа эдиакарского типа и древнейших скелетных организмов, приведших к формированию биосферы современного типа. Чичканская микробиота является одной из наиболее разнообразных ассоциаций микрофоссилий указанного возрастного интервала, которая содержит многочисленные остатки как цианобактерий, так и эукариотных фитопланктонных микроорганизмов, и адекватно отражает эволюционный уровень развития позднерифейского органического мира. К достоинствам этой микробиоты принадлежит тот факт, что встреченные в ней многие окремненные морфотипы верхнепротерозойских акритарх, до изучения данной биоты были известны только в органостенной форме сохранности.

В микрофоссилиях, входящих в состав чичканской микробиоты, соотношение керогена, слагающего стенки структурно сохранившихся остатков микрофоссилий, и дисперсных частиц углерода в заключающем микрофоссилии кремнеземе, настолько сбалансировано, что это позволило при изучении чичканских микрофоссилий использовать методы конфокальной лазерной сканирующей микроскопии и Рамановской спектроскопии. По существу эти методики были использованы при изучении почти всех обнаруженных цианобактерий и акритарх. В результате чичканская микробиота стала первым и едва ли не единственным объектом, при изучении которого стало возможно применять оптическую микроскопию в сочетании с двумя перечисленными новыми методами изучения докембрийских микрообъектов. В результате было получено более семидесяти 3-D образов пространственного объемного строения остатков микроорганизмов. Это позволило вскрыть новые диагностические особенности морфологии таксонов, которые не могли быть дешифрованы методом обычной оптической микроскопии.

V. Особенности формирования нижнерифейских кварц-аренитовых отложений. В 2009 г. было завершено изучение палеогеографической и палеогидрологической специфики нижнерифейских континентальных бассейнов, представленных терригенными осадками мукунской свиты Анабарского массива, залегающей в основании рифейской последовательности этого региона. На основании статистической обработки результатов комплексного изучения направления палеотечений в мукунских осадках и фациального анализа мукунских песчаников и конгломератов были выделены три фациальные ассоциации, слагающие мукунскую свиту: ассоциация эоловых отложений, ассоциация субаквальных обстановок и озерно-себховая. В пределах каждой ассоциации были выявлены главные направления перемещения осадочного материала, а фациальный анализ аллювиальной ассоциации позволил обосновать вывод, что по крайней мере главная часть мукунских отложений была сформирована в обстановках постоянно действующих речных систем равнинного типа, которые протекали в гумидных обстановках. Сравнительный анализ строения мукунских отложений и их стратиграфических аналогов в других регионах показывает, что накопление характерных для раннего рифея мощных (до нескольких сотен метров) однородных континентальных толщ в геологической летописи предвлялось накоплением своеобразных однородных кварц-аренитовых континентальных толщ, которые выделяются своим мономиктовым кварцевым составом и почти полным отсутствием глинисто-алевритового материала. Вероятно, подобный феномен был непосредственно связан с длительной эоловой транспортировкой силикокластического материала и последующими многократными переработками эоловых отложений аллювиальными процессами. Такое объяснение генезиса мощных кварц-аренитовых отложений нижнерифейского возраста фактически разрешает дискутируемый ныне вопрос об особенностях их накопления.

VI. Латеральное распространение оледенений африканской гляциозы (720 - 540 млн. лет назад) и ее влияние на биосферные события. Анализ латерального распространения четырех последовательных оледенений развивавшихся от 720 до ~540

млн. лет назад показал, что в общей сложности они охватили все материки и составляли обособленную африканскую гляциоэру. Следы наиболее древнего из этих оледенений (верхнерифейского гляциопериода, существовавшего около 720 – 670 млн. лет назад и сопоставимого с оледенением Стерт Австралии) присутствуют в Шотландии, Центральной Азии и на Патомском нагорье. Раннелапландский гляциопериод венда (<660–>635 млн. лет назад), сопоставимый с австралийским гляциогоризонтом Марино, охватывал огромные территории в северной Европе, Русскую плиту, Урал, южную часть Сибирской платформы, прилежащие части Байкальской и Саянской горных областей, Среднюю, Центральную и Восточную Азию, Индию и Аравию. Позднелапландский гляциопериод венда (около 580 млн. лет назад), сопоставимый с оледенением Гаскье, проявился на севере Европы, на Русской плите и Урале. Поздневендский байконурский гляциопериод (~540 млн. лет) охватывал Центральную Европу, Среднюю, Центральную, Восточную и Южную Азию. Перечисленные выше гляциопериоды африканской гляциоэры распались на ряд ледниковых эпизодов (гляциоэпох), разделенных нормальными осадочными отложениями. Гляциоэпохи также обычно содержали следы более коротких ледниковых и межледниковых событий.

Оледенения являлись экстремальными климатическими явлениями на Земле и сопровождалась существенными событиями в биосфере. Они вызывали перестройку климатической зональности, гляциоэвстатические и гляциоизостатические колебания на море и суше, изменения в кругообороте важнейших элементов, в том числе биофильных, что нашло отражение в крупных изотопных углеродных аномалиях и скачкообразном росте содержания O_2 в атмосфере, в колебаниях количества и разнообразия строматолитовых формаций и в ряде других геологических событий. Изменения климата во время оледенений происходили со скоростями на один – два порядка выше скорости других физических процессов на Земле (за исключением катастрофических). Поэтому климатические изменения становились во время оледенений ведущим абиогенным фактором, действующим в биосфере. Драматические экосистемные кризисы, связанные с оледенениями и дегляциациями, оказывали существенное влияние на развитие позднедокембрийской биоты. После оледенений неоднократно порождалась сходная последовательность биотических событий – диверсификация и расцвет организмов, появившихся задолго до оледенения, а также появление новых таксономически значимых групп организмов. Эти явления были связаны с тем, что быстрые и многократные экосистемные перестройки, связанные с оледенениями, вызывали систематическую реорганизацию сложившихся микробиот. В результате возникали новые и освобождались старые экологические ниши, в которые проникали более устойчивые организмы, которые в новых обстановках быстро дивергировали и становились доминантными. Таким образом, порожденные оледенениями многочисленные экосистемные кризисы не только способствовали расцвету некоторых появившихся ранее групп организмов, но и быстрому возникновению и диверсификации новых их групп, что существенно ускоряло смену доминант в биоте. Поэтому представляется закономерным, что в ходе африканской гляциоэры, которой завершается докембрий, быстро сформировалась новая фанерозойская биота и биосфера Земли. По высоким темпам эволюции африканская гляциоэра разительно отличается от предшествующего безледникового интервала, характеризовавшегося относительно спокойным эволюционным развитием биоты в течение почти 800 млн. лет. Кроме того, наряду с биотическими событиями, связанными с оледенениями, в позднем докембрии происходили крупные изменения в биосфере, имевшие другие причины. В качестве примера можно упомянуть появление специфичного нижневендского комплекса акантоморфных акритарх пертататакского типа, который фиксируется в австралийских разрезах по существу одновременно с внедрением крупного астероида Акерман, а вымирание этого комплекса во времени практически совпадает с началом глобальной отрицательной жуинско-шурамской отрицательной аномалии $\delta^{13}C$.

VII. Корреляция двух опорных разрезов, послуживших основой для выделения юдомского комплекса, обычно сопоставимого с вендом. Выделение верхнедокембрийского юдомского комплекса Сибири, который долгое время считался (а нередко считается и сейчас) стратиграфическим аналогом вендской системы, опиралось на анализ строения терминальных горизонтов докембрия двух далеко разобщенных разрезов: Анабарского массива Северной Сибири и Учуро-Майского региона Юго-Восточной Сибири. Дискуссионность вопроса о корреляции отложений, отнесенных на Анабарском массиве к юдомскому комплексу, со стратотипом этого комплекса, расположенным в Учуро-Майском регионе, в значительной мере определяется тем, что анабарские разрезы комплекса до последнего времени не имели достоверных изотопно-геохронологических датировок. В 2009 г. совместно с сотрудниками ИГГД РАН была получена модельная Rb-Sr датировка тонкой (0.3-0.6 мкм) субфракции аргиллитов, залегающих в нижней части юдомских отложений Анабарского разреза. Эта субфракция сложена иллитом, который представлен политипом $1M_d-1M$, и является самым удачным объектом для оценки модельного Rb-Sr возраста старореченской свиты, так как в более крупных субфракциях (1.2 и 0.6-1 мкм) присутствует политип $2M_1$, явно имеющий детритовое происхождение, тогда как более мелкие субфракции (0.2-0.3, 0.1-0.2 и < 0.1 мкм) обогащены политипом $1M_d$, который относится к более молодой генерации иллита с иным отношением Rb/Sr. Модельный возраст субфракции 0.3-0.6 мкм при принятом значении первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7085$ равен 559 млн. лет. Полученное значение возраста (с учетом расположения датированных образцов в разрезах) согласуется как с U-Pb (SHRIMP) датировками юдомских отложений Оленекского поднятия, так и с изохронной Rb-Sr датировкой верхней (усть-юдомской) свиты типового разреза юдомского комплекса, равно как и с C-изотопными хеостратиграфическими корреляциями. Таким образом, показано, что на Анабарском массиве разрез юдомского комплекса начинается с аналогов верхней (усть-юдомской) свиты юдомской серии, а нижняя (аимская) свита юдомского стратотипа в этом регионе выпадает из разреза. Таким образом, были получены новые данные о диахронности важных историко-геологических рубежей, выделяемых в пределах единого кратона.

VIII. Химические и структурные особенности глауконитового геохронометра нижнерифейской юсмастахской свиты. В процессе подготовки к определению Rb-Sr и K-Ar изотопного возраста глауконита из нижнерифейской юсмастахской свиты Анабарского массива установлено, что залегающий в этой свите глауконит отличается высокой степенью сохранности и образовался *in situ* в мелководном доломитовом осадке в условиях повышенного щелочного резерва, определяемого высоким содержанием MgCO_3 . Прецизионные рентгеновские исследования показали, что глауконит характеризуется химической и структурной гетерогенностью. В структуре минерала сосуществуют слюдистые (90%), смектитовые (6%) и хлоритовые (4%) слои. Слюда представлена магнезиальным Al-глауконитом. Повышенная магнезиальность минерала связана как с присутствием хлоритовых слоев, так и с наличием Mg кластеров в октаэдрических сетках 2:1 слоев глауконита. Структура последнего обладает специфическими дефектами упаковки. В ней наряду с преобладающим политипом $1M$ (~77%), в котором эти дефекты обусловлены нерегулярными разворотами слоев на углы, кратные 60° , присутствуют фрагменты слоев, развернутых на 180° (политип $2O$). Выявленные структурно-кристаллохимические особенности глауконита, в частности присутствие хлоритовых слоев в его трехкомпонентной структуре, могли быть вызваны как первичными условиями роста смешанослойных микрокристаллов в мелководном доломитовом бассейне, так и вторичной хлоритизацией минерала на микроуровне в условиях глубинного катагенеза. В любом случае незначительное количество (4%) хлоритовых слоев в структуре минерала и другие его особенности не повлияют на получение по нему стратиграфически значимых Rb-Sr и K-Ar изотопных датировок.

IX. Результаты изучения строматолитов под электронным микроскопом.

Строматолиты – это прикрепленные ко дну органогенно-седиментационные постройки, возникшие в результате сложного взаимодействия жизнедеятельности сообществ синезеленых водорослей и бактерий и процессов осадконакопления. Считается, что присущая строматолитам слоистость построек, представленная в породе чередованием двух слоев разной окраски и микроструктуры, связана с попеременным формированием органических и минеральных микрослоев.

Применение для изучения микроструктуры строматолитов электронного микроскопа TES Scan MV-2300 с энергодисперсной приставкой Cambridge Instruments INCA-200 позволила раскрыть новые особенности формирования микроструктуры строматолитов. В результате проведенных работ было установлено, что органические слои тех строматолитов, которые по формальной классификации относятся к различным формальным родам, содержат в упомянутых слоях обособленные микроструктурные элементы различной морфологии и размеров (обычно не более 6x10-15 мкм). При изучении строматолитов под электронным микроскопом выяснено, что эти слои покрыты дисперсно расположенными наночастицами (0.1-0.2 мкм) изменчивой формы, которые выделяются тем, что слагающее их карбонатное или кремнистое вещество в изученных формальных видах строматолитов обогащено различным набором элементов. В изученной выборке строматолитов условно по этому признаку можно наметить три группы. Для первой из них характерно высокое содержание CaCO₃, присутствие Cl, Na, K, Al и PЗЭ. Во второй группе хлор заменяется фтором, содержание CaCO₃ заметно падает, но появляется Zr и Nd. Частицы третьей группы обогащены Cl или F, повышенным содержанием Mg, а также примесями Na, K, Al и PЗЭ. При этом в проведенных пионерских исследованиях намечается корреляция между микроструктурой строматолитов и составом примесных компонентов. Полученные результаты изучения строматолитов с помощью электронного микроскопа открывают возможность определить химические особенности и морфологию наночастиц, слагающих органические микрослои, и приблизиться к пониманию генезиса строматолитов как единой целостной системы, включающей биотические и абиотические составляющие и оценить роль биогенного фактора в образовании строматолитов различной морфологии.

X. Динамика разнообразия и обилия строматолитов в верхнерифейском карбонатном бассейне. На примере верхнерифейского обширного карбонатного бассейна Средней Сибири раскрыта динамика размещения таксономического разнообразия и обилия строматолитов, которая определялась как изменением структуры карбонатной платформы – сменой сравнительно глубоководного рампа экстенсивным мелководным шельфом -, так и эвстатическими колебаниями уровня моря. Показано, что обилие и таксономическое разнообразие строматолитовых построек были максимальными в мористых зонах внешнего рампа и практически сходили на нет в мелководных обстановках карбонатного шельфа, уступая со временем место донным карбонатным осадкам без признаков биотического рельефа. При этом в краевых зонах дистально погружавшегося рампа, непосредственно в зоне перехода к глубоководным бассейновым обстановкам, был сформирован пояс строматолитовых рифов, образованных активно ветвящимися столбчатыми морфотипами. Рифовый пояс был отделен резкими фаціальными границами как от ареала глубоководных бассейновых илов, так и от внутрибассейновых мелководных обстановок, в которых строматолиты слагали лишь дискретные биогермы и биостромы, а в сторону берега быстро сменялись карбонатными илами внутренней части рампа. Такое размещение фаціальных зон объясняется наличием геохимических барьеров – зон бассейна с максимальным пересыщением вод по отношению к карбонату кальция. Подобные барьеры обычно располагались в зонах смешивания щелочных вод бассейнового резервуара с углекислыми водами внутренних мелководных платформ. При этом акватории карбонатных шельфов представляли собою обширные и во многом автономные в своем развитии крайне мелководные области, в

которых сдерживающим фактором карбонатной продуктивности служил дефицит минеральных ресурсов. Микробные сообщества, рост которых был лимитирован дефицитом биофильных компонентов, оказывались в таких условиях неспособными к активной карбонатогенерации и формированию характерных для данных гидродинамических условий рельефных построек. В результате микробно-минеральные системы продуцировали в рассматриваемых обстановках карбонатные ламиниты при очень низких темпах карбонатной аккреции. Специфический фациальный облик мелководных карбонатных шельфов, лишенных строматолитовых построек, был связан с их палеогеографическими особенностями – изоляцией как от океанических минеральных ресурсов, так и от потоков минеральных веществ с континента. Карбонатонакопление в пределах карбонатных платформ и шельфов, по крайней мере в протерозое, строго контролировалось биотическим фактором. Строматолиты при этом представляли собой главный объект карбонатогенерации, а не структуры, растущие лишь в результате пассивного улавливания и связывания аллохтонного карбонатного материала, как это обычно принимается в результате ортодоксального применения принципа актуализма.

ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИЕ И БИОГЕОЦЕНОТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В БАССЕЙНАХ ВНУТРЕННИХ МОРЕЙ КАК ОТРАЖЕНИЕ ГЛОБАЛЬНЫХ СОБЫТИЙ ПЛЕЙСТОЦЕНА И ГОЛОЦЕНА

Научный руководитель: академик Г.Г. Матишов

Исполнители: Г.В. Ковалева, В.В. Титов, Е.Ф. Батиева, К.Д. Двадненко, В.В. Польшин, А.О. Афанасьева, К.В. Красноруцкая, И.А. Погодина

Институт аридных зон ЮНЦ РАН

Важнейшие результаты

Установлено, что двухметровый осадочный покров и современный рельеф дна Азовского моря сформировался в новоазовское время (~2 тыс. лет назад). Впервые с использованием методов абсолютной геохронологии рассчитана средняя скорость новоазовского осадконакопления, которая варьировала от 0.4-0.8 до 1.5-2.0 мм/год. В отдельных случаях, в зависимости от геоморфологического положения и близости береговых обрывов скорость аккумуляции достигала 4-6 мм/год.

Методами абсолютной геохронологии и литобиостратиграфии установлено, что двухметровый осадочный покров и современный рельеф дна Азовского моря формировался в новоазовское время (около 2 тыс. лет назад). Данные анализа восьми колонок показывают, что в общих чертах средняя скорость новоазовского осадконакопления варьировала от 0.4-0.8 до 1.5-2.0 мм/год (рис. 1). Аналогичные значения скорости седиментогенеза (0.25-0.5 мм/год) в позднефанагорийский цикл новоазовского времени были получены в результате сейсмоакустического профилирования дна Азовского моря. Приведенные скорости не являются предельными, в отдельных случаях, в зависимости от геоморфологического положения и близости береговых обрывов скорость аккумуляции достигала 4-6 мм/год.

В результате изучения диатомовых водорослей из позднечетвертичных отложений Азовского моря (новоазовское время) выделены 6 зон, характеризующих смену гидрологического режима водоема на протяжении последних 2000 л.н. Показано, что зоны, выделенные по диатомовым водорослям коррелируют с результатами литологического состава отложений, маллакологического и спорово-пыльцевого анализа.

Диатомовые водоросли, одна из наиболее информативных палеонтологических групп, которая успешно применяется в биостратиграфических и палеоокеанологических исследованиях. Они, являясь наиболее распространенными и хорошо сохраняющимися микроорганизмами, позволяют реконструировать глобальные и региональные океанологические и климатические события прошлого, смену режимов океанической циркуляции и осадконакопления, изменения продуктивности поверхностных вод.

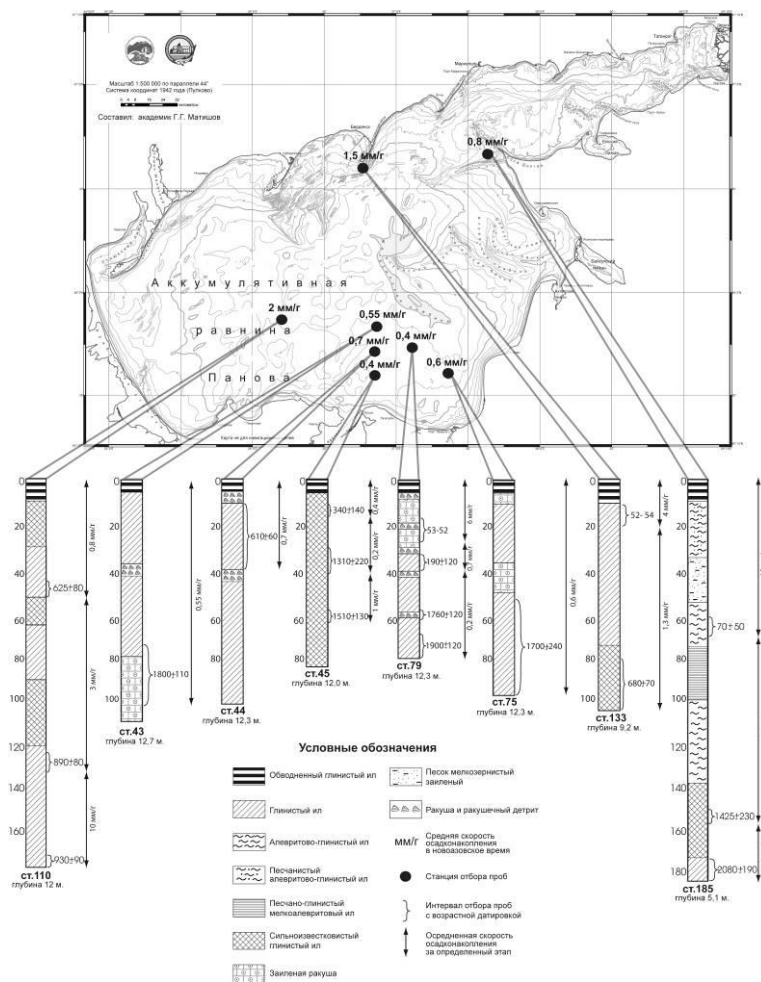


Рис. 1. Карта скоростей осадконакоплений в Азовском море (в новоазовское время), литологические разрезы и абсолютный возраст осадков (колонки 110 и 185 – ОСЛ-датирование; колонки 43, 44, 45, 79, 75, 133 – радиоуглеродное датирование (^{14}C)).

Стратиграфия морских четвертичных отложений Азовского моря основана, в основном, на материалах изучения ископаемых моллюсков (Невесская, Невесский, 1960; Невесская, 1963; Барг, Яценко, 2001), и частично, спорово-пыльцевого анализа (Вронский, 1976; Исагулова, 1978). Данных о распределении диатомовых водорослей в позднечетвертичных отложениях Азовского моря, за исключением упоминания о находках нескольких массовых видов (Вронский, Донская, Кутилин, 1974) не было.

В результате последующих исследований (Ковалева, Польшин, 2006; Ковалева, 2007, 2008; Матишов, Ковалева, Польшин, 2009) были изучены общие закономерности распределения диатомовых водорослей в новоазовских отложениях Азовского моря. Было показано, что в нижних слоях донных отложений, независимо от района отбора колонок, массовыми являются два вида: *Actinocyclus octonarius* Ehr. и *Actinoptychus senarius* (Ehr.)Ehr. (Рис. 2)

Actinocyclus octonarius солоноватоводно-морской вид, встречающийся в прибрежном планктоне опресненных участков умеренно-теплых морей. *Actinoptychus senarius* обитает в сублиторали и случайно попадает в планктон. Оба вида в современном Азовском море отмечаются единично. Учитывая экологию этих видов, они используются нами, как маркеры мелководных условий. Кроме того, *Actinocyclus octonarius* характерен для водоемов с низкой гидродинамической активностью, заросших высшей водной растительностью.

Периодически менявшиеся на протяжении новоазовского времени гидрологические и климатические условия нашли отражение в ритмичном чередовании осадков (Рис. 2). Слои илистых осадков прерываются слоями ракуши. Исследовав 165 см колонку донных

отложений с высокой дискретностью (отбор образцов через 1-3 см) было выделены 6 зон, характеризующих смену условий гидрологического режима на протяжении последних 2000 л.н. Была отмечена согласованность по встречаемости некоторых видов диатомовых с литологическим составом, отложений. Так, например, сразу после слоев с раковинами моллюсков отмечаются пики численности *Actinocyclus octonarius*. И, напротив, увеличение количества спор морского планктонного рода *Chaetoceros* обнаружили только в слоях не прерывающихся слоями ракуши.

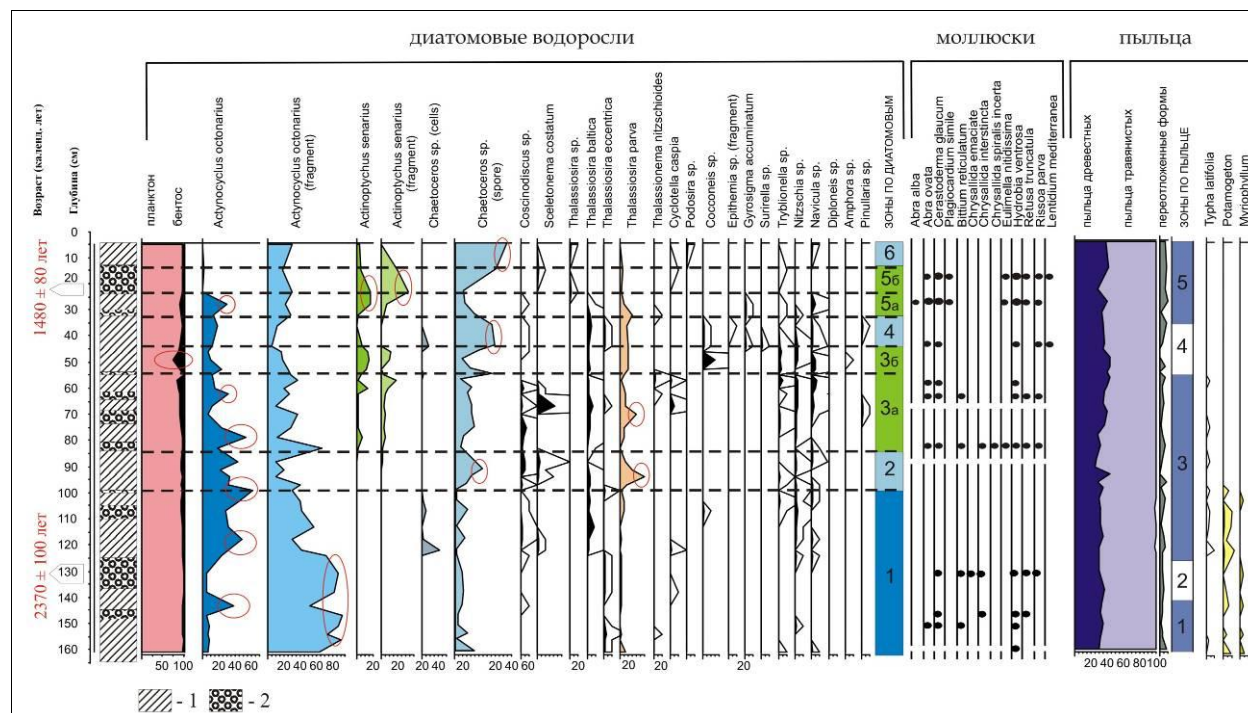


Рис. 2. Диаграмма распределения пыльцы, диатомовых водорослей и моллюсков в колонке донных отложений К-86 (юго-восточная часть Азовского моря)

Обозначения: 1 – глинистый из, 2 – заиленная ракуша.

Для зоны 1 (выделенной по диатомовым) характерно высокое содержание створок и фрагментов створок *Actinocyclus octonarius* (Рис. 2). По результатам спорово-пыльцевого анализа только в этом слое обнаружено большое количество спор высших водных растений (рдеста и урути). Таким образом, отложения накапливались в мелководном заливе или бухте, обильно заросшем высшей водной растительностью.

В зоне 2 обнаружены пики численности *Thalassiosira parva* и спор *Chaetoceros*. Следует отметить, что изменения концентрации рода *Chaetoceros* в ассоциациях диатомовых водорослей – является надежным индикатором перемешивания вод в зоне сходимости гидрологических фронтов и повышения уровня водоема (Макарова, Семина, 1982; Макарова, 1987; Sancetta, 1981, 1982; Koç Karpuz, Schrader, 1990; Полякова, 1997; Stabell, Кос, 1996; Crosta et al., 1997; Booth et al., 2002). Таким образом, во время накопления слоев соответствующих зоне 2 – уровень моря повысился, что подтверждает большое содержание створок планктонных видов *Thalassiosira parva* и обилие спор *Chaetoceros*. Возможно, в этот период повысилась и соленость водоема.

Зоны 3 и 5 выделены по присутствию в отложениях *Actinocyclus senarius*. Эти зоны имеют более мелкие подразделения (3а, 3б, 5а, 5б), поскольку характер распределения диатомовых водорослей в осадках свидетельствует о том, что экологические условия в нижней и верхней части зоны отличались. Так, для зоны 3б характерно увеличение количества бентосных видов диатомовых (Рис. 2). В нижней части зоны 5 доминирующие виды *Actinocyclus senarius* и *Actinocyclus octonarius* встречаются вместе (рис. 2, зона 5а), а

верхней части – второй вид исчезает из ассоциации (5_с). (Рис. 2). Для зон 4 и 6 (как и зоны 2) характерно повышение содержание спор *Chaetoceros*, что указывает на изменение гидрологического режима водоема в сторону повышения уровня моря и усиления его гидродинамики.

Таким образом, высокая дискретность при отборе образцов (1-3 см) и использование маркерных видов диатомовых водорослей позволили реконструировать изменения гидрологического режима в новоазовское время. Зоны по распределению диатомовых водорослей не совпадают с зонами, выделенными по пыльце (Рис. 2), поскольку последние отражают изменения, происходившие на побережье моря. Критерием для выделения спорово-пыльцевых зон было присутствие пыльцы видов-индикаторов антропогенной деятельности, поскольку общий характер пыльцевых спектров практически не менялся за время накопления исследованных осадков.

Основные результаты

Установлено, что пространственная локализация и адаптивные особенности диахронных групп древнего населения в регионе Нижнего Дона и Приазовья определялись в первую очередь характером их хозяйственной деятельности, что в свою очередь обусловлено климатическими изменениями (аридизацией степей Евразии).

Антропологический анализ показал, что в процессе исторического развития морфологический состав, численность и характер пространственного размещения палеопопуляций человека на Нижнем Дону неоднократно изменялись. На рубеже бронзовой и железной эпох численность населения региона резко снизилась, а обжитая зона сузилась, сместившись к берегам Дона (Рис.3). Основной причиной этих процессов, по установившемуся в науке мнению, являлись глобальные климатические изменения и аридизация степей Евразии. Сформировавшиеся в этот период ландшафтно-климатические зоны определили в дальнейшем пространственное размещение и характер биологической адаптации групп местного населения, отличавшихся по хозяйственному укладу (Батиева, 2006в). Кочевники осваивали природные зоны, наиболее благоприятные для скотоводства (дельта Дона и низовья реки Маныч), а оседлое население - высокий правый берег Дона. Такая локализация, а также ряд специфических адаптивных особенностей, сохраняются вплоть до позднего средневековья, не смотря на неоднократные изменения в антропологическом составе и происхождение этих групп населения.

Как показали исследования материалов раннего железного века, у групп нижнедонского населения, отличающихся по происхождению и культурным традициям (оседлые жители и номады), наблюдаются различия и по палеодемографическим и палеопатологическим параметрам.

Демографические характеристики материалов из донских кочевнических погребений IX - VII вв. до н. э. свидетельствуют о неблагоприятных условиях существования исследуемой группы населения, которые могут быть связаны с освоением ею новой территории и периодом адаптации. В ней наблюдается заметное преобладание числа мужских погребений над женскими, относительно небольшое число детских погребений, значительная разница (около десяти лет) между величинами средней продолжительности жизни у мужчин и у женщин и низкая плодовитость женщин.

Картографирование материалов предскифской выборки указывает на предпочтительную локализацию погребений в определенных районах (дельте Дона и в низовьях реки Маныч), а демографические характеристики исследованных групп из этих областей более благополучны. Сделанные наблюдения, свидетельствуют о происходившем в IX - VII вв. до н. э. в Донских степях процессе закрепления за кочевыми

кланами определенных территорий и начальном этапе формирования популяции кочевников.

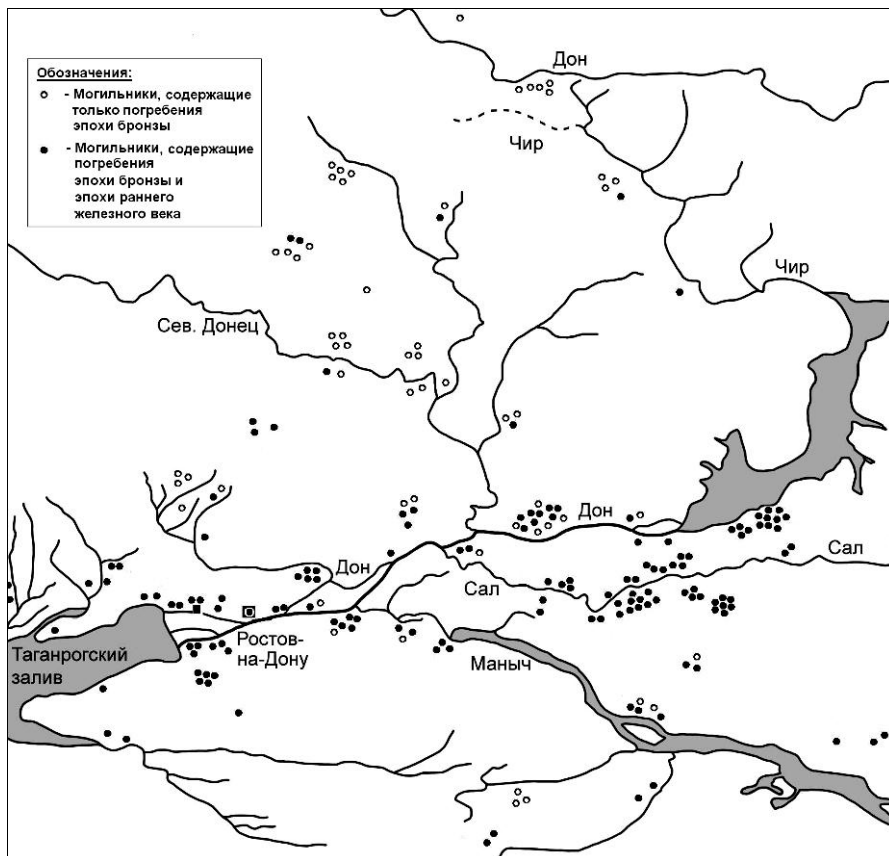


Рис. 3. Местонахождение нижнедонских могильников эпохи бронзы и раннего железного века.

Периоды похолоданий конца эоплейстоцена и начала неоплейстоцена привели к значительным изменениям фауны на территории юга Восточной Европы. Все теплолюбивые формы наземной фауны исчезли, получили распространение холодоустойчивые виды. Ассоциации, обитавшие на водораздельных пространствах бакинско- и чаудинско-трансгрессивных водоемов, характеризуют преимущественно степной тип ландшафтов. Доля обитателей пойменных и байрачных лесов значительно увеличивалась в периоды потеплений, связанных с расширением площадей лиственных и смешанных лесов.

Важными этапами в перестройке фаун среднего - позднего плейстоцена и переходу к сообществам современного типа являлись наиболее сильные оледенения (покровское, донское, окское, московское, валдайское), которые вызывали резкое сокращение запасов фитомассы и коренное изменение границ биогеографических зон.

До тех пор пока человек не стал основным средообразующим фактором, основные изменения фауны были связаны с этими глобальными кризисными событиями, приводившими к смене фаунистических ассоциаций. На территории открытых ландшафтов юга Восточной Европы фазы похолоданий приводили сначала к исчезновению теплолюбивых форм и уменьшению доли обитателей лесостепных и лесных стадий (рис 4). Последние могли выживать благодаря наличию обширных пойм крупных рек, покрытых пойменным лесом, а также достаточно сложному рельефу региона, способствующему произрастанию байрачных лесов и кустарников. Это происходило на фоне постепенного увеличения в составе сообществ доли видов,

приспособленных к обитанию в ландшафтах степного типа (напр., *Lagurus*, *Eolagurus*, *Bison*, *Equus*) и усилению приспособлений к питанию более жесткой растительной пищей (увеличение гипсодонтии зубов, усложнение жевательной поверхности зубов травоядных), преобразованиям локомоторного аппарата по пути приспособлению к более быстрому передвижению по открытой местности. В периоды усиления похолодания и аридности по долинам крупных рек происходили миграции ряда крупных травоядных из бедных фитомассой перигляциальных районов в более богатые растительностью предгорья Кавказа, Карпат (напр., *Mammuthus*, *Coelodonta*). В иные периоды степные районы Приазовья были недостаточно продуктивными для этих гигантов.

В периоды потеплений увеличивалось количество обитателей лесных стадий (напр., *Clethrionomys*, *Elephas (Palaeoloxodon)*), в том числе, за счет инвазии с территории юго-западной Европы и, возможно, Закавказья. Оптимумы теплых фаз характеризовались увеличением запасов фитомассы (Зеликсон и др., 2002).

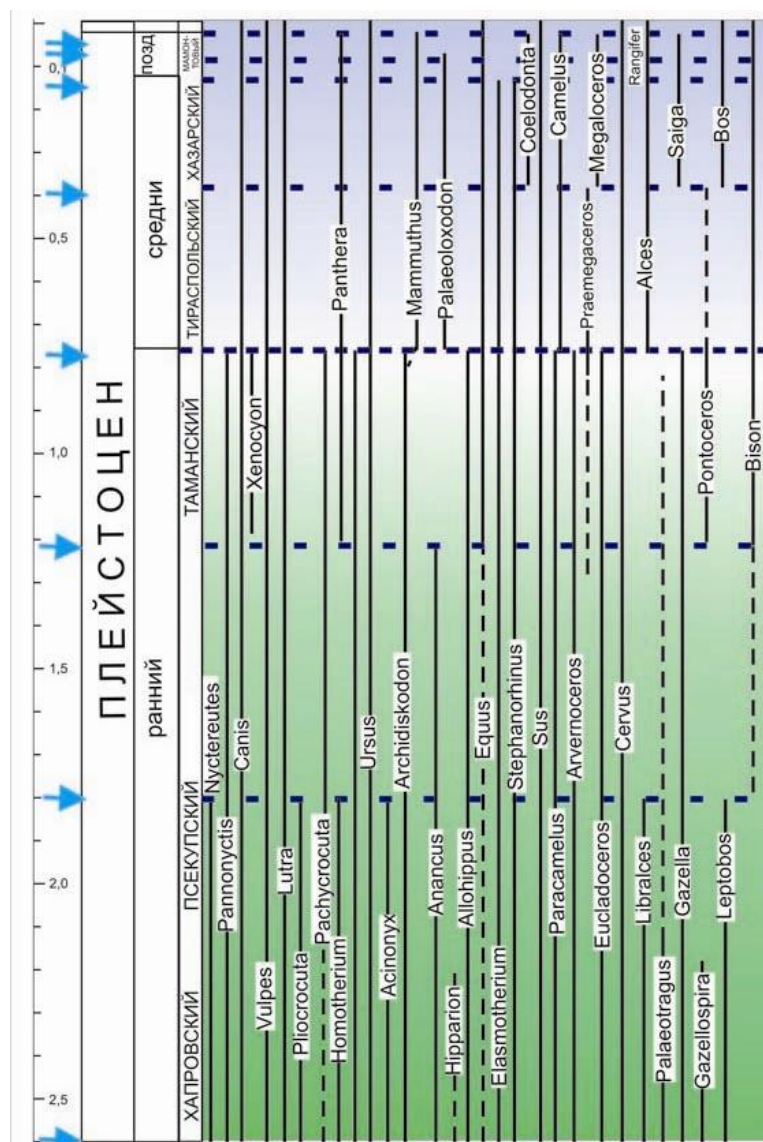


Рис. 4. Стратиграфическое распространение родов крупных млекопитающих на территории юга Восточной Европы в плейстоцене. Стрелками указаны периоды основных плейстоценовых похолоданий.

Анализ находок палеолоксодонтных лесных слонов (Рис. 5) на юге России указывают на то, что на данной территории было 2-3 этапа их существования. Первый из них захватывал период существования ниже-неоплейстоценового тираспольского

фаунистического комплекса, возможно, его ранней стадии. Это время соответствовало окончанию донского оледенения и последующему мучкапскому межледниковью, которые сопровождались расширением лесной зоны. В этот период палеолоксодонтный слон в Восточной Европе проникал до Урала, в низовья Волги и в Закавказье. Следующее проникновение лесных слонов вплоть до Нижней Волги, возможно, произошло в среднем неоплейстоцене во время одного из этапов горкинского интерстадиала во время существования хазарского фаунистического комплекса.

Последняя инвазия в Восточную Европу была зафиксирована в начале позднего плейстоцена во время микулинского межледниковья – времени существования мезинского комплекса млекопитающих. В результате к началу голоцена после ряда плейстоценовых оледенений на территории открытых ландшафтов юга Восточной Европы сформировался комплекс животных, представленных преимущественно малоспециализированными растительноядными видами, обладающими достаточно обширным спектром пищевых объектов (сочетание травоядения и листо-веткоядения), хорошо приспособленных к обитанию в континентальном климате.



Рис. 5. Остатки слонов из ниже-неоплейстоценовых местонахождений Северо-Восточного Приазовья. *Elephas (Palaeoloxodon) antiquus*:

1-2 экз. ТМЗ ЕИ-5, верхний правый M^3 , 1 –лингвальный вид; 2 – жевательная поверхность; 3-4 экз. ТМЗ ЕИ-9, нижний правый M^3 , 3 – лингвальный вид; 4 – жевательная поверхность, Приазовье, Таганрог, нижний неоплейстоцен; 5-7 – экз. АМЗ КП 28689, верхний левый M^3 ; 5 – лабиальная поверхность; 6 – жевательная поверхность; 7 – нижняя челюсть с правым и левым M^3 , Нижний Дон, Кагальницкий песчаный карьер, нижний неоплейстоцен.

Спорово-пыльцевой анализ донных отложений из неизученного ранее Кольско-Канинского участка Баренцева моря позволил реконструировать фациальные обстановки осадконакопления и установить основные климатические события в регионе, проследить их динамику и выявить ответную реакцию растительного покрова прилегающей суши.

Кольско-Канинский участок шельфа Баренцева моря – один из наиболее гидродинамически активных районов со значительной мощностью кайнозойского чехла и специфичными условиями седиментации. Они определяются интенсивным смешением трансформированных теплых атлантических вод и локальных холодных беломорских, выносящих массу осадочного вещества через пролив Горло, а также влиянием речного стока с полуостровов Кольский и Канин. Кольско-Канинский участок представляет собой морфоструктуру первого порядка - пластовую равнину, располагающуюся от линии тылового шва пляжа до глубин ~200 м. Она выполнена плиоцен-четвертичными отложениями средней мощности 40-50 м (кое-где до 180 м), формирующими верхний структурно-тектонический этаж и залегающих на более древних с размывом и угловым несогласием (Скоробогатко, Зиновьева, 1988). Поверхность пластовой равнины полого погружается в северном направлении и осложнена в районе исследования абразионными уступами на глубинах 30-40 и 60-70 м. Вещественный состав осадков пластовой равнины весьма разнообразен: побережье выполнено преимущественно хорошо сортированными терригенными песками, область распространения которых контролируется обычно изобатами 120-130 м. Ниже этих глубин развиты осадки переходного типа со значительной алевритовой составляющей, соответствующие по составу так называемым миктитам или мореноподобным отложениям, широко распространенным в пределах приморских равнин арктического побережья (Данилов, 1978).

Согласно схеме геоботанического районирования юго-восточное побережье относится к подзоне северных тундр (Юрцев и др., 1977). В полосе приморских лайд распространена болотная растительность: полярная ива, пушица, осока, ожика, вейник. В горных тундрах полуострова Канин типичны ивняково-ерниковые ассоциации, багульник, ягодные кустарнички. Нижние геоморфологические уровни занимают полигональные, мохово-лишайниковые и кочкарные тундры с морошкой, ивняком, горцем змеиным. Южнее, в зоне лесотундры по долинам рек появляются низкорослые ели и березы, реже лиственница сибирская. Еще южнее, в подзоне северной тайги доминируют еловые и елово-березовые сомкнутые леса с островками сосняков, приуроченных к песчаным речным террасам.

В составе палиноспектров, выделенных из поверхностного слоя донных осадков, доминирует пыльца *Pinus s/g Diploxylon* (41-46 %) и *P. s/g Haploxylon* (до 10-15 %), пыльца кустарничковых берез составляет в сумме до 22%, ели - до 5%, единично встречена пыльца пихты, ольхи, ольховника, ивы. В травянистой части зарегистрирована пыльца злаков, осок и разнотравья (*Ranunculaceae*, *Saxifragaceae*, *Caryophyllaceae* и др), а в споровой части наиболее обильны споры сфагновых мхов и папоротников.

Все палиноспектры содержали переотложенные пыльцу и споры широкого возрастного диапазона (от палеозойского до голоценового) в количестве от 42 до 63%. Отмечено абсолютное преобладание микрофоссилий юрско-раннемелового возраста – преимущественно хвойных и спор *Gleicheniaceae*, *Aequitriradites*, *Pelletiera*, *Anemia* sp., *Coniopteris* sp., *C. jurassica*, *Cicatricosisporites* sp., *Cyathidites*, *Klukisporites* sp., *Lygodium* sp. *Pilosporites* sp., *Schizaea* sp. На карте дочетвертичных отложений Баренцева моря (Государственная..., 2003) широко распространены мезозойские песчаники и аргиллиты, что позволяет утверждать, что переотложенные формы имеют преимущественно локальный генезис, а главный источник их поступления в поверхностные осадки – донная эрозия коренного мезозойского ложа. Вместе с тем часто встречалась раннекайнозойская пыльца *Trudopollis* sp., *Orbiculopollis globosus*, *Extratripoporollenites* sp., *Aquilapollenites*

sp., *Triporopollenites* sp. Так, в осадках ст. СП-14-13 она составила основу переотложенного комплекса (до 89% от общего количества переотложенных спор и пыльцы).

Изучение донных осадков юго-восточной части Баренцевоморского шельфа (в т.ч. и Кольско-Канинского участка) с использованием сопряженного комплексного анализа геолого-геофизических, геоморфологических, седиментологических и биостратиграфических материалов показало их высокую информативность и позволило установить следующие главные ретроспективные события в эволюции природной среды:

- переход от поздне- к послеледниковым отложениям отмечен четкой литологической границей, характеризующей резкую смену обстановки осадконакопления в результате распада полей паковых льдов от подледно-шельфовой к нормально морской. К началу голоцена гидрологическая ситуация в распресненном ледовитом морском бассейне определялась активным ледовым разномом.

- значительные сухость и суровость климата в конце поздне- – начале послеледниковья обусловили господство на свободных ото льда пространствах материкового побережья перигляциальных сообществ из криоксерофитов и типичных представителей арктической тундры, постепенно вытеснявшихся лесотундровыми березово-сосново-еловыми формациями с обилием лесных плаунов и богатым мохово-разнотравным напочвенным покровом. Существенное смягчение климатических условий в раннебореальное время способствовало широкому распространению болотно-луговых осоково-разнотравно-злаковых фитоценозов, верещатников и березовых лесов.

- адвекция атлантических вод в юго-восточные районы Баренцева моря с хроноинтервала 9-8 тыс. лет назад, обусловила оптимальные для голоцена природные условия. Значительное потепление и нарастание влагообеспеченности в оптимуме голоцена способствовали широкому распространению елово-березовых лесов. О повышенной биопродуктивности вод и стабилизации морских условий осадконакопления с соленостью, близкой современной, свидетельствует доминирование индикаторных атлантических видов в ассоциации водных палиноморф.

- реакция растительности на новую волну холода и нарастание сухости климата в конце атлантического оптимума проявилась в обеднении травяно-кустарничкового яруса и в замещении березово-еловых формаций сосновыми редколесьями. В последующие несколько тысяч лет природные условия региона менялись незначительно. Палинологические данные указывают на похолодание и существенное увлажнение в субатлантике, обусловившее появление болотных фитоценозов с доминированием хвощей.

Публикации по проекту

1. **Ковалева Г.В., Красноуцкая К.В.** История и перспективы палинологических исследований четвертичных отложений Азовского моря // Геология, география и экология океана: Мат. Междунар. науч. конф., посв. 100-летию со дня рождения Д. Г. Панова (8–11 июня 2009 г., г. Ростов-на-Дону). Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2009. С. 153-156.

2. **Матишов Г.Г., Ковалева Г. В., Польшин В.В.** Новые данные о скорости седиментации в Азовском море в позднем голоцене // Доклады АН, 2009, Т. 428, № 6, С. 820-823.

3. **Тесаков А.С., Форонова И.В., Титов В.В., Вангенгейм Э.А., Байгушева В.С., Бородин А.В., Никольский П.А., Сотникова М.В., Яковлев А.Г.** Комплексы млекопитающих четвертичного периода: биохроны как основа трансконтинентальных корреляций / Фундаментальные проблемы квартера: итоги изучения и основные направления дальнейших исследований: Мат. 6 Всеросс. совещ. по изуч. четверт. периода (г. Новосибирск, 19–23 октября 2009 г.). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. С. 581-582.

4. **Титов В.В.** Остатки верблюдов из золотоордынских археологических памятников Приазовья // Диалог городской и степной культур на евразийском пространстве. Донские древности. Вып. 10. Азов, 2009. С. 472-475.

5. **Титов В.В., Тесаков А.С.** Таманский фаунистический комплекс: ревизия типовой фауны и стратотипа / Фундаментальные проблемы квартера: итоги изучения и основные направления дальнейших исследований: Мат. 6 Всеросс. совещ. по изуч. четверт. периода (г. Новосибирск, 19–23 октября 2009 г.). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. С. 581-582.

6. **Baigusheva V., Titov V.** Large deer from the Villafranchian of Eastern Europe (Sea of Azov Region): evolution and paleoecology / The Quaternary of southern Spain: a bridge between Africa and the Alpine domain. Abstr. of 2009 annual meeting SEQS (Orce and Lucena, Spain, Sept. 28 - Oct. 3, 2009). Orce, 2009. P. 41-43.

7. **Sotnikova M., Titov V.** Carnivora of the Tamanian faunal unit (the Azov Sea area) // Quaternary International. Vol. 201. 2009. P. 43–52.

8. **Velichko A.A., Catto N.R., Kononov M.Y., Morozova T.D., Novenko E.Yu., Panin P.G., Ryskov G.Ya., Semenov V.V., Timireva S.N., Titov V.V. and Tesakov A.S.** Progressively cooler, drier interglacials in southern Russia through the Quaternary: Evidence from the Sea of Azov region // Quaternary International. 2009. V. 198, Is. 1-2. P. 204-219.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ЖИВЫХ СИСТЕМАХ НА ПРИМЕРЕ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЕМЫХ И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ КЛЕТКАМИ МИКРООРГАНИЗМОВ, СТОЯЩИМИ НА РАЗНЫХ СТУПЕНЯХ ЭВОЛЮЦИОННОГО РАЗВИТИЯ

Научный руководитель: член-корр. И.С. Кулаев

Исполнители: Т.В. Кулаковская, В.М. Вагабов, Л.П. Личко, Н.А. Андреева,
Л.В. Трилисенко, Л.П. Рязанова, Н.А. Бреус, О.Н. Кочеткова

Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К.Скрябина РАН

Одним из широко распространенных способов минералообразования в живых системах является накопление в клетках неорганических полифосфатов, обладающих энергией фосфоангидридной связи, близкой к таковой у АТФ. (Кулаев, 1975; Kornberg, 1995). Поскольку АТФ играет центральную роль в эволюции сопряжении энергообразующих и энергопотребляющих процессов в живых организмах (Галимов, 2006; 2008), а неорганические полифосфаты представляют собой наиболее простые, образующиеся абиогенным путем неорганические макроэргические соединения, то исследование отношений между обменом АТФ и неорганических полифосфатов представляет значительный интерес для эволюционной биохимии.

В течение 2009 года основные исследования были посвящены исследованию взаимосвязи образования полифосфатов и систем синтеза АТФ у дрожжей, как представителей эукариотических микроорганизмов, а также поиску новых путей использования полифосфатных резервов. В работе использовали мутантные штаммы дрожжей с нарушениями в системах метаболизма АТФ, полученные из зарубежных лабораторий, частности, мутанты по генам, кодирующим белки АТФ синтетазы митохондрий, полученные А.Цаголовым (Helfenbein et. al., 2003). Показано, что нарушение синтетазной функции митохондриальной АТФазы, вызванное мутацией в гене *ATP22*, приводит к уменьшению накопления неорганических полифосфатов на стационарной стадии роста у дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* при культивировании на глюкозе (Таблица 1). Содержание полифосфатов у мутантного штамма на этой стадии в 2.5 раза меньше по сравнению с родительским штаммом. Эта разница наиболее выражена для кислоторастворимой фракции полиР1 и щелочерастворимой фракции полиР3. Длина цепи полифосфатов снижается у мутантных клеток по сравнению с родительскими в кислоторастворимой фракции полиР1 и солерастворимой фракции полиР2. Мутация не повлияла на содержание полифосфатов в митохондриях.

Таблица 1. Содержание полиР в клетках дрожжей *S. cerevisiae* на логарифмической и стационарной стадиях роста (мкмоль Р/г сухой биомассы)

Фракции полифосфатов	Штаммы дрожжей			
	D273, родительский штамм		E232, штамм с нарушенным синтезом АТФ в митохондриях	
	Логарифмическая стадия	Стационарная стадия	Логарифмическая стадия	Стационарная Стадия
Pi	170 ±10.6	95.4 ±12.2	144 ±16.9	159 ±19.9
PP1	36.6 ±3.7	170 ±26.5	31.8 ±2.98	64.7 ±8.9

PP2	6.36 ±0.53	37.1 ±5.6	4.975 ±0.99	12.9 ±4.9
PP3	13.8 ±3.18	63.6 ±7.42	11.4 ±0.99	22.4 ±2.4
PP4	1.43 ±0.21	4.98 ±1.59	1.12 ±0.149	2.69 ±0.3
PP5	3.66 ±0.26	4.93 ±1.06	2.09 ±0.34	3.93 ±0.4
Общий ПолиР	61.8 ±6.8	281 ±26.5	51.4 ±4.48	107 ±12

Таким образом, мутация в гене *ATP22*, которая нарушает синтез АТФ в митохондриях и приводит к фенотипу *petite*, вызывает снижение способности клеток дрожжей накапливать полифосфаты в стационарной стадии роста. Это указывает на тесную взаимосвязь накопления полифосфатов и способности клеток дрожжей к окислительному фосфорилированию на уровне дыхательной цепи, однако эта взаимосвязь, по-видимому, не является прямой.

В настоящее время возрос интерес к ферментам, участвующим в метаболизме неорганических полифосфатов, в связи с обнаружением новых функций этих полимеров, таких как участие в регуляции активности генов, цитокинезе и функционировании митохондрий. В обмене большинства полимеров, присутствующих в клетках, участвуют гидролазы, отщепляющие мономерные остатки с концов цепи, и деполимеразы, фрагментирующие длинные цепи полимера на более короткие. В известных базах данных (Swiss Prot:<http://kr.expasy.org/enzyme>; <http://www.brenda-enzymes.info/>) описан фермент, осуществляющий реакцию: полиР_n + Н₂О → олигофосфаты. Важность обнаружения этого фермента обусловлена тем, что клетки дрожжей, мутантные по двум генам экзополифосфатаз, и практически лишённые такой активности, тем не менее сохраняют способность использовать полифосфатные резервы клетки для выживания на бесфосфорной среде. Это указывает на сложный эволюционный путь, который прошли системы утилизации фосфорных резервов у эукариотических микроорганизмов. Следует отметить, что у прокариот эндополифосфатазная активность не была найдена (Кулаев и др. 2005). У дрожжей, традиционной модели для исследования метаболизма полифосфатов, набор ферментов, идентифицированных на современном уровне, ограничен двумя экзополифосфатазами *Ppx1* и *Ppn1* (КФ 3.6.1.11), отщепляющими Р_i с конца цепи полимера. Следует отметить, что обнаружение эндополифосфатазы у диких штаммов дрожжей затруднено в связи с высокой экзополифосфатазной активностью. В связи с этим в работе использовали дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* штамм CNX с инактивированными генами *PPX1* и *PPN1*, полученные из лаборатории Корнберга (Стэнфордский университет, США). Из клеток дрожжей получали препарат цитозоля.

Для определения эндополифосфатазной активности в препаратах цитозоля использовали экзогенный полиР₂₀₈. За 4 ч инкубации содержание полифосфатов и Р_i практически не изменялось (рис. 1), а средняя длина цепи полифосфатов уменьшалась от ~ 208 до ~ 10 фосфатных остатков (рис. 2, дорожки 1-7). В отсутствие препарата цитозоля длина цепи полиР не изменялась. Уже за первые 5 мин инкубации препаратов цитозоля с полиР₂₀₈ полностью исчезали относительно длинноцепочечные полифосфаты (рис. 2), что указывает на непротессивный характер этой реакции. Полученные данные позволяют сделать количественную оценку эндополифосфатазной активности. Судя по электрофореграмме (рис. 2), полиР₂₀₈ полностью деградировали до полиР₁₅ за 10 мин при постоянном содержании лабильного фосфора. Учитывая то, что 10 мМ полиР₂₀₈ по лабильному фосфору соответствует 0,05 мМ полимера, удельная активность эндополифосфатазы составила ~ 0,4 нмоль полиР на 1 мг белка в мин.

Препараты цитозоля *S. cerevisiae* с инактивированными генами *PPX1* и *PPN1* обладают ферментативной активностью, обеспечивающей фрагментацию длинноцепочечных полифосфатов без образования Р_i, то есть эндополифосфатазной активностью. Мы определили субстратную специфичность этой активности. При использовании полиР₇₅, полиР₄₅, полиР₂₅, полиР₁₅ (10 мМ по лабильному фосфору) содержание полифосфатов и Р_i в инкубационной смеси практически не изменялось за 90

мин (не иллюстрируется), а средняя длина цепи полифосфатов уменьшалась до ~ 10 фосфатных остатков независимо от использованного субстрата (рис. 2, 8-15). Разницы по эффективности деградации между полифосфатами со средними длинами цепи от 208 до 25 фосфатных остатков не выявлено. ПолиP₁₅ укорачивались незначительно, что свидетельствует о меньшем родстве эндополифосфатазы к короткоцепочечным полифосфатам.

Итак, впервые получены строгие доказательства наличия эндополифосфатазной активности у дрожжей.

Полученные данные демонстрируют ряд особенностей формирования и использования фосфорных резервов эукариотическими микроорганизмами.

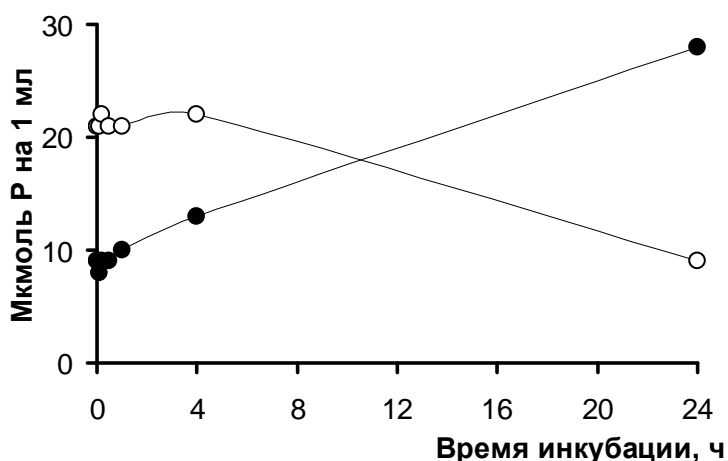


Рис. 1. Изменение содержания полифосфатов (○) и P_i (●) при инкубации 10 мМ полиP₂₀₈ с препаратами цитозоля *S. cerevisiae* штамма CNX

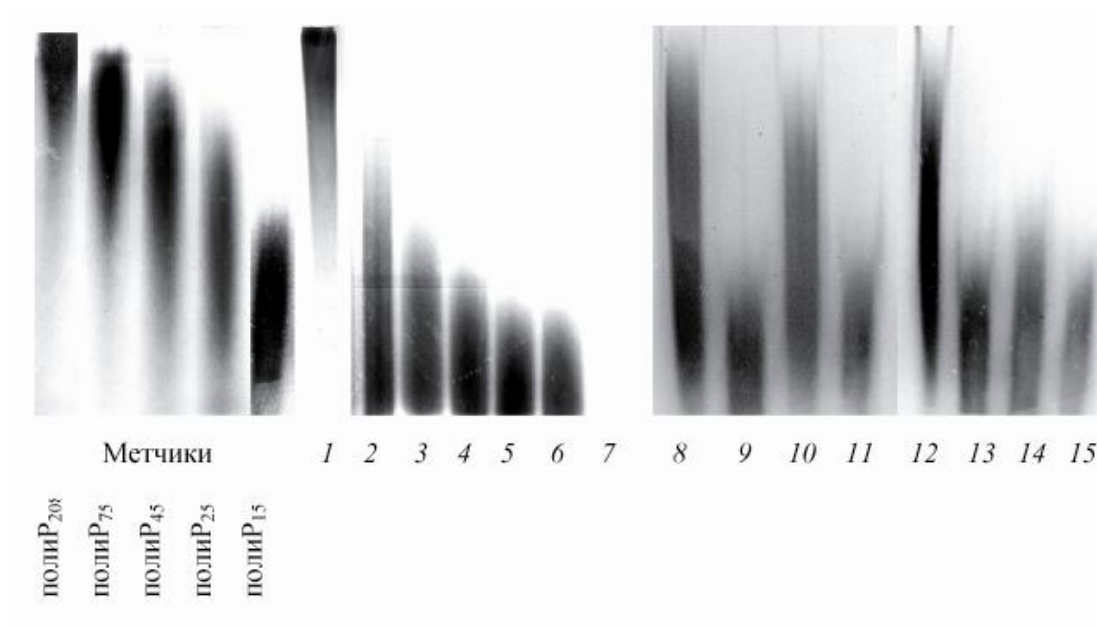


Рис. 2. Влияние времени инкубации и длины цепи субстрата на процесс укорочения полифосфатов при инкубации с препаратами цитозоля. Слева на электрофореграмме показаны маркеры полиP. Полифосфаты добавляли до концентрации 10 мМ. Дорожки 1-7 — изменение длины цепи полиP₂₀₈ в зависимости от времени инкубации: 1 — 0 мин, 2 — 5 мин, 3 — 10 мин, 4 — 30 мин, 5 — 60 мин, 6 — 4 ч, 7 — 24 ч. Дорожки 8-15 — эндополифосфатазная активность с различными субстратами: 8 — полиP₇₅, 0 мин; 9 — полиP₇₅, 90 мин; 10 — полиP₄₅, 0 мин; 11 — полиP₄₅, 90 мин; 12 — полиP₂₅, 0 мин; 13 — полиP₂₅, 90 мин; 14 — полиP₁₅, 0 мин; 15 — полиP₁₅, 90 мин

Литература

Галимов Э.М. (2006) Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М: Изд. УРСС, 2006.

Галимов Э.М. (2008) Концепция устойчивого упорядочения и АТФ-зависимый механизм происхождения жизни. «Проблемы зарождения и эволюции биосферы» Под ред. Э.М.Галимова URSS Москва, 2008 с. 33-57

Кулаев И.С. Биохимия неорганических полифосфатов. М: Изд. МГУ, 1975.

Кулаев И.С., Вагабов В.М., Кулаковская Т.В. Высокмолекулярные неорганические полифосфаты: биохимия, клеточная биология, биотехнология. М: Научный мир, 2005.

Андреева Н.А., Кулаковская Т.В., Кулаев И.С. (2006) Биохимия, **71**, 1198-1201.

Личко Л.П., Кулаковская Т.В., Кулаковская Е.В., Кулаев И.С. (2008) Биохимия, **73**, 1224-1229.

Kornberg A. Inorganic polyphosphate: toward making a forgotten polymer unforgettable // J. Bacteriol. 1995. V. 177. P. 491-496.

Helpfenbein K., Ellis T., Dieckmann C., Tzagoloff A. ATP22, a nuclear gene required for expression of the F₀ sector of mitochondrial ATPase in *Saccharomyces cerevisiae*. J. Biol. Chem. 2003. V. 278. P. 19751-19756.

Статьи, опубликованные за 2009г.

1. Ryazanova Lubov P; Suzina Natalia E; Kulakovskaya Tatiana V; Kulaev Igor S Phosphate accumulation of *Acetobacter xylinum*. Archives of microbiology 2009;191(5):467-71.

2. Л. П. Личко, Т. В. Кулаковская, И. С. Кулаев ОСОБЕННОСТИ ПОТРЕБЛЕНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ПОЛИФОСФАТОВ В ЦИТОЗОЛЕ ДРОЖЖЕЙ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* ПРИ ИНАКТИВАЦИИ ГЕНОВ ЭКЗОПОЛИФОСФАТАЗ *PPX1* И *PPN1* Микробиология. 2009, т. 78 №3 с.342-346.

3. Л.П. Личко, Т.В. Кулаковская, Е.В. Кулаковская, И.С. Кулаев ОБНАРУЖЕНИЕ ЭНДОПОЛИФОСФАТАЗНОЙ АКТИВНОСТИ У ДРОЖЖЕЙ *Saccharomyces cerevisiae*. Биохимия. 2009 т. 74. вып. 8 с. 1037-1041

4. А. А. Томашевский, Л.П.Рязанова, Т. В. Кулаковская, И. С. Кулаев НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИФОСФАТЫ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ У МУТАНТОВ ДРОЖЖЕЙ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* С НАРУШЕННЫМ СИНТЕЗОМ АТФ В МИТОХОНДРИЯХ Микробиология. 2010 Т. 79. №1. с 1-4. в печати.

СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ СИСТЕМА ПЕРИГЛЯЦИАЛЬНЫХ АНТАРКТИЧЕСКИХ ОЗЁР КАК АНАЛОГ ОБСТАНОВОК ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ В ПЕРИОДЫ ОЛЕДЕНЕНИЙ В ПРОТЕРОЗОЕ

Научный руководитель: д.г.-м.н. М.А. Левитан

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

В текущем году происходило изучение материалов, связанных с антарктическим озером Унтерзее, включая коллекцию проб донных осадков, криозолей, «грязного льда», матрикса морен.

Ниже представлены развернутые описания района работ и полученных результатов.

Озеро Унтерзее расположено на высоте 563 м над уровнем моря в горах Грубера в 90 км к югу от российской антарктической станции Новолазаревская (Земля Королевы Мод). Основные морфометрические показатели озера (длина 6.5 км, ширина 2.5 км, площадь 11.4 тыс. м², средняя глубина 63.9 м, максимальная глубина 146.8 м, объем 728 млн. м³, длина береговой линии 22 км, площадь водосбора 241 км², относительное превышение водосбора до 1400 м) делают его крупнейшим среди современных озер Восточной Антарктиды. Озеро круглогодично покрыто слоем льда. Характерные особенности озера заключаются в щелочных (рН около 11) водах поверхностной водной массы и самой высокой продукции метана среди всех известных озер Земли. В ледовом покрове озера, в водной толще и донных осадках, а также в окружающих покровных и горных ледниках обитают сообщества бактерий-экстремофилов, и некоторые американские астробиологи рассматривают озеро в качестве возможного аналогового района некоторых регионов Европы – спутника Юпитера, или ряда древних обстановок на Марсе. С неменьшим основанием можно рассматривать озеро Унтерзее в качестве аналога обстановок седиментации на Земле во время покровных оледенений протерозоя. Все это делает озеро весьма интересным объектом исследования. Его интенсивно изучали немецкие ученые в 80-х и начале 90-х гг. прошлого века. В 2008 г. здесь работала Международная антарктическая экспедиция TAWANI-2008, включавшая в своем составе специалистов из США, России (в том числе М.А. Левитана), Австрии и Новой Зеландии.

I. Географические и геологические условия современной седиментации в озере Унтерзее

Озеро Унтерзее занимает южную часть одноименной горной ледниковой долины, выработанной в анортозитовом массиве и вытянутой в субмеридиональном направлении (рис. 1). Большую (северную) часть этой долины заполняет ледник Анучина, являющийся частью ледового купола Антарктиды. В целом поверхность ледника слабо наклонена на юг, однако в краевой части, на последних нескольких сотнях метров перед своим краем, наклон ледника к югу становится более ярко выраженным. Из-за объединенного воздействия солнца и ветра ледниковая поверхность носит ярко выраженный ячеисто-полигональный характер, причем ширина ячеек составляет в среднем около 1.0 м, а глубина – 15 см. В краевой части хорошо выражены участки льда с интенсивными деформациями в виде трещин и гребней. Край ледника представлен довольно крутым склоном (местами

вертикальным) высотой от 0.5 до 2.0 м над поверхностью озерного льда. Ниже ледяной уступ почти вертикально уходит на дно озера. Его высота составляет не менее 80 м. Вдоль краев и вдоль срединной линии (продольной оси) ледника на его поверхности расположены крупные глыбы и валуны метаморфических и изверженных горных пород размером до нескольких метров в поперечнике. Специального внимания заслуживают изредка встречающиеся гигантские глыбы утюгообразной формы, очень похожие на глыбы в некоторых моренах протерозойского возраста.

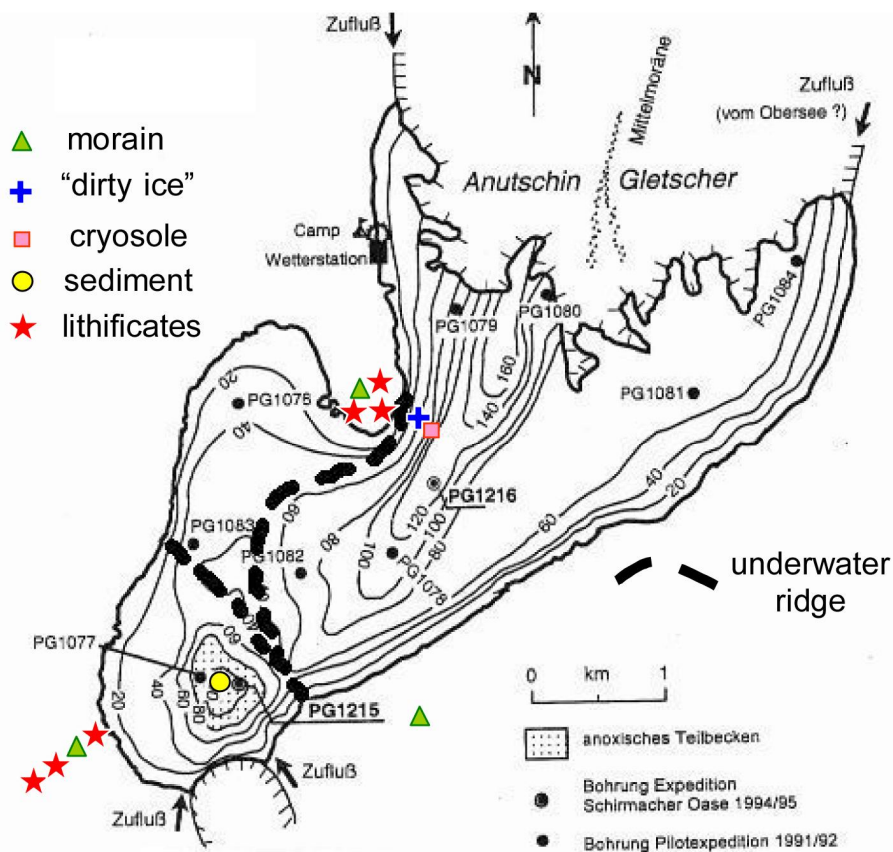


Рис. 1. Батиметрия озера Унтерзее [Schwab, 1998, modified]. Цветными значками показаны отобранные пробы.

Горизонтальная плоскость поверхности слоя озерного льда также носит ячеисто-полигональный характер, однако ячейки здесь меньше по размерам, чем на поверхности ледника Анучина: ширина в среднем 15-20 см, а глубина – несколько см. Толщина слоя озерного льда варьирует от 3.5 м на севере до 2.5 м на юге. Мы полагаем, что это явление обусловлено близостью северного края к леднику Анучина. Озерный лед включает весьма многочисленные пузыри (в основном, цилиндрической формы) воздуха, чей диаметр составляет от первых до 15 см. Кроме того, под фрагментами осадочного материала различного размера обильно развиты криокониты (понижения вытаивания). Вблизи береговой линии отмечено повышенное содержание глыб горных пород на поверхности озерного льда. В периферических (прибрежных) частях ледового покрова (moats) наблюдаются его деформации, включая довольно глубокие трещины. Здесь же на поверхности спорадически развиты участки «грязного льда», т.е. скоплений осадочного вещества на льду. Специальные геодезические исследования положения некоторых крупных глыб на поверхности озерного льда выявили их перемещение в южном направлении на расстояние около 15 м за 5 лет, что свидетельствует о движении озерного льда под напором ледника Анучина.

В процессе экспедиционных работ Д. Андерсен и К. Маккей установили на берегу озера автоматическую метеостанцию. В ноябре-декабре 2008 года во время экспедиции температура воздуха обычно составляла несколько градусов Цельсия выше нуля и лишь редко ночью отмечались минусовые температуры. Атмосферные осадки не выпадали. Сила ветра, как правило, не превышала несколько м/с, но изредка поднимался шквальный ветер силой до 20 м/с и выше. Зимой (южного полушария) температура понижалась до нескольких десятков градусов Цельсия ниже нуля (минимум составлял около -50°C). Судя по фотографиям, склоны долины почти полностью были спрятаны под снежным покровом. Ветры были существенно более сильными, чем летом. Необходимо еще раз подчеркнуть сезонный характер природных процессов: необходимое для осуществления седиментационных процессов таяние снега и льда может происходить только в течение короткого летнего сезона. Кроме того, фотосинтез в экосистеме озера осуществляется, в основном, также летом, во время полярного дня. Стоит указать на полное отсутствие растительности на склонах изученной горной долины: ни травы, ни мхов, ни лишайников. Из фауны отмечены только птицы: редкие снежные буревестники и поморники.

Относительные превышения горной долины увеличиваются в южном направлении. Склоны долины очень крутые, иногда практически вертикальные в своей верхней части, где они сложены коренными породами анортозитового массива. Анортозиты кое-где разбиты почти вертикальными разломами и системами трещин, среди которых доминируют дизъюнктивы северо-восточного направления. Местами анортозиты вмещают дайки и мелкие субвулканические тела норитов, габбро-норитов, плагиогранитов и пегматитов. Возраст всего анортозитового комплекса – примерно 500 млн лет. Нижние части склонов долины заняты террасовидным комплексом боковых морен верхнего плейстоцена, датированных радиоуглеродным методом по возрасту перекрывающих их мумие – останков жизнедеятельности снежных буревестников. Почти везде между моренами и коренными породами присутствуют маломощные современные отложения колювиального происхождения. Вышеупомянутые разломы анортозитов перекрыты моренами, т.е. имеют допозднеплейстоценовый возраст. На анортозитовых склонах местами присутствуют небольшие горные ледники и снежники. Лишь один горный ледник, состоящий из двух частей, разделенных каменной стенкой, и расположенный в юго-восточной части долины, доходит до береговой линии озера, т.е. является выводным. Кроме того, на склонах, сложенных коренными породами, отмечены древние ледниковые цирки. На юго-западе долины морены образуют своеобразный «язык», вытянутый поперек генерального простирания моренного пояса в сторону озера и сформировавший полуостров (см. рис. 1). Позднее мы вернемся к этому интересному образованию. Геологическое описание морен будет приведено в одном из следующих разделов статьи.

В соответствии с имеющимися батиметрическими данными, можно утверждать, что озерная котловина состоит из двух депрессий: большей (северной) и меньшей (южной), разделенных поперечным подводным хребтом субширотного простирания (рис. 1). Северная депрессия ограничена вертикальной ледовой стенкой ледника Анучина на севере и относительно пологими склонами с остальных сторон. В субмеридиональном направлении в центральной части ее северной половины протягивается долина линейной формы, начинающаяся от подводного окончания ледника Анучина, и заканчивающаяся наиболее глубокой впадиной озера (до 146 м). Южная депрессия имеет округлую форму, ширину до 500 м, довольно пологие склоны и впадину в центре с глубиной до 105 м. Подводный хребет имеет клиновидную форму и понижается на восток. Фактически он продолжает под водой моренный полуостров, отмеченный в предыдущем параметре, и скорее всего также сложен моренным материалом.

Физические свойства и химический состав озерных вод достаточно подробно описаны в ряде публикаций и здесь мы укажем лишь наиболее существенные данные, имеющие отношение к Программе № 15. В северной депрессии от поверхности до дна

развиты воды, находящиеся в окислительных условиях (E_h около +350-380 мВ), с достаточно однородным химическим составом, в котором доминируют ионы Na^+ и SO_4^{2-} . Как уже отмечалось, характерна высокая щелочность (рН 9.8-12.1). Типичны пересыщение растворенным кислородом (до 150 % в максимуме на 20-30 м) и очень низкая первичная продукция (0.11-1.06 мг С/м³/день, максимум хлорофилла α находится на глубине 70 м). С поверхности примерно до 50 м сохраняется температура воды чуть ниже +1°C, а ниже по резкой границе (пикноклину) происходит переход к более плотным и теплым водам с температурой около 4°C. В южной депрессии описанная структура водной толщи сохраняется до глубины 72 м. Ниже содержание кислорода резко падает (вплоть до нуля), рН уменьшается до нейтральных значений, E_h доходит до -50/-100 мВ, температура примерно та же, что и до исчезновения кислорода. Во много раз падает содержание сульфатов из-за их редукции до сульфидов. Почти на два порядка увеличивается концентрация растворенного неорганического углерода, на один порядок – растворенных фосфатов и магния, в несколько раз – растворенных Na, K и суммы ионов. Содержание метана изменяется от 0.15 мкмоль/л на уровне 30 м до 21800 мкмоль/л на 99 м (это самая высокая концентрация метана среди мировых озер). Наконец, отметим изменения в содержании взвешенного и растворенного органического углерода. Они составляют, соответственно, в окислительных условиях тысячные и десятые мг/л, а в восстановительных условиях – до первых единиц и до 13-15 мг/л. Первопричиной существования аноксических условий в центре южной депрессии считается стагнация водной толщи, вызванная существованием отмеченного подводного хребта.

Значительная часть отмеченных особенностей химического состава водной толщи обусловлена бактериальной деятельностью. Во время нашей экспедиции при подводных погружениях на глубинах до 30 м специалисты обнаружили практически сплошное распространение на дне бентических матов фотосинтетических цианобактерий родов *Leptolyngbya*, а также (в меньшей степени) *Phormidium* и *Oscillatoria*. Судя по фотоснимкам, сделанным с помощью глубоководной фотокамеры, отдельные бентические маты встречены на глубинах до 100 м, что косвенным образом свидетельствует о чрезвычайно высокой прозрачности озерной воды. Помимо цианобактерий, описаны следы жизнедеятельности метангенерирующих, метанооксиляющих, сульфат-редуцирующих бактерий.

В имеющейся литературе проблемы циркуляции в озере не рассматривались. Приведенные данные свидетельствуют о том, что движения воды в озере или не происходят, или имеют ограниченный характер. С нашей точки зрения, логично допустить ограниченную циркуляцию в летнее время, захватывающую только верхнюю часть водной толщи. Ее основной причиной, вероятно, является поступление талых вод, главным образом, из подводной ледовой стенки ледника Анучина. Дополнительными причинами могут быть сила Кориолиса и приливно-отливные течения в виде внутренних волн на пикноклине. В придонном слое вполне возможны летние латеральные взвесенесущие потоки по направлению от ледника Анучина и от выводного горного ледника к центрам обеих депрессий.

II. Методы исследования

В качестве методов определения вещественного состава перечисленных образцов и криозолей в ГЕОХИ использовали атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (IRIS Intrepid Duo (Thermo Elemental, USA) и атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией ((Solaar MQZ, (Thermo Elemental, USA), зеемановская коррекция фонового поглощения). Редкоземельные элементы отделяли методом ионообменной хроматографии на колонках Dowex AG 50W-X8 и определяли методом АЭС-ИСП (выбор условий аналогичен описанному в работе), что обеспечило пределы обнаружения для PЗЭ, Y и Sc от 5 (Eu, Ho, La, Lu, Y, Yb, Sc) до 50 ng

g⁻¹ (Er, Gd, Sm). Благородные металлы определяли методом ЭТААС после концентрирования на порошкообразном комплексобразующем сорбенте ПОЛИОРГС-IV, дозируя в атомизатор суспензию полученного концентрата, с пределом обнаружения 1 ng g⁻¹ для Au и Pd. Контроль правильности осуществляли по международным стандартным образцам Бил-1, MSAN, GM, ТВ.

Кроме того, для анализа химического состава использовался метод рентгеновской флуоресценции. Имевшиеся в нашем распоряжении навески проб криозолей были недостаточными для применения стандартных методик количественного анализа. Поэтому они изучались с помощью программы IQ+, входящей в состав программного обеспечения применявшегося рентгеновско-флуоресцентного прибора, и позволяющей проведение полуколичественного анализа объектов неизвестного состава весом менее 0.100 г. Расхождение полученных результатов с эталонными значениями для SiO₂, Al₂O₃, CaO и Fe₂O₃ не превышает 7-8 отн. %.

Дополнительно было произведено определение Сорг. и CaCO₃ на экспресс-анализаторе углерода в Институте океанологии им. П.П. Ширшова (аналитик Н.П. Толмачева). На CHN-анализаторе в ГЕОХИ определены содержания соответствующих элементов (аналитик А.Х. Галузинская).

На рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с медным анодом в МГУ исследовались пробы пелитовых фракций (менее 0.002 мм и 0.002-0.010 мм) донных осадков и заполнителя морен. Для характеристики глинистых комплексов проводилась съемка порошковых и текстурированных препаратов.

III. Обсуждение полученных результатов

1. Описание изученного материала. Озерные донные осадки поверхностного слоя в аноксическом трого представляют собой влагонасыщенные (влажность доходит до 92%) тонкие терригенные илы (алевритово-пелитовые, пелитово-алевритовые и алевритово-пелитовые с песчаной примесью) черного цвета с высоким содержанием органического вещества (до 15%). В целом их можно назвать сапропелевыми ледниково-озерными илами. Осадки характеризуются очень высокой насыщенностью метаном. Под микроскопом видно, что в их составе доминируют глинистые минералы, аморфное органическое вещество, тонкая кластика (по преимуществу полевошпатового состава). Заметно присутствие аутигенных сульфидов железа в виде отдельных кристаллов и фрамбоидов пирита (возможны и моносульфиды). В качестве единичных зерен встречены роговые обманки и кварц.

2. Сравнительный анализ полученных данных.

Гранулометрический состав. Если рассмотреть гистограмму гранулометрического состава, то сразу бросаются в глаза две ее особенности: 1) «грязный лед» по составу практически идентичен заполнителю морен и 2) невозможно получить гранулометрический состав озерных осадков за счет эолового развеивания рыхлого материала заполнителя морен, его локального переноса на поверхность озерного льда и последующего таяния последнего. Этот процесс, безусловно, существует, однако его роль в формировании алюмосиликатной составляющей донных осадков ничтожно мала.

Рентгендифрактометрический анализ. На дифрактограммах пелитовых фракций обращает внимание значительное содержание в пробах так называемого рентгеноаморфного вещества (РАВ). Как показал в своих исследованиях В.Г. Шлыков, основная масса этого вещества в осадочных отложениях представлена, как правило, скрытокристаллическими формами присутствующих в образцах минералов. Чаще всего, это мельчайшие кристаллы глинистых минералов. В субаквальных донных осадках, насыщенных органическим веществом, возможно также влияние органики на увеличение содержания аморфной фазы в образце. Обильное присутствие тонких кристаллитов

слоистых силикатов обуславливает, по-видимому, высокую долю ПАВ в анализируемых пробах. Обращает на себя внимание значительная роль, которую играют в пробах дисперсные частицы неглинистых обломочных минералов, оставляя кристаллическим фазам глинистых минералов меньшую часть фракции.

Геохимические данные. Химический состав изученных типов осадочных образований района озера Унтерзее имеет не только много сходных черт, обусловленных общими источниками поставки терригенного вещества, но и характерные отличия, как следствие осадочной дифференциации и специфики обстановок седиментации.

Химический состав матрикса морены приближается к составу анортозитов (хотя и не достигает его) прежде всего высокими содержаниями кальция, натрия и алюминия и их соотношениями между собой на фоне относительного дефицита железа и магния. Видно, однако, что матрикс существенно разбавлен и другим материалом, как более основным, добавляющим титан, железо и магний, так и более кислым, судя по содержаниям кремнезема и калия. Осадки еще более обогащены калием, железом, магнием и особенно летучими (12–19%). В составе летучих преобладает органическое вещество (5–8% Сорг), составляя около 85% их массы.

Наиболее сильную положительную связь между собой обнаруживают калий, магний и железо. Коэффициенты корреляции самые высокие у пары калий – железо ($r = 0.97 - 0.92$) во всех системах изученных природных образований, сочетающих матрикс морены, осадки и криозоли. В выборке, включающей только тонкодисперсные образования, максимально высокие коэффициенты корреляции ($r = 0.96 - 0.97$) присущи калию, железу и титану. Это указывает на принадлежность вхождение данных элементов в первую очередь в состав глинистых минералов и, в частности, установленных здесь диоктаэдрических железистых и алюможелезистых иллитов. Для совокупности всех осадочных образований района характерно сочетание четких положительных трендов титан – калий, титан – железо, обусловленных глинистым веществом, с отсутствием таковых для матрикса морены.

В целом, рассматривая макросостав осадочных образований как основу распределения микроэлементов, можно отметить следующие его особенности. Доминирующий вклад кальция, натрия и алюминия плагиоклазов, проходящий насквозь от источников терригенного материала до области седиментации, определил подчиненное значение алюминия глинистых минералов даже в осадках. Алюминий резко преобладает над железом (Al_2O_3/Fe_2O_3 приблизительно равны 5; 4; 3, соответственно, для морены, криозолей и осадков).

На диаграмме гидролизатный модуль – сумма Na_2O и K_2O (рис. 2) вышеописанные закономерности четко выражены. При этом обращает на себя внимание приуроченность среднего состава анортозитов к кластеру донных осадков, что дополнительно свидетельствует об определяющей роли ледникового истирания в поставке алюмосиликатного вещества в осадки южной депрессии.

элементов, судя по радиоуглеродным датировкам, начала формироваться примерно 4 тыс. лет назад в результате перемещения моренных масс временным горным ледником в восточном направлении и образования подводного порога, разделившего озерную котловину на две депрессии.

Полученные результаты были доложены на совещаниях в Чикаго (США, апрель), Саламанке (Испания, октябрь), Москве (Россия, ноябрь). Материалы совещания в Москве опубликованы:

М.А. Левитан, Ю.П. Гирин, И.В. Кубракова, В.Л. Лукша, И.А. Рощина, Б. Саттлер, О.А. Тютюнник, М.Ю. Чудецкий «Происхождение голоценовых сапропелей оз. Унтерзее (Восточное Антарктида) //Материалы Международной XVIII Школы по морской геологии. Том I. М.: ГЕОС, 2009. С. 78-82.

В журнал «Геохимия» сдана в печать статья М.А. Левитан, Ю.П. Гирин, В.Л. Лукша, И.В. Кубракова, И.А. Рощина, Б. Саттлер, О.А. Тютюнник, М.Ю. Чудецкий «Современная седиментационная система озера Унтерзее (Восточная Антарктида)».

ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ И ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЛО-БАЛЬНЫХ ЭКОСИСТЕМНЫХ СОБЫТИЙ МЕЗОЗОЯ И КАЙНОЗОЯ В РАЗЛИЧНЫХ ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИХ ОБСТАНОВКАХ СРЕДНИХ И ВЫСОКИХ ШИРОТ ЕВРАЗИИ

Научный руководитель: проф. М.А. Ахметьев

Исполнители: Ю.О. Гаврилов, Б.Г. Покровский, С.В. Наугольных, А.Б. Герман,
М.А. Ахметьев, В.С. Вишневская, Т.Н. Паличек, Е.А. Щербинина, Т.В. Орешкина,
В.Н. Беньямовский, Г.Н. Александрова, Н.И. Запорожец, К.А. Печникова

Геологический институт РАН

Целью проводимых исследований является реконструкция и расшифровка особенностей эволюции биосферы с конца палеозоя, восстановление литолого-геохимических, биотических и палеоэкологических обстановок в период экстремальных биосферных событий, отраженных в особенностях седиментации и составе биоты. Изучение этих событий комплексом методов в наиболее стратиграфически полных разрезах мезозоя и кайнозоя, где они (эти события) отражены в составе биоты, концентрации химических элементов, включая биофильные, негативных и позитивных трендах в поведении стабильных изотопов: углерода и кислорода и др.

Задачами исследований 2009 г. и их содержанием было. 1) Для пермо-триасового биосферного рубежа выяснение особенностей и путей миграции высших растений, преодолевших пермо-триасовый рубеж, основных причин падения их таксономического разнообразия, а также исследование механизмов, посредством которых происходило восстановление структур растительных сообществ. 2) Для мезозоя - изучение комплексов радиолярий из мезозойских абиссальных радиоляритов Тетиса и Западной Пацифики с целью уточнения природы террейнов и восстановления истории формирования офиолитовой триады, состоящих из серпентинизированных ультрабазитов мантии, габбро-базальтов и абиссальных радиоляритов верхнего осадочного слоя океанической коры. 3) Изучение биосферных и климатических событий мелового и палеогенового периодов (ОАЕ1, ОАЕ2, РЕТМ и др.) в регионах Крымско-Кавказской области, Дальнего Востока и Палеоарктики с применением комплекса методов: биостратиграфических, литолого-фациальных, изотопно-геохимических и палеоботанических (CLAMP). 4) Исследование причин пульсационного опреснения поверхностных вод обширных по площади морских бассейнов, сопровождавшихся перестройкой структуры и состава микропланктонной биоты.

Кроме перечисленных выше задач, было уделено внимание и некоторым другим, непосредственно связанным с основной темой исследований.

1

В 2009 году продолжалось исследование событий, происходивших на континентах в преддверии и во время пермо-триасового биосферного кризиса.

Участником проекта С.В. Наугольных, совместно с аспирантом из Китая Янг Тао из Гиринского ун-та (г. Чанчунь) исследована флора Дже-Фан-Чунь из базальных слоев

толщи пиритизированных темноцветных аргиллитов, формировавшихся в относительно глубоководных аноксических условиях. Существование бескислородных обстановок в придонных слоях морских бассейнов в сочетании с признаками опреснения поверхностных вод (судя по распространению зигнемовых водорослей), было глобальным или, по крайней мере, субглобальным явлением на рубеже перми и триаса и свидетельствует о стратификации морских вод, редукции течений и выравнивании температуры поверхностных вод Мирового океана.

Состав изученной флоры в полной мере отражает ее состояние и характер растительного покрова в преддверии пермо-триасового биосферного кризиса. В эту флору входят уже сравнительно немногие палеофитные компоненты (бовмантиевые, мараттиевые папоротники и др.), а также таксоны, получившие более широкое распространение в мезозое (хвоцевидные неокаламитесы, гинкгофиты). Весьма характерно, что эта флора, пока единственная из известных флор этого пограничного рубежа. Она образована мигрантами из различных фитогеографических областей: Ангарской (пурсонгии, рахифиллюмы, гинкгофиллюмы). Катазиатской (шизоневра катазиатского типа) и даже Гондванской (глоссонтерис). Включает она и местные элементы. Смешанный характер флоры позволяет установить направление и расположение некоторых миграционных путей расселения высших растений по восточной периферии Перитетического региона на рубеже перми и триаса в момент перехода от резко фитогеографически дифференцированных флор конца перми к глобально дедифференцированным флорам раннего триаса, подчеркивая динамику этого процесса.

Исследования по теме С.В. Наугольных были посвящены также истории плауновидных, времени, места их происхождения и возможным предкам в связи с глобальной экспансией древовидных плевромей в самом начале триаса. Проанализированы филогенетические соотношения семейств *Plouromiaceae* и *Isotaceae* (гетероспоровые плауновидные) и связи основных морфогенетических тенденций в эволюции этих семейств. Семейство плевромейевых появилось в середине пермского периода. Его расцвет приходится на начало триаса с одновременной редукцией биоразнообразия среди других высших растений. Широко распространенные на рубеже перми и триаса плауновидные характеризуются хорошо выраженными чертами ксероморфизма (неветвящиеся сравнительно невысокие побеги, игольчатые филлоиды (листья)), а во вмещающих отложениях присутствуют литогенетические маркеры (гипс, галит и др.). К концу триаса плевромейевые вымирают. Отмечено, что в геологической летописи (граница девона и карбона Ангариды), кунгурского и уфимского ярусов в Приуралье (Западная Ангариды), а также перми и триаса в пределах всей Пангеи) плауновидные «гелеотропной специализации», куда относятся и плевромейевые, получили преимущества перед другими растениями, что обеспечило им возможность широкого расселения в том числе и в начале триаса.

Опираясь на комплексные палеонтологические и литолого-геохимические данные, исследованы некоторые глобальные события позднего мела, сопровождавшиеся реорганизацией и существенным изменением состава морской биоты.

Литолого-геохимическое изучение переходного сеноман-туронского интервала разреза Аймаки (Центральный Дагестан) в сочетании с данными о поведении разных палеоэкологических групп наннопланктона (Ю.О. Гаврилов, Е.А. Щербинина) выявили региональные особенности формирования обогащенных органическим веществом отложений, отвечающих глобальному биосферному событию OAE2. Этот интервал представлен в разрезе горизонтом сапропелитов (СГ), в котором содержание органического вещества достигает 8.8%, а позитивный изотопно-углеродный и негативный изотопно-кислородный сдвиги составляют 2.5 и 3.1 соответственно.

По литолого-фациальным особенностям строения разреза можно судить о том, что во время накопления слоя сапропелитов произошло относительно кратковременное, но

существенное падение уровня моря. Осадки накапливались в сравнительно мелководных обстановках.

Сменившая этап низкого стояния уровня моря трансгрессия обусловила поступление в водоем значительных количеств биофильных элементов, что привело к вспышке биопродуктивности (органикостенный фитопланктон и бактериопланктон, накоплению обогащенных органическим веществом (ОВ) отложений). При чем эти флуктуации уровня моря, обусловившие регрессию и трансгрессию, будучи сравнительно непродолжительными, в свою очередь, осложнялись еще более кратковременными колебаниями, очевидно связанными, с непродолжительными циклами Миланковича.

В осадках СГ существовали отчетливо восстановительные условия, так как здесь присутствуют довольно многочисленные сульфидные конкреции и выдержанная тонкая слоистость. Об аноксии в наддонных водах свидетельствует резкое количественное сокращение или исчезновение бентосной фауны (фораминиферы и др.), следы биотурбации, обусловленные, в основном, деятельностью *Chondrites*, которые выдерживают эти обстановки. Здесь установлена чрезвычайно бедная, фактически монотаксонная ассоциация наннопланктона, представленная формами, способными выносить существенный экологический стресс, что, видимо, свидетельствует о кратковременном относительном похолодании на фоне значительного потепления при «выходе» из этого события, что согласуется также с изотопно-кислородными данными. Исходя из невысоких содержаний Mo, Se и других элементов, активно накапливающихся в осадках бассейнов с мощным сероводородным заражением, и небольшой глубиной позднесеноманского моря в этом районе, можно полагать, что аноксидные обстановки в наддонных водах существовали. Однако, во-первых, они охватывали сравнительно небольшую часть столба воды, во-вторых, аноксия была нестабильной и ослабевала в короткие периоды усиления гидродинамической активности водоема, о чем свидетельствуют литологические флуктуации в пределах сапропелитового горизонта и вариации в распределении многих элементов внутри него.

На 8-ом Международном симпозиуме по меловой системе (6-12 сентября 2009, Плимут, Англия), поездка на который финансово была поддержана программой, Ю.О. Гавриловым был представлен доклад «Multivariable expression of OAE2 in sedimentary record of northeastern Peri-Tethys», в котором были представлены результаты изучения отложений, соответствующих событию OAE2, в разных палеогеографических и фациальных обстановках Крымско-Кавказской области. Показано, что накопление СГ происходило на фоне быстро развивающейся трансгрессии и сопровождалось значительным ростом продуктивности фитопланктона в бассейне, обеспечившей поставку ОВ на дно. Однако, общая трансгрессия осложнялась многочисленными флуктуациями более низкого порядка, что обусловило ритмичное строение СТ. причем количество ритмов внутри него существенно отличаются в разных частях бассейна, по-видимому, в зависимости от рельефа дна и прибрежной зоны. Углеродный индекс имеет также неодинаковые значения в разных районах, показывая различия в объеме при«. внесенного наземного ОВ. Степень дефицита кислорода также значительно варьировала в отдельных частях бассейна (обстановки от субоксических до аноксических).

3

Одной из проблем в рамках разрабатываемой темы является исследование климата Высокой Арктики в меловой период, наиболее теплого в условиях парникового климата мезозоя, реконструируемого по палеоботаническим данным. Это важно для расшифровки стратегии переживания высших растений в условиях безморозного климата полярной ночи, а также целого ряда биотических и абиотических событий мелового периода в высоких широтах. Результаты исследования по этой проблеме уже докладывались в 2008 г. А.Б. Германом, участником нашего коллектива, в рамках программы № 18. на заседании

Президиума РАН под председательством Ю. Осипова. В 2009 г. исследования по этой проблеме были продолжены при финансовой поддержке подпрограммы № 15-1. Основой расчетов климатических показателей является метод CLAMP (Climate Leaf Analyses Multivariate Program), разработанный по морфометрическим показателям листьев ископаемых двудольных. Этот метод, который постоянно совершенствуют и широко используют А.В. Герман в содружестве с проф. Р. Спайсером (Великобритания), позволяет сравнивать широкий спектр климатических показателей, рассчитанный для мелового периода другими (не палеоботаническими) методами, а также полученный с использованием компьютерных моделей.

Предпринята ревизия ископаемых флор палео-Арктики (Северо-Восток России и Северная Аляска), их возраста, состава, структуры и динамики развития. Уточнены палеофлористические корреляции между двумя регионами. Для девяти ископаемых флор преимущественно сеноман-коньякского возраста, богатых покрытосеменными растениями, включая высокоширотную флору Деревянных гор о-ва Новая Сибирь, произведен пересчет климатических параметров методом CLAMP. Последний был прокалиброван с использованием глобальной климатической сетки (с ячейками $0.5^{\circ} \times 0.5^{\circ}$), являющейся производной от применяемой в климатическом моделировании. В дополнение к арктическим флорам для расчета палеоклиматических градиентов были рассчитаны параметры климата для флор низких широт; шести из Северной Америки, пяти из Европы с палеоширотой около 30° с.ш. и одной из Казахстана. Полученные данные по арктическому климату мелового периода, подтверждают гипотезу о существовании холодной петли морской течения на севере Тихоокеанского и теплого Арктического бассейна. В палеоширотах выше 80° с.ш. разнообразие древесных двудольных в ископаемых флорах недостаточно для применения CLAMP, однако использование основанного на этом методе расчетных широтных градиентов температуры для прибрежных районов Арктического бассейна, в которых существовала разнообразная фауна динозавров позволило установить, что на 82° с.ш. 70 млн. лет назад среднегодовая температура была $6.3^{\circ} \pm 2.2^{\circ}$ С. температура наиболее теплого месяца $14.5^{\circ} \pm 3.1^{\circ}$ С. и температура наиболее холодной месяца - $2.0 \pm 3.9^{\circ}$ С (в расчетах учтена возможная ошибка). Новые расчеты хорошо соответствуют широкому спектру других не палеоботанических оценок климата и оставляют в стороне полученные методом TEX 86 данные о более теплых палеотемпературах мелового Арктического бассейна. Моделирование климата, однако же, свидетельствует, что температурный градиент от континента к океану может быть очень большим. Расчеты методом CLAMP позволяют предположить значительные показатели влажности и осадков в меловой Арктике, что подтверждается седиментологическими данными. Высокая влажность в сочетании с теплыми температурами, поддерживала существование постоянной полярной облачности, которой, в свою очередь, были обусловлены высокие температуры воздуха над сушей в течение долгой (до пяти месяцев) полярной ночи, с полным отсутствием света и продолжительным в течение суток, сравнительно слабым, рассеянным солнечным освещением в течение полярного лета. Аналогов этому климату на Земле ныне нет. Это - вымерший климат. Существование в позднем мелу аномально теплого Арктического бассейна, изолированного от северной Тихоокеанской суши Берингийской сушей, было также, отчасти, связано с его «подогреванием» теплыми водами, приносимыми из низких широт по западному внутреннему проливу на Северо-Американском континенте.

4

В.С. Вишневецкой изучались комплексы радиолярий из абиссальных радиоляритов различного возраста верхнего осадочного слоя океанической коры, характеризующих время ее становления в пределах Тетиса. Полученные данные, кроме магнитостратиграфии и радиологии, являются, единственными, проливающими свет на

геологическую историю инициальных фаз и время формирования этой крупнейшей доколлизийной структуры Земли в низких широтах Евразии. Предметом исследования были обломки радиоляритов, превращенных при динамометаморфизме в яшмы и яшмоиды, встреченные вместе с другими обломками офиолитовых пород в краевых прогибах или среди меланжированных пород коллизийных сутур. Последние, как известно, являются признаком - указателем наличия субдуцированной в геологическом прошлом океанической коры. Установление возраста радиоляритов, являющихся составной частью офиолитовой триады (серпентинизированные ультрабазиты мантии, габбро-базальты базальтового слоя и радиоляриты) играет исключительно важное значение при геодинамических реконструкциях и установления возраста самого океанического ложа. В.С. Вишневской благодаря изучению радиоляритов Сербии удалось уточнить время формирования отдельных элементов офиолитового пояса Динарид и Вардарской зоны Западного пояса. Установлено присутствие радиоляритов широкого возрастного спектра от среднего триаса (ладинский ярус) до валанжина в пределах Динардского офиолитового пояса и верхнемелового - в Вардарской зоне.

Исследование В.С. Вишневской офиолитовых радиоляритов Крыма позволило выяснить возраст двух коллизийных швов (Предгорная и Южно-Крымская сутуры), перекрытых чехлом меловых и кайнозойских отложений. Один из них средне-позднетриасовый, второй - позднеюрский-нижнемеловой.

5

Т.П. Паличек в разрезе Восточной Камчатки был изучен комплекс радиолярий и установлен их сеноманский возраст в разрезе Камчатский Мыс. представленном ритмичным чередованием красно-бурых радиоляриевых яшм и розовых известняков, содержащих кремнистую «пыль». Они разделяют прослои углистых пород - свидетелей аноксии, с большой долей вероятности отвечающих двум океаническим событиям позднего мела МСЕ (среднесеноманскому) и ОАЕ2 (на границе сеномана и турона). В составе выделенных ассоциаций преобладают тетические виды и изученные радиолярии имеют высокий коэффициент разнообразия (10-20), по сравнению с близкими по возрасту радиоляриевыми ассоциациями средних и высоких широт, в том числе Корякии, где он варьирует от 1 до 5. В изученных радиоляритах встречено большое разнообразие представителей родов *Xitus*, *Novixitus*, *Schaafella* с усложненной структурой стенки раковины, много иглистых (*Acaeniotyle*, *Triactoma*) и ажурных (*Petasiforma*) форм. Здесь же встречены экземпляры *Pseudodyctyomitra pseudomacrocephala*, морфологически отличные от того же вида, распространенного в высоких широтах, например Олюторской зоне Корякского нагорья (Вишневская, 2001). Встреченный в массовом количестве вид *Holocryptocanium tuberculatum* Dimitrica ранее был описан из сеномана Румынии, Польских Карпат и Калифорнии, т.е. имеет более низкоширотное происхождение и расширяет географические рамки его распространения. Среди радиолярий присутствуют виды ранее неизвестные на Камчатке, а встреченные только в скважине глубоководного бурения в Тихом океане на поднятии Хесса (*Schaafella tochilinae*, *S. dewiveri*), что в сочетании с изучением органического вещества из углистых прослоев и его изотопного состава, позволяет сравнивать их с горизонтами, обогащенными органическим веществом на этом Тихоокеанском поднятии. Все отмеченное выше позволяет рассматривать изученный разрез частью террейна, «мигрировавшего в высокие широты из более низких широт Тихого океана.

6

Ю.О. Гавриловым, Б.Г. Покровским и Е.А. Щербининой исследована геохимия и изотопия горизонтов сапропелитов, приуроченных к известному событию РЕТМ

(глобальному потеплению на рубеже палеоцена и эоцена), с биостратиграфическим контролем их сопоставления по наннопланктону. Обогащение осадков органическим веществом связано с быстрым затоплением прибрежных маршей, которое сопровождалось массовым поступлением в бассейн седиментации биофильных элементов и как результат - расцвет динофлагеллат и другого органикостенного фитопланктона, а также бактериопланктона. образование «красных приливов», вызывающих значительную аккумуляцию органического вещества в осадках. Цикличное строение толщи сапропелитов связано с разными скоростями седиментации во время трансгрессивного цикла, а также геоморфологическими особенностями прибрежных ландшафтов. Контурные изотопных аномалий выражены более резко в относительно более глубоководных осадках (бассейны юга бывшего СССР, северокавказские разрезы) и обычно бывают «размазаны», там где органический материал оказывается «разубоженным» терригенным (юг Русской плиты, Воронежская антеклиза, Западно-Сибирская плита). Основными объектами исследования послужили разрезы Крыма, Кабардино-Балкарии, Дагестана и Средней Азии.

7

Проблема формирования иридиевых аномалий, которые многими связываются с импактными событиями, ответственными за биосферный кризис, по-прежнему имеет как своих многочисленных сторонников, так и противников. В 90-х годах В.А. Захаров с соавторами предположили, что источником благородных металлов, включая иридий в переходном интервале от юры к мелу в разрезе Нордвик (Северная Сибирь), где нет никаких признаков массового вымирания биоты, является космический и природа геохимической аномалии «объясняется резким замедлением темпов осадконакопления на этом рубеже и удалением от источников сноса, в условиях фонового поступления космической пыли».

Ю.О. Гавриловым в статье «Диagenетическая миграция сульфидов в отложениях различных обстановок седиментации», подготовленной при поддержке программы, рассмотрены причины образования иридиевых аномалий с позиций геохимии и литогенеза. Им рассмотрены явления миграции и концентрации сульфидов на границах литологически и геохимически различных сред. Обосновывается связь процессов литогенетической миграции сульфидов с образованием иридиевых аномалий, оставляя в стороне импактные события. Механизмами, ответственными за миграцию сульфидов могли быть гравитационный подток коллоидной субстанции (гидротроилита), диффузия, перенос вещества с отжимающими иловыми водами, скачок электрических потенциалов на границе сред с различными литолого-геохимическими параметрами. С сульфидами могли мигрировать (в различной форме) те или иные элементы, включая иридий. В разных седиментационных обстановках масштаб миграции сульфидов был различным: от интенсивного, с формированием сульфидных пластов, протягивающихся на многие десятки километров, до сравнительно слабого, когда на контактах пластов возникала незначительная сульфидная минерализация. Однако она обуславливала здесь концентрацию различных элементов, в том числе и платиновой группы с аномальным содержанием иридия. Образованные в диагенезе скопления сульфидов разного масштаба представляют интерес как для палеоэкологических, так и палеособытийных реконструкций. В качестве примеров рассмотрены условия формирования сульфидного горизонта в основании ордовикских диктионемовых сланцев Прибалтики, сульфидных горизонтов в нижнепалеозойских отложениях Китая, содержащих элементы платиновой группы, бентонитовых прослоев в эоценовых толщах юга России, сульфидных горизонтов в отложениях майкопской серии, разрезах пограничных слоев мела и палеогена в Туркмении. Дании и Новой Зеландии, где формирование иридиевых аномалий проще объяснить без привлечения импактных событий.

Два аномальных явления в палеогеновой истории Арктического бассейна, выявленных при изучении керна скважин, пробуренных в 2004 г. на хребте Ломоносова в настоящее время интерпретируются неоднозначно. Речь идет: 1) об аномально высокой температуре поверхностных вод в начале раннего эоцена, а также 2) об их опреснении, в конце палеоцена, на рубеже раннего и среднего эоцена и в среднем эоцене. Опреснение поверхностных вод на рубеже раннего и среднего эоцена установлено по массовому развитию водяного папоротника *Azolla*. Ныне этот папоротник обитает в пресных водах тропиков и субтропиков с соленостью 1.0-1.6‰. Экспериментально доказано, что он погибает при повышении солености до 5.5‰. Признаки других опреснений в осадках колонки керна зафиксированы по составу органикостенного фитопланктона, эбридиевым и золотистым водорослям.

Возможные причины повышения температуры поверхностных вод в эпизода РЕТМ нами был рассмотрен в итоговых материалах программы №18) и в данном отчете внимание уделено только причинам опреснения поверхностных вод Арктического бассейна.

В качестве модели для объяснения этого явления М.А. Ахметьевым, Н.И. Запорожечи В.Н. Беньямовским выбран внутренний морской бассейн, существовавший в пределах Западно-Сибирской плиты в палеоцене и эоцене. Известно, что первой половине палеогена практически до конца лютета Западно-Сибирское море являлось частью сквозной морской меридиональной системы, соединявший Тетис с Арктическим бассейном. В бартоне и приабоне эти связи были потеряны в связи с образованием сухопутной широтной перемычки на севере Западно-Сибирской плиты, отделившей внутреннее море от Арктического бассейна. Возникновение перемычки вызвало нарушение водной циркуляции во внутреннем бассейне, со сквозного она изменилась на полузамкнутый, эстуарный, открытый только к Туранскому окраинному морю Северного Перитетиса. На рубеже среднего и позднего эоцена, когда началась формироваться верхнетавдинская подсвита, в связи с заметным падением уровня Мирового океана. Поступление морских вод из Тетиса стало ограниченным и временами уступало притоку пресных вод в бассейн в результате подземного и поверхностного стоков. В итоге водный столб в морском бассейне оказался стратифицированным с формированием в начале позднетавдинского времени аноксической обстановки в придонной части бассейна. Здесь он оказался заселенным угнетенным морским бентосом (тонкостенными моллюсками, мелкими фораминиферами). В опресненном поверхностном слое водного столба получили распространение азолловые маты и появились конъюгаты, также показателей опреснения.

В конце позднетавдинского времени по мере эвстатического подъема уровня Мирового океана, нормальная соленость морских вод в бассейне полностью восстановилась и стратификация водного столба исчезла. Аналогичная природа опреснения поверхностных вод в палеогене была характерна и для Арктического бассейна, когда на смену сквозной морской циркуляции приходила эстуарная. Ответственным за ее формирование является Западно-Сибирский внутренний морской бассейн, периодически терявший связь с Арктическим.

Признаки позднепалеоценового распреснения, установленные осадках хребта Ломоносова по времени отвечает формированию на севере Западно-Сибирской плиты верхнетибейсалинской свиты, представленной песками авандельты и береговых баров насыщенным детритом высших растений, но не содержащих остатки морской биоты. Формированию азолловых слоев на рубеже раннего и среднего эоцена в Высокой Арктике, в Западной Сибири отвечает переход от кремнистой люлинворской свиты к глинистой нюрольской с заметным изменением состава всех микропланктонных групп. Прекращение кремненакопления в пределах плиты означает нарушение сквозных морских

связей с Арктикой и прекращение поступления холодных арктических вод во Западно-Сибирский бассейн.

В фанерозойской истории Евразии известны многочисленные случаи опреснения поверхностных вод обширных по площади морских бассейнов. Механизм же этого явления, как правило, был непосредственно связан с установлением в них замкнутого, эстуарного типа морской циркуляции при значительном эвстатическом понижении уровня Мирового океана. В условиях полуизоляции от открытого океана, происходило формирование эндемичных видов. Их последующая адаптация в условиях восстановленного морского бассейна нормальной солености, приводила к существенному обновлению биоты, более ускоренной реализации эволюционных трендов.

Ограниченный объем отчета не позволил включить в его содержание результаты исследований по некоторым проблемам, предусмотренным заявленной темой. Это относится к изучению события, примерно совпадающего с границей дания и зеландия, проявляющегося в субглобальных перерывах и смене карбонатной седиментации открытых морских бассейнов на более мелководную терригенно-карбонатную во многих районах Земного шара (полевое изучение разрезов дания и Зеландия в Дагестане, выполненное Г.Н. Александровой и Е.А. Щербининой). Это же относится и к исследованию крупного экосистемного рубежа пограничного интервала эоцена и олигоцена при переходе от «теплой» к «холодной» биосфере в кайнозое. По материалам комплексного биостратиграфического изучения керн Гремяченской скважины № 13 юго-западнее г. Волгограда на эту тему подготовлена коллективная статья Г.Н. Александровой, В.Н. Беньямовского, Н.И. Запорожец и Т.В. Орешкиной.

По теме программы в 2009 году передано в печать 7 статей и 16 тезисов к докладам на Международных и Российских научных совещаниях. Большинство их уже опубликовано.

ФАНЕРОЗОЙСКИЕ МОРСКИЕ ЭКОСИСТЕМЫ БОРЕАЛЬНОГО ПОЯСА: ВЛИЯНИЕ НА ИХ ЭВОЛЮЦИЮ КОСМИЧЕСКИХ, КЛИМАТИЧЕСКИХ, ЭВСТАТИЧЕСКИХ, ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ, ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ И ДРУГИХ АБИОТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Научные руководители: проф. Ю.Б. Гладенков, проф. В.А. Захаров

Исполнители: В.А. Аристов, Н.Ю. Брагин, Д.И. Витухин, В.Г. Ганелин, А.Ю. Гладенков, Ю.Б. Гладенков, А.В. Гужов, С.В. Дубинина, В.А. Захаров, А.П. Ипполитов, Д.Н. Киселев, О.А. Корчагин, М.А. Рогов, В.Н. Синельникова, Т.Ю. Толмачева, Ю.О. Гаврилов, А.В. Дронов, С.М. Ляпунов, Б.Г. Покровский

Геологический институт РАН

Введение

Цель проекта заключается в проведении междисциплинарных исследований для выявления особенностей эволюции морских бореальных экосистем фанерозоя (прежде всего, мезозоя и кайнозоя) с оценкой их роли в формировании осадочного покрова на континентальной окраине и шельфе Северной Евразии.

На основе изучения реконструированных донных и пелагических сообществ микро- и макробеспозвоночных, определений изотопов биогенного и осадочного карбоната, исследования вещественного минерального и элементного состава вмещающих пород делаются попытки выявить основные факторы среды обитания и трансформации «живого вещества», послужившего в ряде случаев основой для формирования нефте- и газоматеринских пород в ряде эпиконтинентальных бассейнов Северной Евразии: (Тимано-Печорском, Западно-Сибирском, Лено-Вилуйском, Енисей –Хатангском) и шельфовых зонах дальневосточных бассейнов (Сахалин, Камчатка, и др.).

Отчетный год, первый год проекта, был посвящен сбору и систематизации материалов по проблеме эволюции морских экосистем (ЭС) бореальных широт фанерозоя. с нескольких позиций. Было обращено внимание на выявление влияния на развитие экосистем различных факторов – с одной стороны космических, климатических, геодинамических, эвстатических, с другой – биотических, связанных с «саморазвитием» фаунистических сообществ.

Согласно плану в 2009 г. осуществлялся сбор, подготовка и изучение материалов для мультидисциплинарного анализа по нескольким направлениям:

1. Детализация и модернизация хроностратиграфических схем на ключевых интервалах эволюции ЭС

Ревизия биостратиграфических шкал и корреляционных схем проводится перманентно. В связи с выполнением темы особое внимание было уделено пограничным интервалам кембрия-ордовика, ордовику, силуру Урала и Сибири, перми Северо-Востока, триасу, юре и раннему мелу Арктики и Перитетиса, мелу Тетиса, палеогену и неогену Дальнего Востока. Для создания зональной схемы верхнего кембрия–силура были использованы конодонты, перми – комплексы брахиопод и моллюсков, мезозоя – комплексы моллюсков (аммониты и двустворчатые), фораминифер, радиолярий – и,

кайнозоя – диатомовые, фораминиферы, радиолярии и моллюски. Другими словами, детализация стратиграфических схем базируется на различных типах биоты, что помогает сравнивать корреляционный потенциал разных палеонтологических групп, используемых при расчленении и корреляции древних толщ бореального климатического пояса. В результате для упомянутых выше временных интервалах были модернизированы стратиграфические шкалы на ярусном, зональном и в ряде случаев инфазональном уровнях. Например, в региональной шкале верхнего кембрия России и Казахстана выделен новый терминальный ярус – Айша-Биби (Aisha-Bibian Stage). Ранее установленный Батырбайский ярус (Baturbaian Stage) и новый ярус Айша-Биби в едином разрезе Батырбай предложены в качестве, соответственно, 9 и 10 ярусов верхнего кембрия Международной шкалы. Для верхнего триаса о. Котельный разработана зональная шкала по радиоляриям. В среднем отделе юрской системы (келловейский ярус) выделены инфразональные подразделения по аммонитам – биогоризонты, прослеженные от Поволжья до севера Восточной Сибири. Для палеогена и неогена Северной Пацифики модернизированы шкалы по фораминиферам, диатомеям и моллюскам с прослеживанием зон и слоев с фауной на тысячу и более километров.

2-3. Реконструкция различных факторов среды, а также донных и пелагических палеосообществ. Оценка влияния палеогеографических перестроек на развитие бореальных экосистем

Эти реконструкции строились на детальной стратиграфической основе с учетом палеонтологических и литологических характеристик разрезов разных экосистем. Результаты исследований излагаются по нескольким разделам, что позволяет акцентировать внимание на особо важных особенностях эволюции экосистем.

2.1. Космические факторы и аномальные события

В последние три десятилетия геологи разных стран уделяют большое внимание специальному анализу космических и биотических событий на переломных рубежах истории геологического развития Земли. Поискам следов этих событий занимались и исполнители настоящей программы. Была разработана достаточно оригинальная методика диагностики следов космических событий в морских последовательностях на примере пограничных интервалов кембрия и ордовика, перми и триаса и верхнего мела и палеогена. В настоящее время в результате детальнейшего послойного отбора образцов и дальнейшего их изучения следы космических процессов прошлого выявлены на разных возрастных уровнях во многих разрезах. Так, впервые следы импактных событий обнаружены в морских осадочных толщах верхней перми – нижнего триаса разреза Мейшань (Китай). Сходные следы встречены также на рубеже альба-сеномана. Эти следы проявлены в виде микросфер железа, железа с примесями редкоземельных элементов, железа-никеля и алюминия, имеющие явные текстурные поверхности, а также частицы железа, железа-никеля, железа-кобальта. Важно отметить, что на рубеже перми-триаса импактное событие случилось непосредственно после эпизода вулканизма и после массового вымирания биоты (планктонных комплексов). В целом, импактные события на выявленных рубежах кембрия (батырбайского-ашабабианского веков), перми-триаса, альба-сеномана, мела-палеогена имеют ряд общих черт — микросферы железа с текстурной поверхностью, частицы магнетита, аваруита. Вместе с тем, существуют и определенные различия как в примесях в микросферах, так и в разнообразии морфологии частиц. Наряду с изучением элементного состава пород были исследованы следы биотических перестроек в периоды космических явлений. Так впервые описаны посткризисные ассоциации фораминифер в самом конце перми – начале триаса. Среди

них много пермских таксонов, считавшихся вымершими во время катастрофы на рубеже перми – триаса. Показано, что первые посткризисные ассоциации фораминифер состоят, главным образом, из переживших критический рубеж пермских таксонов. Вместе с тем выявлено, что на рубеже мела-палеогена в предкризисных ассоциациях планктонных фораминифер шла острая конкурентная борьба между видами-доминантами. С учетом этих данных предложено новое детальное деление пограничных отложений мела-палеогена по планктонным фораминиферам.

В то же время в результате детальных литологических, фаунистических и геохимических исследований пограничных слоев кембрия и ордовика разреза Батырбай (Казахстан) определено, что существенные перестройки в составе конодонтовой и трилобитовой фаун произошли после эвстатического события Лэнк Рэнч (LREE), а также импактного метеоритного события – Baturbay Impact Event (BIE) и изотопного события. Выявление в разрезах осадочных толщ стратиграфически сменяющихся маркеров (как биотического, так и абиотического происхождения) позволяет во многих случаях значительно уточнять стратиграфические схемы и переходить к сверхточным широким корреляциям.

2.2. Седиментационные особенности и биотические характеристики отдельных экосистем

Расшифровка связей биотических и абиотических событий геологического прошлого возможна лишь при совместном анализе окаменелостей и вмещающих их пород. Такого рода исследования были проведены летом 2009 г. при изучении отложений эпиконтинентальных бассейнов верхнего ордовика Сибирской платформы (Южная часть Тунгусской синеклизы, бассейн реки Большой Нирунды, притока Подкаменной Тунгуски). Были реконструированы обстановки осадконакопления и условия существования бентоса: остракод, конодонтов, трилобитов и брахиопод. Впервые был сделан важный вывод, что известняки ряда горизонтов верхнего ордовика формировались в относительно холодноводном бассейне, в то время как карбонаты низов нижнего силура имеют тепловодное происхождение. Эти материалы будут детально проанализированы в следующем отчетном году.

Анализ позднепалеозойской бентосной биоты и биогенного седиментогенеза Северо-Востока Азии позволил выявить важные особенности формирования высокоуглеродистых, сульфидоносных, черносланцевых образований, где обнаружены отдельные тела и толщи своеобразных аутигенных карбонатов, к которым приурочены наиболее богатые скопления раковин бентосных организмов. Результаты изучения изотопов углерода и строения этих своеобразных карбонатов позволили выявить двоякую их природу. Карбонаты среднего карбона – ранней перми, представленные тонкослоистыми биостромами, заключенными в толще углеродисто-кремнистых, пеплово-кремнистых, существенно сульфидоносных пород, характеризуются аномально лёгким изотопом углерода $^{13}\text{C} = -21,4\%$, Это позволяет предположить их формирование за счет жизнедеятельности хемотрофного бактериального сообщества, основу трофической цепи которого составляли метанотрофные (сульфидотрофные?) прокариоты – археи, бактерии. Карбонаты второго типа слагают тонкослоистые биогермные тела известняков мощностью до 200м. Среди чёрносланцевых пород широко распространены корки этих карбонатов толщиной от миллиметров до сантиметровых. Насыщенность карбонатов сероводородом и сульфидами не оставляет сомнений в микробиальной их природе. Породы характеризуются аномально тяжёлым изотопным составом углерода - до $^{13}\text{C} = 5,9\%$. Вероятнее всего, осадконакопление проходило в фотической зоне стратифицированного бассейна с сероводородным заражением. Высокая биопродуктивность бактериальных поселений была связана с жизнедеятельностью фотосинтезирующих анаэробных серных бактерий (*Chlorobiaceae?*). Поселения бентоса,

остатки раковин которого приурочены к этим бактериальным постройкам, располагались, по-видимому, в зоне хемоклина на границе сероводород-содержащей и насыщенной кислородом толщах воды.

Установленные особенности пород позволяют предположить, что позднепалеозойский чёрносланцевый седиментогенез на Северо-Востоке Азии во многом связан с низкотемпературными гидротермами, определившими формирование высокоуглеродистых, существенно кремнистых, сульфидоносных осадков, а также бактериальных карбонатных построек сипового типа, аналогичных широко выявленным в современных океанах и внутренних морях. Основу трофической цепи позднепалеозойского бентоса составляла бактериальная продукция анаэробных хемо- и фотолитотрофов. Таким образом, своеобразие позднепалеозойской бентосной биоты Северо-Востока Азии связано, можно думать, в первую очередь, с трофическим фактором, а не климатическим, как это принято считать в настоящее время.

Судя по имеющимся литературным материалам, обнаруживаются определенные аналогии в позднепалеозойском седименто- и биогенезе Северо-Востока Азии и Гондваны – Австралия, Патагония, Новая Зеландия. Можно полагать, что формирование своеобразных черносланцевых бассейнов, в пределах которых жизнь развивалась на основе метана и сероводорода, явилось характерной чертой позднепалеозойского этапа развития биосферы.

Таким образом, комплексное палеонтологическое, седиментологическое и изотопно-геохимическое изучение тонкослоистых карбонатных биостромов среднего карбона – ранней перми, размещенных в толще углеродисто-кремнистых, пеплово-кремнистых, существенно сульфидоносных осадков на Северо-Востоке Азии, позволило предположить, что формирование высокоуглеродистых толщ и бактериальных карбонатных построек сипового типа было во многом связано с низкотемпературными гидротермами.

2.3. Климатические и эвстатические флуктуации

Наша многолетняя практика и обзор мировой литературы показывает, что климатические и эвстатические флуктуации в течение, по крайней мере, позднего палеозоя и мезо-кайнозоя имеют определенную, а в ряде случаев прямую корреляцию. Это подтверждают исследования, проведенные в отчетный год. Климат является гораздо более лабильной составляющей биосферы Земли, чем другие ее компоненты. Климатические колебания имеют разнопорядковый характер, что выявить в деталях часто весьма затруднительно. Скоротечные флуктуации климата, безусловно, были не только в четвертичное время, но и в далеком геологическом прошлом, хотя обособить их на фоне крупных оптимумов и пессимумов, как и определить их длительность можно пока достаточно провизорно. Сейчас с помощью изотопных методов построены кривые изменения температуры морской воды, например, для позднего мезозоя и всего кайнозоя. Данные, полученные по различным характеристикам моллюсков Северной Пацифики, показали большое сходство этих построений.

В текущем году были использованы новые подходы к этой проблеме. Так, с целью выявления мелких флуктуаций климата был проведен анализ изменения левозавернутых раковин в комплексах планктонных фораминифер сеномана Крыма. Впервые получены подтверждения холодноводности левозавернутых раковин планктонных фораминифер и тепловодности правозавернутых раковин по содержанию в них изотопов кислорода. С другой стороны показано, что ритмичность осадочных толщ особенно интенсивно проявляется в эпохи похолодания климата и усиления его контрастности. На примере ритмических мергелистых отложений среднего верхнего сеномана Крыма выявлено, что комплексы планктонных фораминифер «светлого» элемента ритма существенно отличаются от комплексов «темного» элемента ритма. Есть

основания предполагать, что «светлые» мергели накапливались в эпизоды похолодания, «темные» — потепления. По изменению комплексов фораминифер «светлого» элемента ритма удается обнаружить более детальную «ритмичность». Продолжительность этих циклов составляла, возможно, первые тысячелетия.

3.1. Особенности биотических сообществ различных экосистем и роль миграционных процессов в их формировании

С конца XIX века известно, что в Северном полушарии в течение позднего палеозоя и в мезо-кайнозойе существовали два крупных биомов южный – тетический и северный – бореальный. Территории, занятые этими биомов, контролировались климатом. Граница между биомов представляла собой полосу (эктон), в пределах которого она варьировала во времени. В Европе в позднем мезозое эктон находился в интервале широт 45-55°СШ. Динамика перемещения моллюсков (аммонитов и двустворок) в этой переходной зоне двух крупнейших биомов в последние годы была объектом наших исследований. Нами изучены перемещения моллюсков в течение средней и поздней юры в Среднерусском море, располагавшемся в эктоне между Панбореальной и Тетис-Панталасса палеобиогеографическими надобластями. Проведена типизация перемещений по направлению, длительности и интенсивности. Основываясь на методе актуализма, определены факторы среды, влиявшие на очертания ареалов отдельных таксонов моллюсков в геологическом прошлом. В Среднерусском море отмечены многие десятки относительно кратковременных, но протяженных в пространстве перемещений моллюсков. Эту длительность можно оценить – от первых десятков тысяч лет до нескольких миллионов. Упомянутые перемещения биотических ассоциаций имели, вероятно, различную природу. Примером может служить долговременное существование ассоциаций преимущественно бореальных таксонов моллюсков в юрском море Оренбуржья, которое, судя по всему, было связано с длительно существовавшим течением. Быстрые изменения ареалов ряда бореальных и тетических аммонитов в конце кимериджа объясняются флуктуациями климата, а встречные миграции бореальных и тетических форм в начале келловоя – открытием проливов.

Основным фактором, влиявшим на перемещение фауны была температура вода эпиконтинентальных морей. Вот почему представилось важным обратить внимание на не только качественные, но и количественные значения этого фактора. Так, в Среднерусском море с конца среднеюрского времени и до начала мелового периода среднегодовая температура поверхностных вод возрастала от 6-8°С до 18-20°С. На основе анализа данных по стабильным изотопам кислорода и углерода и сообществ моллюсков (аммонитов и двустворчатых) в Северной Сибири сделан вывод о направленном потеплении вод в Восточной Арктике в течение всей поздней юры и снижении среднегодовой температуры в начале мелового периода. Этот результат получен для высоких широт Северного полушария впервые.

Биогеографический анализ фауны еще в начале 70-тых годов прошлого века позволил выделить в приполярной части Северного полушария Арктическую биогеографическую область на основе присутствия в составе юрской и меловой биоты одного эндемичного семейства брахиопод и нескольких эндемичных родов среди моллюсков. В текущем году в поздней юре и раннем мелу Арктики открыто новое эндемичное семейство радиолярий с тремя новыми для науки родами. Впервые на примере таксона высокого ранга одноклеточных организмов показано, что закономерности распределения морской фауны зависели от климатического (температурного) фактора. Это открытие подтвердило право на существование особой биогеографической области в поздней юре и раннем мелу в приполярной части Земли.

Результатом монографического изучения поздне триасовых одноклеточных животных – радиолярий с о. Котельный стала идентификация более 69 видов радиолярий

(44 вида – новые для науки). Анализ их географического распространения показал, что большинство новых таксонов являются эндемиками Арктической провинции. Другие виды имеют сходство с южными ассоциациями, например, для среднего и позднего карния, что, вероятно, связано с миграциями с южнее располагавшихся акваторий. В целом, радиолярии позднего триаса о-ва Котельный отличаются своеобразием. В составе их ассоциаций смешаны виды бореального, суббореального и перитетического распространения.

3.2. Роль палеогеографических перестроек в изменении границ морских экосистем и установление их связей

Палеогеографические перестройки и климатические факторы оказывали влияние в течение фанерозоя на качественные и количественные характеристики биоты бореальных морских экосистем. Так, арктические моллюски (аммониты, двустворки) триаса и ранней юры имели наибольшее сходство с Северо-Тихоокеанскими, поскольку в это время глубоководный Южноаннойский «палеоокеан» проникал на территорию Арктики со стороны Северной Пацифики. Влияние Северной Атлантики оставалось ограниченным вплоть до начала позднеюрского времени. Первые связи биоты морей на Северо-Западе Европы и акваторий Арктики фиксируются в ранней юре (поздний плинсбах) и увязываются с открытием коридора Викинг между Гренландией и Скандинавией. В поздней юре, когда открылись связи Арктического бассейна с эпиконтинентальными морями на севере Западной Европы и со Среднерусским морем, влияние североатлантической биоты существенно возросло и стало определяющим в конце юрского периода и начале мелового. Флуктуации климата в Северном полушарии во второй половине мезозоя и палеогене сопровождалась перемещением субтропических моллюсков в высокие широты, а бореальных – в низкие. Так, перитетические и низкобореальные моллюски – аммониты и двустворки – поднимались на север от 35-40°СШ до 60-65°СШ, а высокобореальные опускались с 70-75°СШ до 40°СШ. Число подобных перемещений исчисляется десятками.

Отдельно осуществлялись разработки по экотонным зонам кайнозоя Северо-Западной Пацифики (контактные зоны между тропическим и бореальным поясами). Собранные материалы показывают, что по характеру и амплитуде их смещения во времени в шельфовых зонах Японско-Сахалинско-Камчатского региона можно делать важные палеогеографические и палеоклиматические выводы. На основе этих данных в палеогене намечаются четыре заметных потепления, вызвавшие миграции экотона в северном направлении на сотни и даже тысячи километров, а в неогене, по крайней мере, шесть климатических оптимумов. Однако на их фоне уже сейчас можно выделять флуктуации и более мелкого порядка (до сотен тысяч лет). Обращает внимание принципиальная сходимость построенной климатической кривой для кайнозоя по моллюскам и фораминиферам с кривой, полученной для океанических вод по изотопным данным. Масштабные палеоклиматические перестройки приводили к существенным изменениям в структуре биотических сообществ вдоль дальневосточных шельфов (Сахалин – Камчатка – Корякское нагорье), неоднократному смещению в пространстве разных типов комплексов – субтропических и бореальных, изменению характера седиментации и пр. Выше говорилось, что намечаются несколько периодов таких смещений — в палеогене (4-5 смещений), неогене (до 6-7 смещений). С большой детальностью это было показано на примере, в частности, среднего миоцена и плиоцена. Сейчас выявлено, что тепловодные сообщества среднего миоцена мигрировали с юга, от Японии на север до Анадырского района, то есть на две и более тысячи километров. Самые большие передвижения морской тропической биоты к северу были, видимо, в начале эоцена, что отвечает субглобальному климатическому оптимуму кайнозоя, сопровождавшемуся расширением тропической зоны.

В отчетном году было обращено специальное внимание на одну из распространенных планктонных групп кайнозоя, а именно – радиолярии, изучение которой помогает понять некоторые особенности их развития и степень влияния абиотических событий на этот процесс. В развитии радиолярий кайнозоя Пацифики удалось наметить ряд этапов. Первый - раннепалеоценовый характеризуется присутствием видов, появляющихся в кампане-маастрихте. Позднепалеоценовый-раннеэоценовый этап является переходным, здесь завершают свое развитие почти все меловые элементы фауны, и появляется ряд форм продолжающих существовать в эоцене. Эоценовый этап характеризуется ассоциацией, близкой по своему таксономическому составу к фауне более низких широт (особенно Калифорнии). В начале олигоцена происходит резкая дифференциация таксономических составов высоко- и низкоширотных комплексов радиолярий и начало развития в высоких широтах холодноводной фауны бореального типа. Появляется ряд форм получивших дальнейшее развитие в неогене. Аналогичная перестройка фиксируется в это время в Северной Атлантике и Антарктике. Олигоцен-раннемиоценовый этап характеризуется резким доминированием в комплексах представителей отряда спумеллярия до 60-80 % от общего числа форм. Средне-позднемиоценовый этап отличается появлением и развитием родов липманелла, лихноканиум и эуциртидиум. Комплексы радиолярий миоцена наиболее близки к комплексам северной части Японии. Изучение ареалов ассоциаций радиолярий позволило наметить палеосубтропическую биогеографическую область, которая располагалась примерно между 60 и 30⁰ СШ. В ней выделены две палеобиогеографические провинции.

В процессе развития радиолярий в кайнозое намечено изменение характера продуктивности этой группы. Если эоцен характеризуется низкой продуктивностью радиолярий, как в акватории севера Тихого океана, так и неритовой области, то с начала олигоцена в неритовой области фиксируются значительный рост продуктивности планктона с кремневым скелетом, что, скорее всего, связано с появлением холодных вод и развитием прибрежных апвеллингов. Можно предположить, что на рубеже эоцена-олигоцена в северо-западной части Пацифики началось формирование субарктического гидрологического фронта и бореальной водной массы с низкими температурами. В течение олигоцена-миоцена происходило ее расширение и продвижение на юг, который в конце раннего миоцена достиг фактически современного положения, примерно у 40⁰ СШ.

Полученные данные и намеченные выводы по результатам работ 2009 г. нуждаются в дополнительном обосновании и уточнении в следующем отчетном году.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ И ИХ ИЗМЕНЕНИЯ

Научный руководитель: проф. Е.А. Романкевич

Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН

По Программе Президиума РАН 15 в настоящее время продолжается работа по анализу роли органического углерода и его молекулярного состава для понимания геохимии рифтовых зон, оценки продуктивности океана, биогенного, термokatалитического и ювенильного генезиса углеводородов, и влияния природной и антропогенной составляющих (в основном метана) на климатические изменения.

В ходе разработки методологии изучения биогеохимического цикла углерода в Мировом океане была выполнена ревизия и анализ отечественных и зарубежных данных по потокам различных форм углерода, их массам, захоронению в донных осадках, выведению на длительное время из круговорота, установлен ряд необходимых методологических положений для оценки главных составляющих цикла углерода, подтверждена необходимость широкого системного подхода, включающего квазисинхронный охват изучением потоков разных форм углерода в системе биота - атмосфера - океан - суша - литосфера, оценку группового, молекулярного изотопного составов, массы, времени жизни, живого и растворенного взвешенного органического вещества, а также скоростей его захоронения в донных осадках и выведения углерода из круговорота, верификацию многодисциплинарных данных, полученных разными методами по всем основным формам углерода и составление электронной базы данных с охватом характеристик изучаемых сред (атмосфера, гидросфера, литосфера).

Анализ данных позволил выделить ключевые районы изучения потоков углерода с целью оценки масштабов эмиссии парниковых газов в системе океан - атмосфера и генезиса углеводородов в рифтовых зонах Мирового океана (моря Восточной Арктики, рифтовые зоны Атлантического океана), а также получить новые органо-геохимические характеристики этих районов. Проведено согласование между собой оценок доли терригенного ОВ по отдельным индикатором генезиса, что позволяет по методу наименьших квадратов подобрать наиболее вероятные значения C/N_{тер}, 13C_{мор} и n-алканы (C₂₅ - C₃₁)_{тер} и в результате получить более надежные оценки доли терригенного ОВ в отложениях.

В 2009 г. были завершены работы, выполнявшие в течение 25-ти лет по лигнину Мирового океана, подготовлен текст крупного обобщения "Биогеохимия лигнина", продолжены работы по составлению модели глобального цикла углерода в Мировом океане с оценкой его основных составляющих. Составленные карты накопления Сорг в осадках позволили обосновать вывод, что наиболее перспективными для накопления крупных масс ОВ, исходного для нефти и газа, - это конуса выноса крупных рек, континентальный склон и континентальное подножие. На шельфе, если его рассматривать в целом как глобальную морфоструктуру, Сорг накапливается значительно меньше (10-15% от общей суммы ОВ). Исключением являются в современную эпоху широкие шельфы Арктических морей России. В геологическом масштабе времени значительная часть ОВ шельфа будет перемещена на континентальный склон, его подножие, в глубоководные желоба и в составе этих отложений уйдет на глубины литосферы в зонах субдукции.

Круговороты или циклы веществ являются фундаментальным свойством материи и во многом определяют функционирование биосферы – геологической оболочки Земли,

населенной живыми организмами (Проблемы ..., 2008 г.). В основе биогеохимических циклов лежат потоки химических веществ, масштабы и взаимодействия которых определяют космические и земные силы. Основным биогеохимическим циклом на земле является цикл углерода, который определяет круговороты большинства других химических элементов, а также химический состав среды, лимиты развития жизни и состав биосферы. Взаимодействие циклов углерода, азота, фосфора и других биогенных элементов изучено плохо и не системно. В настоящее время новые проблемы потребовали пересмотром методологии всего комплекса подходов к изучению круговорота углерода и его влияния на циклы азота и фосфора.

В ходе разработки методологии изучения биогеохимического цикла углерода в Мировом океане была выполнена ревизия и анализ отечественных и зарубежных данных по потокам различных форм углерода, их массам, захоронению в донных осадках, выведению на длительное время из круговорота. Был установлен ряд необходимых методологических положений для оценки главных составляющих цикла углерода. Была подтверждена необходимость широкого системного подхода, включающего, во-первых, квазисинхронный охват изучением потоков разных форм углерода в системе биота – атмосфера – океан – суша – литосфера; во-вторых, оценку группового, молекулярного изотопного составов, массы, времени жизни, живого и растворенного взвешенного органического вещества, а также скоростей его захоронения в донных осадках и выведения углерода из круговорота; в-третьих, верификацию многодисциплинарных данных, полученных разными методами по всем основным формам углерода и составление электронной базы данных с охватом характеристик изучаемых сред (атмосфера, гидросфера, литосфера).

Было продолжено составление базы данных по взвеси, растворенному углероду и органическому веществу донных осадков, включая групповой, молекулярный, изотопный составы и характеристики среды. В 2009 г. база данных была дополнена результатами химико-аналитических исследований проб (хроматография, хромато-масс-спектрометрия, радиоуглеродные датировки), полученных в экспедициях 2008-2009 г.г. в Азовское и Белое моря, озеро Байкал и арктические моря России.

Анализ данных позволил выделить ключевые районы изучения потоков разных форм углерода с целью оценки масштабов эмиссии парниковых газов в системе океан – атмосфера и генезиса углеводородов в рифтовых зонах Мирового океана (моря Восточной Арктики, рифтовые зоны Атлантического океана), а также получить новые органо-геохимические характеристики этих районов. Предварительно были выделены необходимые аналитические показатели, достаточные для построения биогеохимических моделей круговорота углерода.

В 2009 г. были разработаны новые методы и усовершенствованы химико-аналитические процедуры выделения коллоидного органического вещества, изучения его состава; определения органического углерода в сульфидных рудах рифтовых зон, обогащенных серой и тяжелыми металлами; продолжена разработка методов ультрафильтрации и изучения наночастиц органического вещества; поведения глинистых минералов в экспериментах по сорбции в условиях градиентов солености и присутствия различных органических соединений. Получил дальнейшее развитие метод определения генезиса органического вещества по совокупности показателей ($\delta^{13}\text{C}$, C/N - отношению, содержанию n-алканов, $C_{\text{орг}}$). Эта разработка дает более надежную оценку соотношений в органическом веществе гумусовой, сапропелевой составляющих, которые обладают различным нефтегазогенерирующим потенциалом.

Количественная оценка доли терригенной компоненты ОВ в донных осадках по любому из перечисленных индикаторов генезиса ОВ встречает трудности вследствие изменчивости характеристик чисто терригенного и чисто морского ОВ по районам исследования. Согласование между собой оценок доли терригенного ОВ по отдельным индикатором генезиса позволяет по методу наименьших квадратов подобрать наиболее

вероятные $C/N_{\text{тер}}$, $\delta^{13}C_{\text{мор}}$ и н-алканы ($C_{25} - C_{31}$)_{тер} и в результате получить более надежные оценки доли терригенного ОВ в отложениях. Например, доля терригенного ОВ в органическом веществе верхнего слоя осадков, например, Восточно-Сибирского моря в районах, освобождающихся летом ото льда, составляет от 15 до 95% при средней величине по акватории 62%. Наибольшие значения (>80%) встречаются в районах впадения рек Индигирки Колымы, наименьшие – в восточной части моря, у пролива Лонга, подверженной влиянию берингоморских вод.

О важной роли терригенного ОВ в биогеохимическом режиме и процессах седиментации в Восточно-Сибирском море свидетельствует ранее сделанный вывод, полученный на основе независимого расчета доли терригенного ОВ только по изотопным данным. На основе расчета доли терригенного ОВ было показано, что его величина в шельфовых осадках колеблется в пределах 52-100%, от 100-81% на западном шельфе до 70-28% на восточном. Было установлено, что выявленный тренд пространственной ¹³изменчивости состава ОВ связан с ослаблением влияния терригенного источника $C_{\text{орг}}$ к проливу Лонга с одновременным усилением роли морского планктона. Совместное рассмотрение данных по четырем показателям $C_{\text{орг}}$, $\delta^{13}C$, C/N отношение, н-алканов, характеризующих генезис органического вещества в 2009 г. было выполнено также для осадков Баренцева моря.

В 2009 г. были завершены работы, выполнявшие в течение 25-ти лет по лигнину Мирового океана, подготовлен текст крупного обобщения «Биогеохимия лигнина», в котором всесторонне рассмотрен молекулярный состав, распределение, потоки, баланс и формы существования лигнина в гидросфере, приведены данные о лигнине высших наземных растений, мхов, лишайников, грибов, почв, морских водорослей, взвешенного вещества, морских и озерных осадков, аэрозолей, коллоидного и растворенного вещества. Наиболее полно рассмотрены хроматографические данные по молекулярному составу фенолов лигнина донных отложений океана, внутриконтинентальных, окраинных морей и их индикаторная роль в расшифровке генезиса и состава органического вещества. Впервые сделаны расчеты потоков и баланса лигнина в Мировом океане.

В 2009 г. продолжены работы по составлению модели глобального цикла углерода в Мировом океане с оценкой его основных составляющих. Основная масса ОВ с суши поступает с речным стоком в растворенной ($210 \cdot 10^{12}$ г $C_{\text{орг}}$ в год) и взвешенной форме ($370 \cdot 10^{12}$ г $C_{\text{орг}}$ в год) и распределяется в океане крайне неравномерно. Основная масса растворенного ОВ приходится на Атлантический, а взвешенного – на Индийский океан. По результатам последних исследований в Северный Ледовитый океан ежегодно с речным стоком поступает $27 \cdot 10^{12}$ г $C_{\text{орг}}$.

Зона смешения речных и морских вод играет важную роль в осаждении различных форм ОВ, сорбции микроэлементов, дальности их распространения в океане. Взвешенное ОВ на 40-90% может оседать в эстуарных зонах и на прилегающем шельфе. Однако со временем часть осадков, обогащенных ОВ, под действием течений, гравитации и тектонических движений перезахороняется в области нижней части континентального склона и его подножия. Это определяет высокий коэффициент фоссилизации ОВ на континентальной окраине Мирового океана. Судьба растворенной доминирующей части ОВ речного стока иная. В зонах смешения речных и морских вод это в основной массе химически и биологически более устойчивое ОВ лишь в малой части (5-15%) переходит во взвесь и поступает на дно.

Поток эолового ОВ является вторым после речного стока источником аллохтонного ОВ в океане ($96 \cdot 10^{12}$ г $C_{\text{орг}}$ в год). Частицы атмосферного аэрозоля различного происхождения поступают в океан в составе сухого гравитационного и влажного (дождь, снег) осаждения. Величина локальных потоков природного аэрозольного ОВ зависит от растительности, почв, климата, скорости выветривания и силы ветра. Тропосферный перенос ОВ определяется общими законами циркуляции атмосферы.

Поток ОВ в океан в составе материала абразии и термоабразии в настоящее время пересмотрен и, видимо, еще недооценен ($25 \cdot 10^{12}$ г $C_{орг}$ в год). Расчеты пока не могут претендовать на точность из-за малого числа данных и больших колебаний содержания $C_{орг}$ в материале осадочных криогенных толщ Арктики.

Анализ материалов, выполненный в последние годы по разгрузке подземных вод, минующих реки, в область шельфа, а также содержания в них ОВ, позволяет оценить суммарный поток ОВ в океан в $14 \cdot 10^{12}$ $C_{орг}$ в год.

Поток метана из донных осадков и недр литосферы в основном определяется наличием выводящих путей в структуре осадочной толщи и часто носит характер быстрых выбросов. Мощным источником метана в атмосферу является арктический регион, которому принадлежит определяющая роль современной эмиссии метана (более $8-12 \cdot 10^{12}$ г). Противоречивые оценки количества метана, поступающего из недр литосферы в океан и атмосферу в настоящее время не позволяют их использовать в балансовой модели круговорота углерода в Мировом океане. Вместе с тем количественная оценка эмиссии метана в атмосферу является необходимым условием при выяснении причин климатических изменений на Земле.

В 2009 г. были существенно дополнены данные по захоронению органического вещества в донных осадках Мирового океана. Главной особенностью накопления ОВ в осадках Мирового океана является циркумконтинентальный характер локализации $C_{орг}$, которая получила численное выражение для донных осадков. Просматривается также климатическая зональность, обусловленная существованием двух высокоширотных и одной экваториальной зоны повышенных концентраций $C_{орг}$. Установленные и предполагаемые скопления газогидратов в океане (около 200) приурочены к областям высоких седиментационных потоков, КФ и концентраций ОВ в осадках. Площадь океана, где отмечены газогидраты метана, составляет около $320 \cdot 10^6$ км² (на суше около $40 \cdot 10^6$ км²), а толщина осадков – 100-900 м. Оценки запаса газогидратов очень противоречивы – $(1.5-10^{16}) - (2 \cdot 10^{19})$ м³; наиболее вероятная оценка – $(1.5 - 2.0) \cdot 10^{16}$ м³. Коммерческие скопления газогидратов метана в океане составляют около 15% общих запасов. В балансе ОВ метановые гидраты не учитывались.

Если раньше выделяли пелагический тип диагенеза с длительным (млн лет) сохранением окислительной обстановки и шельфовый тип с высоким содержанием ОВ и почти полным отсутствием окисленного слоя, то реальная картина оказалась много сложнее. На континентальных склонах, их подножиях и на обширных прилегающих частях ложа океана, где захораниваются крупные массы ОВ, формируются турбидиты с содержанием $C_{орг}$ до 4% и практически без верхнего окисленного слоя. На шельфах существуют обширные районы, лишенные современных осадков $C_{орг}$ и затишные зоны с высокими скоростями осадконакопления и содержанием $C_{орг}$ до 21-26%.

Карты накопления $C_{орг}$ в осадках позволили обосновать вывод, что наиболее перспективными для накопления крупных масс ОВ, исходного для нефти и газа, - это конуса выноса крупных рек, континентальный склон и континентальное подножие. На шельфе, если его рассматривать в целом как глобальную морфоструктуру, $C_{орг}$ накапливается значительно меньше (10-15% от общей суммы ОВ). Исключением являются в современную эпоху широкие шельфы Арктических морей России. В геологическом масштабе времени значительная часть ОВ шельфа будет перемещена на континентальный склон, его подножие, в глубоководные желоба и в составе этих отложений уйдет на глубины литосферы в зонах субдукции.

В настоящее время продолжается работа по анализу роли органического углерода и его молекулярного состава для понимания геохимии рифтовых зон, оценки продуктивности океана, биогенного, термокаталитического и ювенильного генезиса углеводородов, и влияния природной и антропогенной составляющих (в основном метана) на климатические изменения.

СТАНОВЛЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОКЕАНА. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ ПЛАНКТОННЫХ СООБЩЕСТВ

Научный руководитель: проф. А.Л. Верещака

Исполнители: А.Л. Верещака, Д.Н. Кулагин, А.А. Лунина, А.С. Микаэлян, Л.А. Паутова, А.Е. Сивкович, А.Н. Ступникова

Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН

1. Подход к проблеме

В ходе выполнения предыдущей программы 18П сделаны попытки реконструкции эволюции биологической структуры океана в различные геологические эпохи. Однако конкретные механизмы, которые приводят к тем или иным перестройкам, оставались «в тени», в частности потому, что недостаточно изучены. В то же время современный океан предоставляет в распоряжение исследователя «модельные» сообщества, которые демонстрируют высокую структурную и функциональную изменчивость в течение относительно небольшого времени, когда можно проследить происходящие в сообществах процессы становления и изменения биологической структуры. Очередной этап исследований в рамках программы 15П посвящен именно этой проблеме. Модельные сообщества должны удовлетворять нескольким критериям:

(1) все элементы сообществ должны поддаваться достаточно точной количественной оценке. Идеальным природным объектом такого рода могут быть планктонные сообщества: все размерные группы можно «отфильтровать» из четко определенного объема и/или изучить молекулярно-генетическими методами (нанобиота), абиотические параметры среды относительно немногочисленны и могут быть количественно определены с избыточной для задачи точностью.

(2) изменение структуры и функционирования сообществ должны происходить достаточно быстро, чтобы можно было зарегистрировать их изменчивость в достаточно широком диапазоне. Лучше всего этому критерию удовлетворяют планктонные сообщества в вегетационный весенний или весенне-летний период

(3) Градиенты факторов среды, так же как и градиенты биотического происхождения, должны быть максимально возможными. Такие градиенты мы наблюдаем в высокоградиентных фронтальных зонах

(4) Влияние посторонних факторов должно быть минимизировано. В этом смысле для исследования идеально подходят сообщества Антарктики и Субантарктики, так как они (а) достаточно удалены от континентов и факторов терригенного происхождения и (б) относительно изолированы от других районов Мирового океана Циркумантарктическим течением

Таким образом, поиск наиболее подходящих модельных сообществ оказывается суженным: это планктонные сообщества фронтальных зон Антарктики и Субантарктики в период активной вегетации. В 2009 г. в рамках Программы 15П были проведены исследования на полигоне в проливе Дрейка (25-й рейс НИС «Академик Сергей Вавилов»). Впервые удалось выполнить полигон (а не обычный разрез по одной линии) с

большим числом станций, что позволяет изучить распределение характеристик сообществ в 2-х горизонтальных координатах и оценить мезомасштабную изменчивость сообществ.

2. Материал и методы

Особое внимание на первом этапе исследований уделялось обработке материалов и современных методов: оценки элементов сообществ должны быть максимально приближенными к реальности. Комплексность исследований определяет большой коллектив исследователей. Полевые исследования проводились между 57⁰ и 60⁰ ю.ш. в период с 23 октября по 3 ноября 2008 г. Расположение и номера станций, на которых проводился отбор зоопланктонных проб, показаны на Рис. 1. Пробы зоопланктоны отбирали на CTD станциях гидрологического полигона. Для достижения максимально возможного пространственного разрешения расстояние между станциями составляло порядка 10 миль.

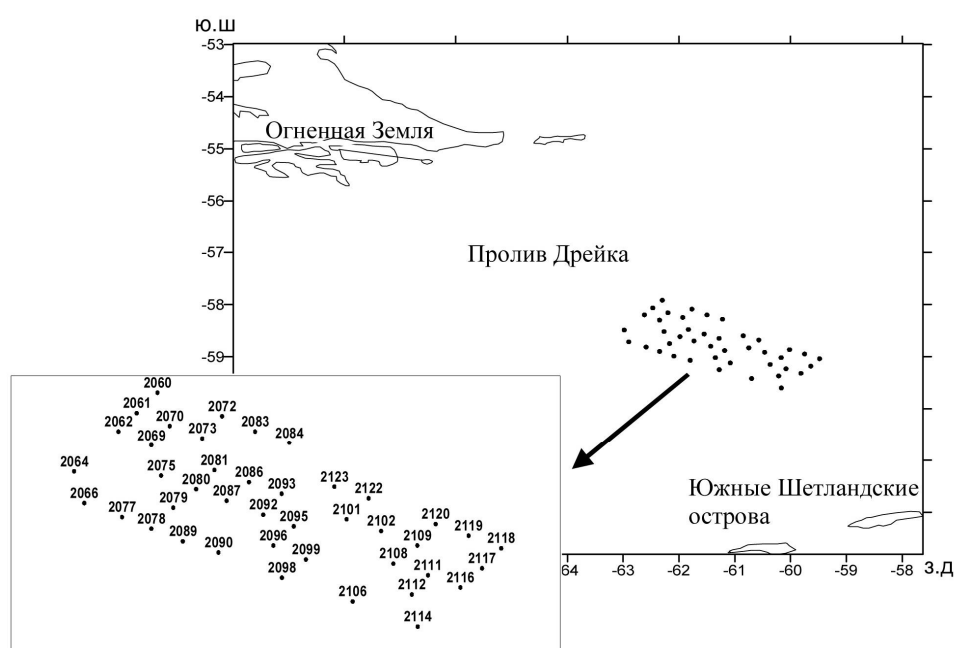


Рис. 1. Расположение планктонных станций в 25-м рейсе НИС «Академик Сергей Вавилов»

Отбор проб производился в дневное и ночное время. За день условно был принят промежуток времени, когда солнце находится выше 20⁰ над горизонтом, а за ночь – период, когда солнце ниже линии горизонта более чем на 10⁰. Пробы нанобиоты и фитопланктона отбирали из батометров, пробы зоопланктона отбирали сетью Джели 37/50 с площадью входного отверстия 0,1 м² и размером ячеек сита фильтрующего конуса 180 мкм. Пробы нанобиоты отправлялись в лабораторию Universite Paris-Sud (Франция), пробы фито- и зоопланктона обрабатывались силами Лаборатории структуры и динамики планктонных сообществ.

Всего было собрано 30 проб нанобиоты, 90 проб фитопланктона и 84 пробы зоопланктона.

3. Гидрологические особенности района исследования

Полигон, на котором проводились работы, расположен в районе прохождения Антарктического полярного фронта (АПФ). Этот фронт представляет собой зону шириной

примерно 40 морских миль. За северную границу АПФ было принято положение изотермы (потенциальной температуры) $+2^{\circ}\text{C}$ на глубине 200 м. Южной границей АПФ считали границу Южного полярного течения. Соответственно положению АПФ полигон был условно поделен нами на 3 гидрологические зоны: к северу от АПФ (САПФ), зона АПФ и к югу от АПФ (ЮАПФ). Аналогичный подход к районированию акватории вблизи фронтальной зоны был использован ранее в Атлантическом секторе Южного океана.

Антарктический полярный фронт характеризовался значительными гидрофизическими градиентами (так, падение температуры в зоне прохождения фронта в верхнем перемешанном слое составило 3°C : от $+3^{\circ}\text{C}$ до 0°C) и высоким вихреобразованием, что не могло не отразиться на мезомасштабном распределении зоопланктона.

4. Особенности распределения хлорофилла и фитопланктона

Анализ распределения хлорофилла показывает его существенную мезомасштабную изменчивость, при которой концентрации меняются в несколько раз (Рис. 2). Очевидно, что сообщества к северу и к югу от фронта находятся на разных этапах развития.

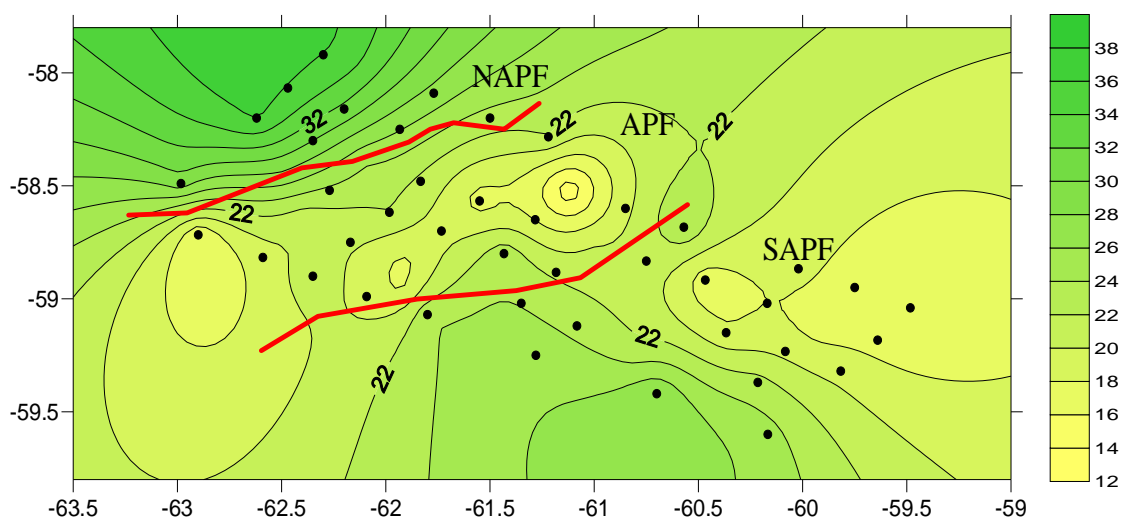


Рис. 2. Распределение суммарной биомассы хлорофилла ($\text{мг}/\text{м}^2$) в проливе Дрейка.

Распределение всего фитопланктона в целом соответствует общей картине распределения хлорофилла с трендом уменьшения концентрации с севера на юг (Рис. 3).

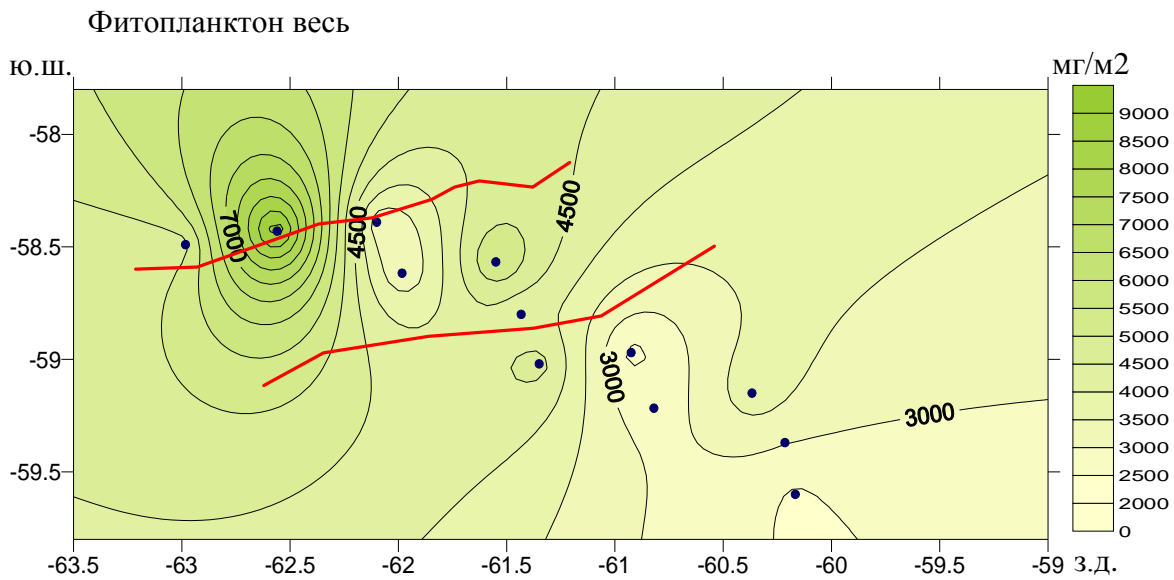


Рис. 3. Распределение суммарной биомассы фитопланктона (мг/м²) в проливе Дрейка.

Однако более детальный анализ по таксономическим группам (Рис. 4-6) показывает четкое разделение планктонных сообществ на 2 группы: сообщества к северу от фронта, где доминируют диатомеи, и сообщества к югу от фронта, где доминируют перидинеи и мелкие жгутиконосцы.

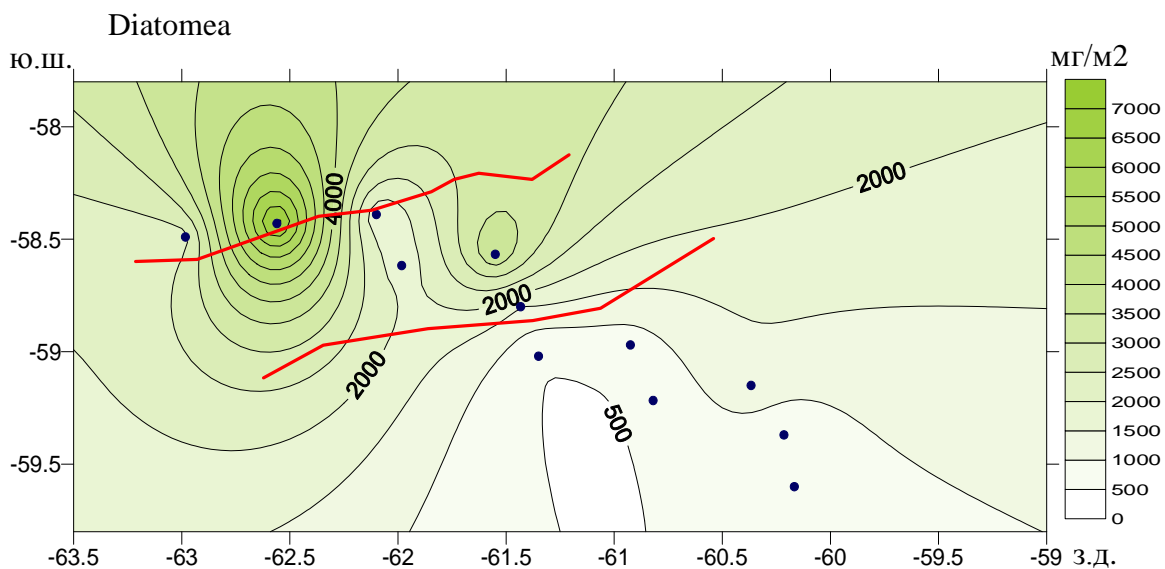


Рис. 4. Распределение суммарной биомассы диатомей (мг/м²) в проливе Дрейка.

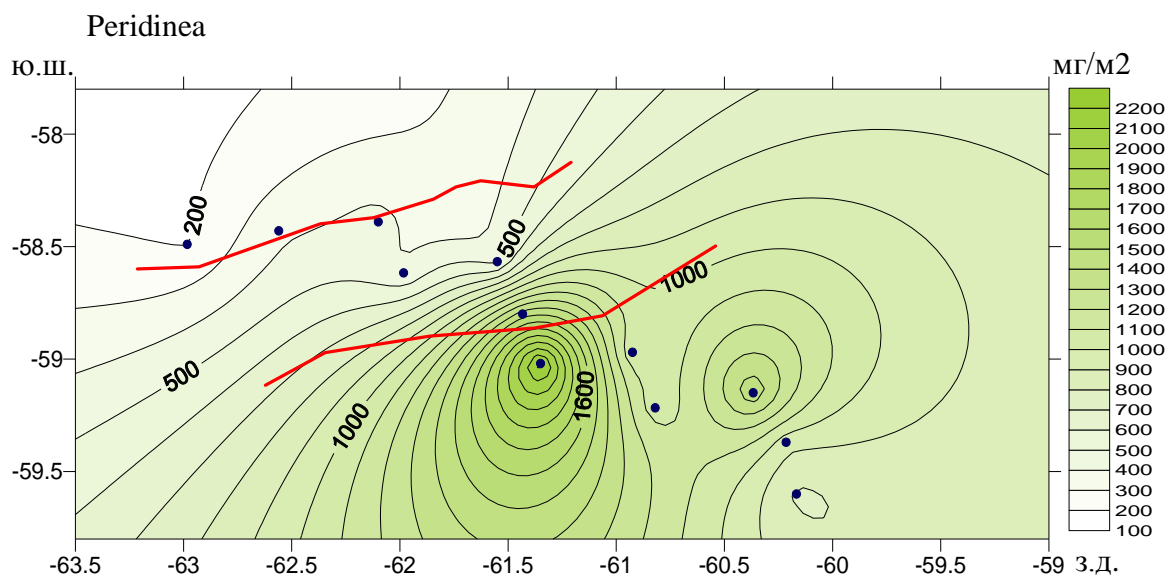


Рис. 5. Распределение суммарной биомассы перидиней ($\text{мг}/\text{м}^2$) в проливе Дрейка.

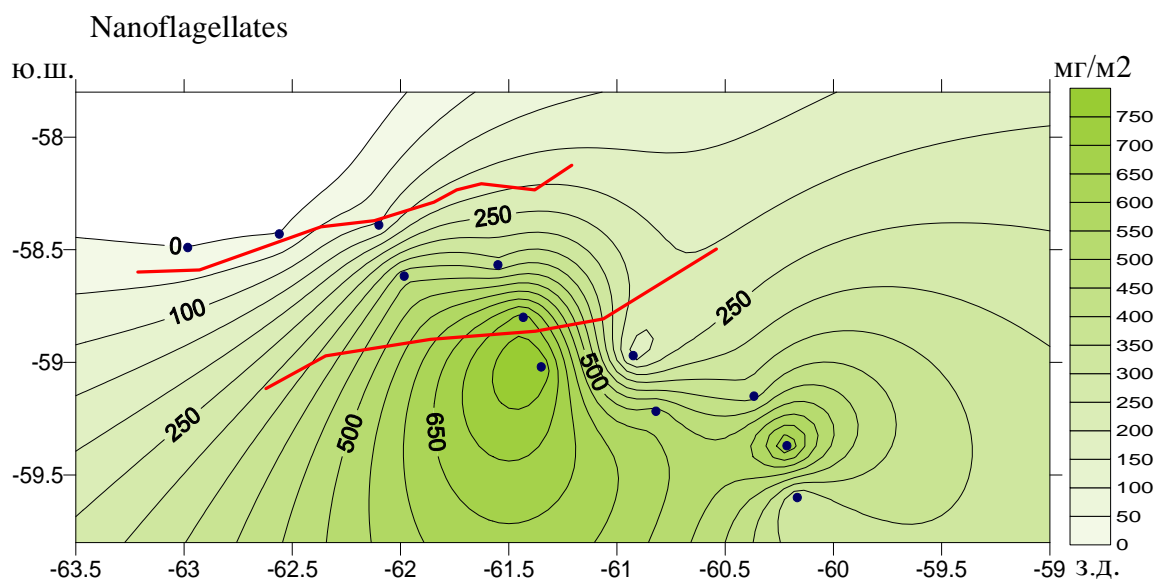


Рис. 6. Распределение суммарной биомассы мелких жгутиконосцев ($\text{мг}/\text{м}^2$) в проливе Дрейка.

Таким образом, распределение фитопланктона однозначно свидетельствует о существовании на относительно небольшой акватории сообществ с различной структурой (и, вероятно, функцией), находящихся на различных стадиях развития. Обращает на себя внимание сильная мезомасштабная изменчивость, влияние которой на эволюцию сообществ должно быть изучено.

Исследование вклада основных таксономических групп в биомассу мезопланктонного сообщества показало, что в рассмотренном районе основную роль играют Сорерода (рис. 8). Вклад этой группы в общую биомассу колеблется от 85 до 99%. Второй по важности группой в мезопланктоне являются щетинкочелюстные.

Подтверждается общая закономерность – уменьшение биомассы каждой из групп с прохождением АПФ и высокая изменчивость в каждой зоне.

Интересно, что при переходе через фронт в направлении с севера на юг качественный состав зоопланктона не претерпевает существенных изменений. Доминирующими по численности членами сообщества во всех трех зонах являются мелкие *Oithona* spp. (до 1 мм) и *Stenocalanus citer*. Их суммарная численность составляет от 60 до 90% от общей численности зоопланктона.

Вклад субдоминантных видов в общую численность в различных зонах довольно значительно меняется, на основании чего зоны можно достоверно отделить друг от друга по количественному составу зоопланктона. Существуют «ключевые» виды, изменяющие структуру сообществ: изменение их доли в общей биомассе приводит к статистически значимому изменению индекса сходства/различия сообществ на разных станциях. Это:

5. Особенности распределения распределение зоопланктона

Распределение зоопланктона повторяет в общих чертах распределение фитопланктона (Рис. 7). Биомасса зоопланктона в районе исследования колеблется в довольно широких пределах, почти на два порядка – от 1,3 до 65,7 мг/м³. При этом в зоне АПФ и к югу от АПФ биомасса зоопланктона ниже, чем в области к северу от АПФ, в среднем в 2-3 раза.

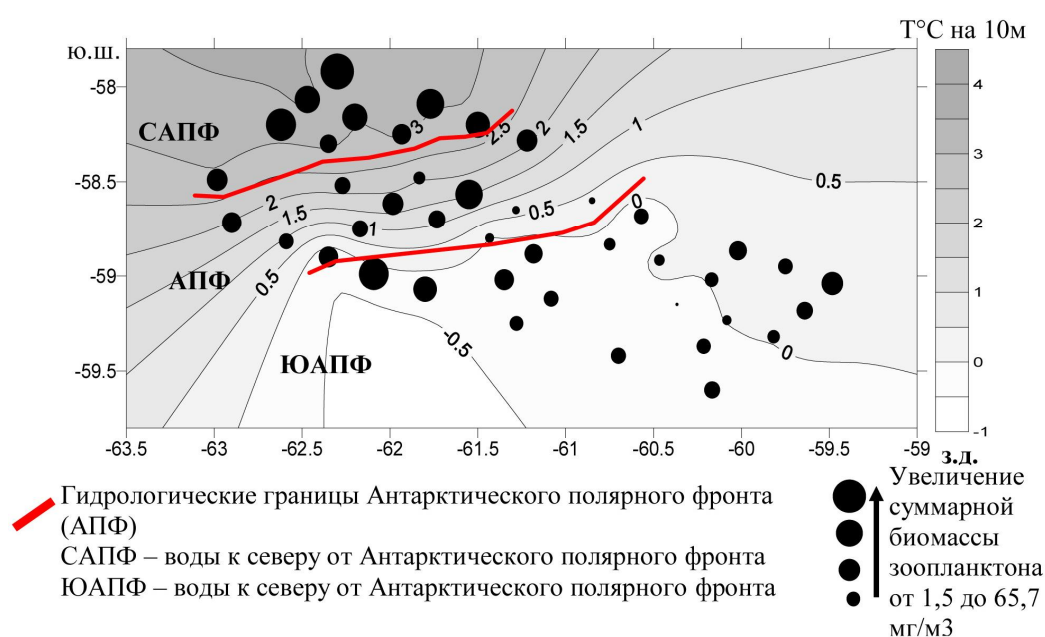


Рис. 7. Распределение суммарной биомассы зоопланктона (мг/м³, сырой вес) в проливе Дрейка в поверхностном слое 0-200 м в ранневесенний период и температура воды на глубине 10 м

Более детальный анализ характера распределения суммарной биомассы на полигоне показывает очень высокую мезомасштабную изменчивость внутри каждой зоны. В районе САПФ биомасса колеблется от 15,2 до 65,7 мг/м³, в зоне фронта – от 3,7 до 23,6 мг/м³, в зоне ЮАПФ – от 1,2 до 51,3 мг/м³.

На фоне мезомасштабной изменчивости удастся проследить закономерное уменьшение суммарной биомассы в направлении с севера на юг. Был подсчитан коэффициент корреляции между суммарной биомассой и всеми возможными характеристиками. Максимальный коэффициент корреляции (0,64) был отмечен для температуры верхнего перемешанного слоя и суммарной биомассой зоопланктона.

Внутри каждой из гидрологических зон не удалось проследить зависимости биомассы от каких-либо факторов среды.

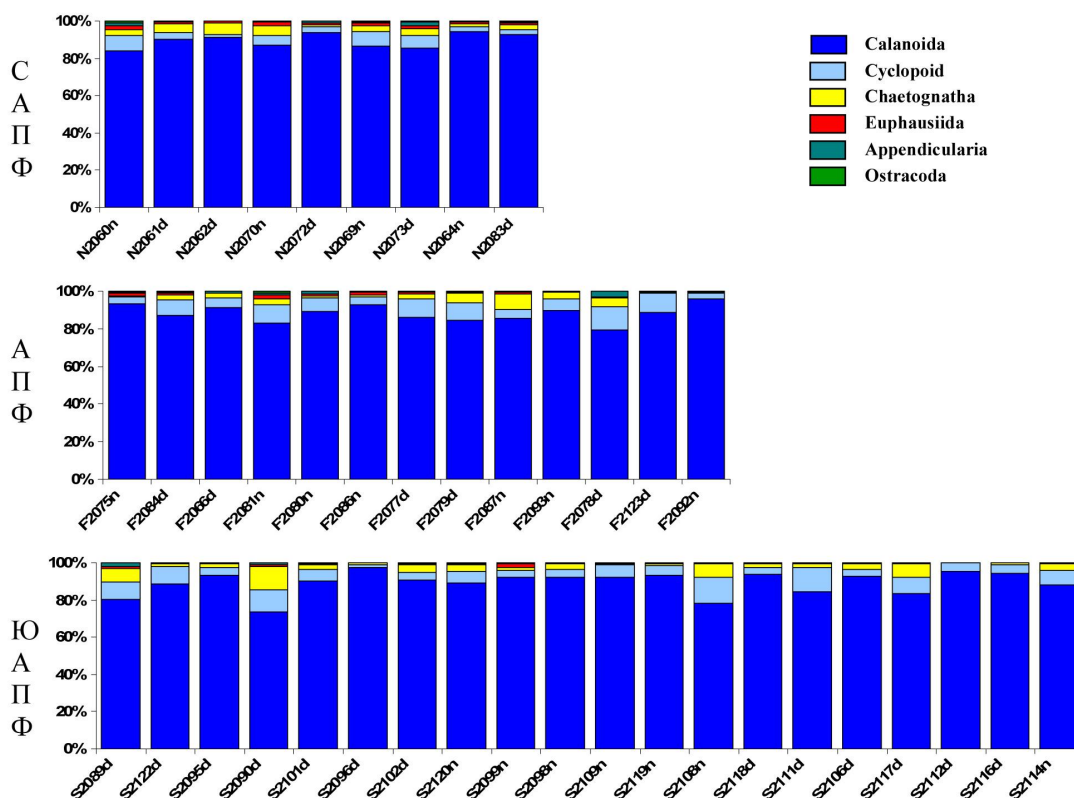


Рис. 8. Относительный вклад (%) основных таксономических групп зоопланктона в его суммарную биомассу в проливе Дрейка в ранневесенний период в 3х зонах: САПФ, АПФ и ЮАПФ

Вклад видов в различных сообществах довольно значительно меняется, на основании чего сообщества можно достоверно отделить друг от друга по структуре зоопланктона:

1. виды, роль которых в сообществах увеличивается по мере продвижения с юга на север: *Oithona frigida*, *Clausocalanus spp.*, *Subeucalanus longicornis*, *Euphausia frigida*, *Euphausia triacantha*;
2. виды, роль которых в сообществах уменьшается по мере продвижения с юга на север: *Microcalanus pygmaeus*, *Oncaea spp.*, *Rhincalanus gigas*, *Calanoides acutus*, *Scolecithricella minor*.
3. Особняком стоят щетинкочелюстные, которые во всем деятельном слое едут семья как группа 1, а в верхнем перемешанном слое – как группа 2 (где вообще полностью исчезают южнее изотермы +1.7 С, которая проходит примерно по середине АПФ).

6. Факторы, определяющие распределение массовых видов

Температура

В мезомасштабе удалось выделить более теплолюбивые виды, для некоторых отмечена положительная корреляция их численности с температурой верхнего перемешанного слоя ($r = 0,56$, $p = 0,0002$): *Calanus simillimus*, *Subeucalaanus longicornis*, младшие копеподиты *Pareuchaeta spp.*, *Ostracoda*. К относительно холодолюбивым видам можно отнести *Microcalanus pygmaeus*, для него выявлена отрицательная корреляция с

температурой. Для остальных видов не наблюдается статистически значимой зависимости от температуры воды.

Трофический фактор

Для крупных хищников основным фактором их распределения является численность их пищи. Так, для щетинкочелюстных наблюдается положительная корреляция ($r = 0,89$, $p < 0,00001$) с численностью мелких копепод и нет зависимости от температуры.

Таким образом, распределение зоопланктона показывает:

- (1) Существование различных по структуре планктонных сообществ
- (2) Мезомасштабную изменчивость, еще более сильную, чем та, что характерна для фитопланктона.
- (3) Особую роль температуры и трофического формирования структуры сообществ.
- (4) Границы биологических сообществ не совпадают с гидрологическими границами, а различия в сообществах между ЮАПФ и АПФ гораздо более выражены, чем между САПФ и АПФ.

7. Заключение: выводы и перспективы

Впервые удалось выполнить полигон (а не обычный разрез по одной линии), когда за относительно короткий промежуток времени отобраны представительные пробы планктонных сообществ в 3-мерном пространстве (2-х мерная сетка координат и глубина). Результаты первичной обработки материала показали:

- (1) Существование на относительно ограниченной территории планктонных сообществ, находящихся на различных стадиях развития
- (2) Границы сообществ находятся в соответствии, но не совпадают с градиентами абиотических параметров
- (3) Структура сообществ регулируется температурой и трофическими факторами
- (4) Характерной чертой сообществ является необычно высокая мезомасштабная изменчивость
- (5) Мезомасштабная изменчивость проявляется на разных трофических уровнях, причем чем выше уровень, тем выше изменчивость

Дальнейший сбор и анализ материала должен быть направлен на:

- (1) Воссозданию функции планктонных сообществ
- (2) Воссозданию временной изменчивости планктонных сообществ
- (3) Изучению природы мезомасштабной изменчивости и ее роли в эволюции сообществ.

ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИЕ АНАЛОГИ ФЕНОМЕНА «ШУНЬГА»

Научный руководитель: д.г.-м.н. М.М. Филиппов

Исполнители: Н.С. Бискэ, А.В. Первунина, А.Е. Ромашкин

Институт геологии КарНЦ РАН

Цель исследования: оценка влияния первой в истории Земли эпохи массового накопления органического вещества (ОВ) на становление биосферы. *Задачи:* сравнительный анализ динамики накопления осадков с автохтонным ОВ в период 2,1-1,9 млрд. лет в трех палеопротерозойских бассейнах: в Онежском (Карелия), в бассейне Мичигамм (США, штат Мичиган) и Францевиль (Африка, Габон); сравнительный анализ изотопных данных по углероду, азоту, кислороду и сере для выявления близости (или отличия) условий накопления ОВ в разных регионах Земли; сопоставление геохимической специализации ОВ; сопоставление условий углефикации ОВ, определивших его молекулярную структуру; выявление признаков и сопоставление масштабов вторичного концентрирования и рассеивания ОВ в разных регионах-аналогах. *Ожидаемые результаты:* для трех бассейнов, расположенных на разных континентах, будет проведен сравнительный седиментологический анализ палеопротерозойских отложений в интервале 2,1 – 1,9 млрд. лет; будет получено представление о палеоклимате в регионах-аналогах, о продуцентах ОВ, об условиях, способствовавших сохранности в осадках автохтонного ОВ; будут оценены суммарные объемы ОВ, накопленного в палеопротерозойских бассейнах; будет проведено сопоставление условий осадкообразования до и после эпохи массового накопления ОВ, что позволит судить о степени ее влияния на состав биосферы; будут установлены масштабы эпигенетического перераспределения (концентрирования и рассеивания) ОВ.

Явление, включающее этап первичного накопления биогенного ОВ в палеопротерозойских осадочных бассейнах Земли и последующие этапы его концентрирования и рассеивания, называют «феноменом «Шуньга», поскольку оно достаточно полно исследовано на примере Онежской структуры. В 2009 г. собраны материалы для сравнительного анализа особенностей накопления и эпигенетического перераспределения ОВ в период 2,1-1,9 млрд. лет в бассейнах: Онежском, Мичигамм и Францевиль. В отчете показано, что в отложениях нижнего протерозоя разных бассейнов сохранились свидетельства огромного накопления биогенного ОВ, прямые и косвенные признаки массовой генерации, миграции, концентрирования и рассеивания углеводородов (УВ).

Бассейн Мичигамм. Породы формации Мичигамм представлены аркозами, граувакками, аргиллитами, пиритсодержащими и углеродсодержащими черными сланцами (содержание углерода от 5 до 25%), ее мощность до 2000 м, возраст 2,0-1,9 млрд. лет [30]. В черных сланцах нередко присутствуют линзы кремнистых и железосодержащих отложений. К западу, примерно, в 500 м от места, где впервые в 1949 г. были открыты проявления «графитового угля», выходят крутозалегающие породы железорудной свиты, которая подстилает черные сланцы и перекрывает залегающие ниже серицитовые филлиты, граувакки и аркозы. Черные сланцы - тонкое переслаивание пелитовых отложений, с различным содержанием углерода и зернистостью, постепенно переходящие в массивные с выраженной слоистостью углеродистые аргиллиты. И сланцы, и аргиллиты на микроуровне обнаруживают брекчированность, угловатые обломки

разделены системой тонких жил кремнистого состава. Некоторые из образцов свидетельствуют о развитии вторичного кливажа, при этом трещины располагаются под углом к слоистости. В сланце встречается пирит в виде кристаллов, а также небольших эллиптических тел, расположенных параллельно слоистости. На поверхностях наслоения углеродистых аргиллитов в большом количестве присутствуют «графитовые образования» - тонкие пленки «графита» различной формы (угловатые, округлые, эллиптические, яйцевидные), разбитые системой микротрещин. С. Тилер предполагал, что графитовые пленки являются остатками водорослей. Черные сланцы смяты в серию антиклинальных и синклинальных складок небольшого размера. На поверхностях напластования нередки зеркала скольжения, ориентированные перпендикулярно осевой линии складок. Характер складчатости указывает на то, что и сланцы, и аргиллиты в процессе складчатости вели себя как пластичные породы. По составу черные сланцы существенно кремнистые, отношение Si/Al около 6. В них также довольно высокое содержание азота, что, по С. Тилеру, свидетельствует в пользу биогенного происхождения углерода. Битумы в черных сланцах - это линзы длиной до 2 м и мощностью до 1 м, согласно залегающие в черных графитосодержащих алевролитах. В зольном остатке антраколита содержание основных оксидов резко отличается от вмещающих сланцев. Контакты сланца и линз «графитового угля» согласные, сланец облекает включения антраколита. В ряде случаев сланец в виде тонких прослоев, расположенных параллельно контакту, присутствует внутри включений. В некоторых проявлениях в подошвенной части линз обнаружены постепенные переходы от сланца к аргиллиту и, затем к антраколиту. Линзовидная форма антраколитовых включений объясняется явлением будинажа когда-то протяженного единого слоя. Материал интенсивно разбит трещинами, заполненными кремнеземом белого или черного цвета в зависимости от содержания углеродистых включений. Фрагменты по форме обычно угловатые от нескольких см до долей мм, их размер в области контактов со сланцем существенно меньше, чем на удалении от него; в наиболее грубых разновидностях брекчий проявляется отчетливое пластинчатое или блоковое строение. Материал, свободный от основных минеральных примесей антраколита (от кварца), по структуре напоминает сажу с размером частиц от коллоидных до нескольких мкм. По рентгеноструктурным характеристикам этот материал не является графитом. В отраженном свете проявляются протяженные образования серо-стального цвета, включенные в сажистый черный матрикс. Размеры включений от нескольких сотен микрон до 1 мм. Антраколит содержит много минеральных примесей, его зольность 18,1%, содержание углерода 76,4%, летучих веществ 4,0%, влаги 1,5%. Мичиганские антраколиты можно отнести к субпластовым жилам, сформированным внутри материнских пород, то есть это типичные тектонафтоиды.

Бассейн Францевиль. Серия Францевиль сложена мощной толщей слабо метаморфизованных кластических и вулканогенно-осадочных пород нижнего протерозоя. Серия подразделена на 4 свиты [25, 12, 4]. Нижняя свита (FA) представлена грубыми полевошпатовыми песчаниками и конгломератами (дельтовые и речные отложения). Песчаники нередко имеют красный цвет за счет гематита, который в виде тонких пленок покрывает зерна и пропитывает иллитовый цемент. В красноцветной части разреза присутствует ангидрит и гипс, а не окисленные интервалы содержат пирит и битумы. В кровле свиты локализована урановая минерализация. Свита FB мощностью 600-1000 м на 80% объема сложена пелитовыми кремнистыми иногда карбонатными морскими отложениями, содержащими от 2 до 20% углерода. Подсвита FB1 сложена черными сланцами и турбидитовыми отложениями с характерными для мутьевых потоков полигенными брекчиями. Подсвита FB2 сложена песчаниками и черными сланцами, в подчиненном количестве карбонатными породами. В кровле свиты есть горизонты марганцевых руд. При формировании свиты район испытал активизацию тектонической деятельности, субмеридиональные разломы сформировали грабен длиной 60 и шириной 30 км. Субширотные разломы близки к вертикальным, смещение по ним от 200 до 1000 м.

По этой причине мощность свиты в разных частях бассейна Францевиль сильно меняется: от 400 м на его периферии до 1000 м – в центре. В бассейне также закартирована пликвативная складчатость. В породах свиты установлены следы fossilized микробных сообществ в виде кремнистых строматолитов и обильные микробные формы. Органическое вещество в породах серии Францевиль встречается во всех свитах. Наиболее высокие концентрации в свите FB и FD. Огромные масштабы накопления OB сапропелевого типа указывают на высокую биопродуктивность морского бассейна (в породах свиты FB обнаружены реликты цианофицей и бактерий) и на существующий ранее высокий нефтематеринский потенциал пород свиты FB, FC, FD.

В раннем диагенезе и в катагенезе OB сланцев (кероген) послужил источником для генерации большого количества УВ, следы этого процесса сохранились в виде твердых битумов, встречающихся как в самой нефтепроизводящей свите (FB), так и в подстилающих песчаниках свиты FA. В грубообломочных прослоях хорошо распознаются два вида включений OB: автохтонное и аллохтонное, то есть кероген и битумы, образованные при первичной миграции нефти и не покинувшие материнскую породу. Площадь бассейна Францевиль составляет около 35 000 км². По оценкам Д. Моссмана и др. [23], из пород свиты FB образовалось около 84·10⁹ баррелей нефти, что сопоставимо с современными сверх гигантскими нефтеносными бассейнами мира. Совпадение во времени, около 1,98 млрд. лет назад, активного движения водных урансодержащих растворов с главной фазой миграции УВ привело к формированию локальных урановых залежей в провинции Окло в структурных нефтяных коллекторах свиты FA. Некоторые из этих ловушек стали местом, где создавались благоприятные условия для работы природных ядерных реакторов. Битумы выполняли значительную роль в концентрировании урановых минералов и способствовали началу развития ядерных реакций, поддержанию его функционирования за счет замедления вторичных нейтронов и удержания их в зоне реакции, а также сохранили признаки работы реактора.

Свита FC мощностью до 150 м сложена массивными доломитами и кремнистыми породами, служащими хорошим репером при корреляции разрезов разных частей бассейна. Свита FD представлена черными сланцами с туфами ингимбритов, преобладающими в кровле. Свита FE –переслаивание песчаников и сланцев. Общая мощность последних трех свит достигает 1000 м. Серия Францевиль залегает на архейском основании. Магматические породы представлены субвулканическим щелочным комплексом, секущим породы свиты FA, возраст 2,143 млрд. лет, и дайками долеритов с возрастом 970 млн. лет.

Твердые битумы вне материнских пород присутствуют в черных сланцах, в песчаниках и доломитах свиты FB (битум в поровом пространстве и в трещинах) и в кварцито-песчаниках свиты FA. Битумы свиты FB по содержанию малых элементов резко отличаются как от вмещающих черных сланцев, так и от битумов урановых месторождений. Битумы свиты FA в зависимости от уровня минерализации образуют целый ряд разновидностей, отличающихся физическими свойствами и составом. Не минерализованные битумы локализованы в закрытом поровом пространстве песчаников или в виде включений в кварце и являются аналогом битумов проницаемых пород свиты FB. Минерализованные битумы связаны с открытой пористостью, преимущественно вторичной, они имеют низкую отражательную способность, изотропны, обычно более окислены, имеют низкую степень конденсации. Предполагается, что нормальный процесс их углефикации был нарушен после урановой минерализации.

Онежский бассейн. Основы геологии Онежской структуры, характер распределения OB в отложениях нижнего протерозоя, признаки генерации, миграции УВ, характерные примеры коллекторов, особенности разрушения залежей нефти достаточно подробно были представлены в отчетах по программе № 18 Президиума РАН. В рамках программы № 15 в 2009 г. проведены полевые работы на территории синклинали, выполнены микрозондовые и изотопные исследования, нацеленные на уточнение

особенностей формирования пород с аномально высоким содержанием органического вещества. Исследования по программе ведутся с учетом материалов, получаемых при изучении керна скважин, пройденных в 2007 г. по международному проекту «Архейско-палеопротерозойский переход: возникновение современной земной системы» (ICDP), а также при интерпретации каротажных данных по параметрической скважине (3265 м), пробуренной ФГУП НПЦ «Недра» в 2008-2009 гг. в северо-западной части Онежской структуры. В августе 2009 г. была организована и проведена полевая экскурсия по Заонежскому полуострову для специалистов по геологии докембрия Сев. Америки и Карелии - Р. В. Оджикангаса, профессора университета Миннесоты, и доктора геол.-минер. наук К. И. Хейсканена (Финляндия), в процессе которой обсуждались проблемы сравнительной геологии Канадского и Балтийского щитов.

В заключительном отчете по проекту будут проанализированы общие и особенные черты накопления и перераспределения органического вещества в трех палеобассейнах. В данном отчете исполнители проекта считали наиболее важным показать, что, несмотря на высокий уровень углефикации ОВ, сохраняются его генетические признаки, есть способы доказательства генетической связи керогена и миграционного ОВ.

Анализ изотопного состава углерода керогенов и антраксолитов палеопротерозойских бассейнов. Изотопный состав высоко углефицированных керогенов и битумов в ряде случаев может быть единственным признаком, указывающим на их генетическую связь. При изучении изотопного состава обычно обсуждают две главные проблемы: в какой мере наблюдаемые значения $\delta^{13}\text{C}$ антраксолитов отражают первичный изотопный состав керогена материнских пород и углеводородов (битумов), и какие процессы обусловили фракционирование изотопного состава углерода битумов при их углефикации?

Наблюдается широкий разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ керогенов и антраксолитов палеопротерозоя (табл. 1). $\delta^{13}\text{C}$ битумов всегда более легкий по сравнению с углеродом вмещающих или подстилающих отложений и рассматриваемых в качестве материнских. При этом абсолютные значения $\Delta\delta$ не превышают 3-4‰, т. е. среди основных причин больших вариаций $\delta^{13}\text{C}$ антраксолитов, в первую очередь можно указывать разный тип керогенов и разные условия накопления первичного органического вещества.

Известно, что тип ОВ, возможные изменения во времени биологического цикла, условия его накопления и преобразования в диагенезе, катагенезе и при метаморфизме, естественно, оказывали влияние на геохимические особенности самого вещества, пород и продуктов его природного пиролиза. Степень же отличий изотопного состава битумоидов, по данным Э. М. Галимова [1], зависит от их исходного состава, условий переноса и от дальности миграции.

В ряде регионов отмечается существенная разница $\delta^{13}\text{C}$ нефтей, образованных из керогенов морских и не морских осадков. Так, третичные нефти штата Утах (США), рассматриваемые как производные ОВ морских отложений, имеют диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ от -23 до -27‰, а нефти этого же возраста в том же штате, но источником для которых является ОВ озерных осадочных пород, уже от -30 до -32‰. В работе [6] на примере сырой нефти и битумов Китая, Аргентины, США установлена эмпирическую зависимость между $\Delta\delta = \delta^{13}\text{C}_n - \delta^{13}\text{C}_a$ для насыщенных (н) и ароматических (а) соединений нефтей и условиями накопления ОВ (морские и озерные). Для озерных отложения $\Delta\delta$ всегда больше. Так изотопный состав насыщенных соединений битумов формации Грин Ривер колеблется от -33,50‰ до -35,10‰, ароматических от -30,30‰ до -31,40‰, а максимальное значение $\Delta\delta = 4,60\%$.

Различия в изотопном составе битумов близкого возраста и единого бассейна осадконакопления определяются уровнем его солености (стратификации), то есть условиями жизни продуцентов органического вещества. Такая зависимость доказана в работе [26] на примере битумов эоценовой формации Грин Ривер (бассейн Уинта, США). Гильсонит и таббит образованы из ОВ отложений, фациально связанных с трансгрессией

древнего озера Уинта (пачка Парашут Крик). Основным продуцентом ОВ были фотосинтезирующие цианобактерии, развивающиеся в верхнем, кислородсодержащем слое озера. Вурцилит образован из ОВ соленосных отложений формации Грин Ривер, которые формировались в период активной регрессии озера Уинта, когда соленость воды была повышенной. В этот период доминировали уже хемоавтотрофные бактерии. $\delta^{13}\text{C}$ экстрактов гильсонита и вурцилита соответственно равны $-31,8\%$ и $27,0\%$, то есть $\Delta\delta$ твердых битумов только за счет изменения условий накопления ОВ может достигать $4,8\%$.

Связь изотопного состава битумов с условиями накопления ОВ материнских пород иллюстрирует также пример, приведенный в работе [16]. Исследован изотопный состав углерода растворимых и нерастворимых фракций альбертита из отложений каменноугольного возраста, район Нью Браунсвик (Канада) и вурцилита третичного возраста, как и в предыдущем примере, из бассейна Уинта (США). Более тяжелый изотопный состав вурцилита хорошо согласуется с изотопным составом ОВ эвапоритовых отложений, накопленного в заключительные стадии развития озера Уинта. А ОВ горючих сланцев формации Альберта, которые рассматриваются в качестве наиболее вероятного источника альбертита и которые формировались при более низкой солености озерной воды, имеет близкие к альбертиту значения $\delta^{13}\text{C}$.

В обзоре [28] приведены обширные сведения о возможных вариациях изотопного состава углерода УВ разного возраста и состава. $\delta^{13}\text{C}$ метана в неизменных осадках – менее -60% , на стадии генерации нефти – около -45% , в заключительную стадию преобразования керогена – около -30% . С увеличением возраста керогенов и нефтей наблюдается общая тенденция понижения их $\delta^{13}\text{C}$, что объясняется изменением интенсивности фотосинтеза, за счет чего в составе атмосферного CO_2 повышается содержание изотопа ^{12}C . Например, у пермской нефти Техаса $\delta^{13}\text{C}$ около -28% , а у нефти ордовика Нью Мексико -33% . $\delta^{13}\text{C}$ метана по сравнению с изотопным составом исходной нефти, примерно, на 16% меньше; максимум значений $\delta^{13}\text{C}$ наблюдается у соединений C_6 (газолиновая фракция), образуемых при температуре около 115°C ; при повышении температуры идет незначительное понижение $\delta^{13}\text{C}$ вплоть до 450°C , а затем снова постепенное повышение. В составе нефти основными типами молекул являются парафины, ароматические соединения, асфальтены и гетеросоединения (содержащие атомы N, O, S), их относительная концентрация в разных нефтях может изменяться в широких пределах. В типичной нефти, содержащей около 70% насыщенных углеводородов, 20% ароматических соединений и около 5% асфальтенов, $\delta^{13}\text{C}$ $-29,0\%$ [28, 1]. Эта величина определяется из $\delta^{13}\text{C}$ нормальных парафинов ($-30,2\%$), изо-парафинов ($28,4\%$), циклопарафинов ($-29,1\%$), ароматических соединений в зависимости от степени конденсирования (от $-27,5$ до $-28,2\%$) и асфальтенов ($-27,0\%$). Следовательно, в ряду: насыщенные УВ, сырая нефть, ароматические УВ, гетеросоединения, асфальтены каждый последующий член имеет более тяжелый изотопный состав углерода. Близость $\delta^{13}\text{C}$ нефти и экстракта керогена, получаемого путем растворения его в органических растворителях, в геохимии рассматривается в качестве надежного признака генетического родства нефти и керогена. В этом правиле могут быть редкие исключения, особенно для нефтей, образованных в нижнем палеозое и докембрии [28]. В процессе миграции исходный фазовый состав нефти может меняться под влиянием температуры, давления, различной способности фракций растворяться в минерализованных растворах, диффузных процессов, которые могут быть на путях ее миграции. Соединения, содержащие азот, серу, кислород являются относительно более полярными, поэтому они в первую очередь адсорбируются на поверхности минералов или растворяются в воде при миграции нефти. Ароматические соединения по сравнению с насыщенными углеводородами также более полярные, поэтому они предпочтительнее удаляются в процессе миграции. Аналогично себя ведут асфальтены, смолы и другие неуглеводородные составляющие. В результате при миграции нефти в ее составе повышается содержание насыщенных УВ и, как

следствие, снижение $\delta^{13}\text{C}$. В зависимости от дистанции миграции это уменьшение достигает 0,4‰. Изотопный состав углерода нефти может измениться под влиянием бактерий. Для своей жизнедеятельности бактерии преимущественно используют алифатические углеводороды, поэтому изотопный состав углерода сдвигается в сторону увеличения ^{13}C .

По величине $\delta^{13}\text{C}$ среди палеозойских битумов Северной Америки и Канады выделяются [8] урансодержащие битумы (до -31,9‰) и озокерит (-31,9‰), остальные битумы находятся в интервале от -28,1‰ до 30,2‰. Битумы, связанные с одним источником первичного вещества, например импсониты месторождения Пейдж (Оклахома), попадают в узкий интервал $\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{13}\text{C}$ экстрактов, хорошо коррелирует с содержанием алифатических соединений. При увеличении доли ароматических углеводородов в составе экстрактов, содержание изотопа ^{13}C увеличивается. При росте ароматичности битумов увеличивается также $\Delta\delta$, разность между $\delta^{13}\text{C}$ исходного экстракта и ароматическими углеводородами. Следовательно, закономерности изменения изотопного состава битумов на первых стадиях углефикации аналогичны керогенам, а изотопное фракционирование в исследованном диапазоне битумного ряда (асфальты-импсониты) не превышает 2,5-3‰.

Изотопные данные указывают на то, что черные сланцы серии Францевиль в Габоне (пачка FB) можно считать потенциальным источником битумов. Установлено также [24], что изотопный состав углерода связан со стратиграфическим положением слоев сланцев: в основании формации $\delta^{13}\text{C}$ около -21‰, в верхних горизонтах -37‰ и даже -46‰. Предполагается, что накопление ОВ шло в замкнутом бассейне с прогрессирующим режимом стагнации и возрастающим использованием фитопланктоном биогенного метана. По этой причине и твердые битумы, генетически связанные с «легким» керогеном ($\delta^{13}\text{C}$ -33‰), имеют $\delta^{13}\text{C}$ в диапазоне -38 ÷ -46‰, а битумы, образованные из ОВ нижних горизонтов, от -21 до -29‰. Эти данные подтверждаются и в работе [24]: $^{13}\delta\text{C}$ керогена пелитовых пород свиты FA -28,9‰, черных сланцев основания свиты FB (основного источника битумов) -23,6, битумов подошвы этой же свиты -25,4, а из ее кровли от -38 и до -46‰, не минерализованных (без урана) битумов свиты FA -27,6‰, битумов из гидротермальных жил этой же свиты -35,5‰. По изотопному составу углерода битумов можно определять последовательность их отложения и решать проблему парагенезиса минералов в коллекторах нефти и рудных месторождениях. Не минерализованные битумы отождествляются с первичным миграционным ОВ. $\delta^{13}\text{C}$ битумов вне реакторных зон в среднем -35,5‰. Под воздействием ионизирующего излучения $\delta^{13}\text{C}$ битумов растет.

Анализ изотопных данных по антраксолитам и шунгитоносным породам заонежской свиты Онежской структуры позволяет выявить следующие особенности: антраксолиты и кероген Шуньгского месторождения имеют существенно более легкий изотопный состав углерода, по сравнению другими месторождениями; величина $\Delta\delta$ между антраксолитами и породами, послужившими в качестве вероятного источника миграционного ОВ не превышает 1,2‰, на Шуньгском месторождении $\Delta\delta$ предельно низкое (0,14‰); породы разных месторождений по $\delta^{13}\text{C}$ могут значительно отличаться. Можно предположить, что: а) видовой состав продуцентов ОВ на разных стратиграфических уровнях был разным; б) при формировании материнских пород в биологическом цикле использовался углерод, более древнего ОВ; в) миграционные УВ были преимущественно ненасыщенными, возможно, газообразными; г) фракционирование изотопов в процессе отделения миграционного вещества, возможно, связано с хроматографическим эффектом [29]; д) не исключаются особенности диагенетических и катагенетических изменений исходного ОВ, а также, генезиса сапробитумолитовых пород и их месторождений.

В породах с разным генетическим типом шунгитового вещества изотопный состав углерода различен (табл. 2). Относительно тяжелый изотопный состав углерода

характерен для сапропелитовых пород, в которых шунгитовое вещество можно отнести к истощенному керогену; средний и легкий изотопный состав углерода имеет смешанный тип исходного ОВ.

Таблица 2.

Порода, месторождение	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Сапропелитовые породы , Максовское	-25,92 (4)
Сапробитумолитовые породы: Максовит, 6 горизонт Максовит, 7-9 горизонты, Максовское Шунгит, Шуньгское	От -26,61 (7) до -26,19 (8) От -37,16 (1) до -39,50 (1) -37,37 (4)
Битумолитовые породы с сажистым шунгитовым веществом, Декнаволок	-43,3 (2)

Примечание: в скобках – количество измерений.

Следует учитывать, что месторождения имеют близкий возраст (одна свита), близкий состав минеральной основы шунгитоносных пород, ОВ которых могло быть материнским.

М. Д. Леван [18] для выяснения причин вариаций изотопного состава нефтей и битумов провел лабораторный эксперимент по водному пиролизу девонских сланцев Вудфорда (Оклахома) при их ступенчатом нагревании в атмосфере гелия до 374°C. Необходимость подобного эксперимента была обоснована тем, что в природных условиях практически невозможно отобрать пробы нефти из одного пласта, но из точек с разным уровнем термального преобразования керогена. Предполагалось, что обработка керогена при более высоких температурах, чем это наблюдается в природных условиях при генерации нефти, компенсирует фактор геологического времени. Сланцы Вудфорда – это кварцевые тонкозернистые аргиллиты, содержащие кроме кварца иллит, небольшое количество пирита и каолинита; концентрация $C_{\text{орг}}$ 12,7%. ОВ находится на стадии, соответствующей началу главной фазы нефтеобразования. В процессе термальной обработки при изменении $(\text{H/C})_{\text{ат}}$ керогена до 0,5 его $\delta^{13}\text{C}$ остается постоянным с точностью $\pm 0,3\%$. Вариации $\delta^{13}\text{C}$ битума находятся в пределах 1,7‰, пиролизата 2,2‰. Максимальные значения $\Delta\delta$ между насыщенными УВ и полярными соединениями отмечаются на заключительной стадии генерации нефти как в битуме, так и в пиролизате (365°C, 808 часов): +3‰ и +2,9‰. Следовательно, можно предполагать, что при повышении доли полярных соединений либо в битуме, находящемся совместно с остаточным керогеном в материнской породе, либо в миграционном веществе, соотношение изотопов углерода может существенно сдвигаться в сторону ^{12}C .

В шунгитоносных породах седьмого и девятого горизонтов заонежской свиты, а также в шунгитах Шуньгского месторождения (табл. 2) отмечается очень легкий изотопный состав углерода, указывающее на то, что изменение условий накопления ОВ произошло после отложения осадков шестого горизонта. Порода с сажистым шунгитовым веществом находится на контакте с природным коксом, в ней имеются пустоты с размером 0,1–1 см, заполненные рыхлым, пачкающим руки шунгитовым веществом. Сажистый материал, скорее всего, был образован из газообразных углеводородов. Резкий контраст значений $\delta^{13}\text{C}$ между максовитами Максовского и Зажогинского месторождений и шунгитами Шуньгского месторождения (и соответственно контраст между антраксолитами), казалось бы, можно объяснить эффектом стратификации водного бассейна, как это показано на примере формации Грин Ривер. Однако в данном случае $\Delta\delta$ максовитов и шунгитов (и антраксолитов) слишком велико. По данным работы [27], для протерозоя типичным является изотопный состав углерода керогена $-26\pm 7\%$, а по [29], в раннем и среднем протерозое в течение временного интервала до 200 млн. лет изменения $\delta^{13}\text{C}$ редко превышают 5‰, любые большие вариации обусловлены термальными эффектами. Однако разница в возрасте шуньгского и максовского керогенов, естественно,

намного меньше, а степень углефикации вещества, примерно, одинаковая. То есть наблюдаемое различие невозможно объяснить термальным эффектом, первичным составом биоты, исходным для антраксолитов составом УВ (у пиронафтоидов Максовского месторождения по сравнению с тектонафтоидами Шуньгского месторождения в первичном составе должны были преобладать легкокипящие УВ).

Практически одинаковый изотопный состав шунгитов и антраксолитов Шуньгского месторождения можно объяснить тем, что первичное ОВ шунгитов преимущественно состояло из полимеризованных УВ, экстрадированных из складок нагнетания под влиянием аномально высокого пластового давления. Минеральное вещество шунгитов – частично это диагенетические органо-минеральные соединения, а некоторая его часть – это ассимилированное вещество вмещающих пород. Антраксолиты этого месторождения (тектонафтоиды) появляются в результате природного разделения углеводородов и минерального вещества. Возможны и другие варианты объяснения наблюдаемых эффектов¹, которые в настоящее время требуют дальнейшей теоретической проработки.

Вариации изотопного состава углерода, обусловленные воздействием разных температур, можно оценить на примере Альп: ОВ неметаморфизованных осадочных пород имеет $\delta^{13}\text{C}$ -25‰, а ставролитовых сланцев -11‰ [14], т. е. $\Delta\delta$ составляет 14‰. В работе [2] приведены значения $\delta^{13}\text{C}$ для битумов Славянского ртутного рудопроявления: при температуре около 120°C отлагался элатерит, $\delta^{13}\text{C}$ 24,4‰; 140-150°C – асфальт, асфальтит, $\delta^{13}\text{C}$ 23,4‰; 180-190°C – керит, частично антраксолит, $\delta^{13}\text{C}$ -18,8‰, 350-450°C – высшие антраксолиты, графит. Жидкие УВ, также встречаемые в этом районе, имеют $\delta^{13}\text{C}$ от -23 до -33‰ в зависимости от состава (среднее -28,0‰). Следовательно, при изменении температуры от 60 до 190°C значение $\Delta\delta$ достигает 9,2‰. В целом, на стадии диагенеза и катагенеза изменения изотопного состава углерода ОВ незначительны (2-3‰) и лишь в метагенезе и при метаморфизме эти изменения прогрессируют и могут достигать 10‰. При высоких температурах появляется дополнительный фактор, обусловленный возможным обменом оксидом углерода между ОВ и карбонатами (при температуре около 300°C, его равновесная стадия – при 650°C). В результате остаточный кероген или измененный битум обогащается изотопом ^{13}C , а карбонаты обогащаются изотопом ^{12}C . Таким образом, если обычные значения $\delta^{13}\text{C}$ ОВ осадочного происхождения находятся в интервале -28±2‰, то остаточный кероген в регионах с высоким уровнем метаморфизма может иметь значения от -25 до -10‰ [29].

Для антраксолитов докембрия не всегда можно достоверно установить первичный источник вещества, поскольку кероген за длительную историю мог подвергнуться бактериальной деградации, то есть экстрагируемое вещество не будет являться производным от вещества, возникшего при первичном фотосинтезе. У хорошо сохранившихся керогенов с возрастом 2,5-2,0 млрд. лет изотопный состав углерода находится в интервале от -30‰ до -40‰ [29]. Однако первичный изотопный состав углерода должен быть ниже, поскольку ОВ термально преобразовано. Учет термального фактора фракционирования [9] для керогена этого возраста дает значения $\delta^{13}\text{C}$ от -39‰ до -52‰. В основе таких расчетов лежит эмпирически установленная корреляционная связь отношений Н/С и $\delta^{13}\text{C}$. Для протерозойских керогенов с возрастом 2,1-1,0 млрд. лет снижение (Н/С)_{ат.} от 1 до 0,1 приводит к увеличению $\delta^{13}\text{C}$, примерно, на 3‰. Это значение получено путем обобщения статистических данных и в конкретном случае может отличаться, например, из-за разных скоростей нагревания исходного вещества при региональном и контактовом метаморфизме. Для битумов подобная зависимость не установлена, однако можно с высокой достоверностью использовать закономерности, полученные для керогенов.

¹ Работа М. Левана позволяет выдвинуть гипотетическое положение о том, что при формировании месторождений максолитов и шунгитов в верхних частях складок нагнетания концентрируются органо-минеральные соединения, в составе которых доля полярных соединений была больше по сравнению с исходным веществом.

Распределение $\delta^{13}\text{C}$ антраксолитов Онежской структуры бимодальное. В первую область (-26-30‰) попадают антраксолиты Максовского и Зажогинского месторождений, во вторую (-34-41‰) – все остальные проявления, включая Шунгское и Нигозерское месторождения. Если принять для антраксолитов Максовского и Зажогинского месторождений значение $\delta^{13}\text{C}$, равное -27‰, $\text{H/C}=0,05$, то исходное для них вещество должно было иметь $\delta^{13}\text{C}=-46\text{‰}$ [29], а для шунгского – более 50‰. При подобных расчетах необходимо принимать во внимание и возможные изотопные изменения первичного керогена за счет ферментации ОВ, которая, правда, требует создания определенных окислительно-восстановительных условий, например стратификации водной колонны в морском бассейне. Данные изучения форм сульфидов и изотопного состава серы [21] указывают на то, что вклад ферментативных процессов не существенный. Таким образом, основным процессом фракционирования изотопного состава керогена Онежского палеобассейна и битумов является их термальное преобразование.

Образцы антраксолита кондопожской свиты, чей генезис ранее рассмотрен как переотложенный, по $\delta^{13}\text{C}$ попадают в очень узкий интервал (от -35,4 до -36,0‰ [22]) и находятся на границе значимо отличающихся распределений, относящихся к антраксолитам других участков с относительно тяжелым и легким изотопным составом. По сути, это означает, что коллекторы углеводородов верхних частей заонежской свиты с высокой вероятностью являются источником вещества для кондопожских антраксолитов. Отметим, что среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ шунгитового вещества пород верхней части разреза заонежской свиты составляет -33,4‰, а для нигозеритов месторождения Нигозеро -33,1‰. Такая близость изотопного состава углерода может служить дополнительным признаком переотложенного генезиса шунгитового вещества пород месторождения. Очевидно, что источником терригенного шунгитоносного материала в первую очередь были верхние горизонты заонежской свиты.

Длительное влияние на биосферу больших объемов продуктов преобразования керогена заонежской свиты, отражается в легком изотопном составе углерода карбонатных пород калевия ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ до -17,6‰). Как уже ранее отмечалось, минимум значений $\delta^{13}\text{C}$ совпадает с максимальными концентрациями антраксолитовых включений в отложениях кондопожской свиты. Отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, достигающие до -11,8‰, становятся устойчивыми уже к верхней части заонежской свиты, что объясняется существованием мощного источника органического углерода, имеющего низкие значения $\delta^{13}\text{C}$. Последствие заонежского резервуара проявляется в составе и суйсарских, и кондопожских карбонатных пород. Нормальный изотопный состав карбонатных пород ($\delta^{13}\text{C}\approx 0$) становится лишь к верхам вашозерской свиты. Поскольку ни суйсарские, ни кондопожские отложения не имеют значимых количеств сингенетичного ОВ, то аномалии можно объяснить лишь длительным влиянием эпохи его массового накопления в заонежское время. В процессе катагенеза и метаморфизма оно длительное время продуцировало жидкие и газообразные УВ и CO_2 , которые частично и были ассимилированы карбонатными породами. Аналогичная закономерность известна для отложений нижнего протерозоя КМА.

Итак, для палеопротерозоя удается установить генетическую связь битумов с потенциальными материнскими породами. Величина $\delta^{13}\text{C}$ антраксолитов определяется типом продуцентов, условиями накопления керогена, зависит от соотношения основных фракций УВ в исходных для битумов нефтях и нафтоидах, а также термальными условиями их преобразования, то есть степенью углефикации.

Собранные сведения о распространенности и формах проявления антраксолитов разного возраста, включая высшие антраксолиты протерозоя, о химическом, минеральном, изотопном составе углерода керогенов и битумов и характере его изменения во времени, о признаках, позволяющих идентифицировать антраксолиты нафтидного и нафтоидного ряда, и тем самым судить о масштабах и условиях образования

углеводородов в палеопротерозое, будут оформлены в виде монографической работы. В ней будут также изложены существующие представления о молекулярной и надмолекулярной структуре твердых битумов, о динамике ее изменения в процессе углефикации, обсуждены закономерности изменения физических свойств антраксолитов в зависимости от состава и структуры, то есть от условий и глубины углефикации.

По Программе РАН № 15 опубликованы 4 статьи в отечественных и зарубежных изданиях, 10 материалов научных конференций. Участники проекта выступили с 10 докладами на международных и российских конференциях.

Литература

1. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. 1973. М. 384 с.
2. Шумлянский В. А. и др. // Геохимия. 1984. Вып. 10. С. 1530-1532.
3. Barghoorn E. S. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. V. 41. P. 425-430.
4. Bonhomme M. G., et al // Precambrian research. 1982. V. 18. No 1-2. P. 87-102.
5. Buseck P. R. et al. // Canadian Mineralogist. 1997. V. 35. Part 6. P. 1363-1378.
6. Collister J. W. et al // Org. Geochem. 1996. V. 24. No. 8/9. P. 913-920.
7. Cortial F. et al // Org. geochem. 1990. V. 15. P. 73-85.
8. Curiel J. A. // Adv. Org. Geochem. 1986. V. 10. P. 559-580.
9. Des Marais D. J. // Mineralogical soc. of Amer. Sp. iss. 2001. v. 43. P. 555-574.
10. Douthitt C. B. // Econ. Geol. V. 77. P. 1247-1249.
11. Eichmann R. et al // Geochim. Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. P. 585-595.
12. Gauthier-Lafaye F. et al // Economic Geology. 1989. V. 84. No. 8. P. 2286-2295.
13. Hayes J. M. et al // Schopf J. W. (ed). Earths earliest biosphere: its origin and evolution. 1983. P. 93-134.
14. Hoefs J. // Geochim. Cosm. Acta. 1976. V. 40. P. 945-951.
15. Hoering T. C. // Abelson P. H. (ed.). Researches in isotope. 1967. V. 2. P. 87-111.
16. Khavari-Khorosani G. et al // Energy Sources. 1993. V. 15. P. 181-204.
17. Kump L. R. et al // Chem. Geol. 1999. V. 161. P. 181-198.
18. Lewan M. D. // Geochem. Cosm. Acta. 1983. V. 47. P. 1471-1479.
19. Mancuso I. I. et al // Precambrian Res. 1989. № 44. P. 137-146.
20. McKirdy D. M. et al // Early organic evolution. Berlin. 1992. P. 176-192.
21. Melezhik V. A. et al // Earth Science Reviews. 1999. V. 47. P. 1-40.
22. Melezhik V. A. et al // Terra Nova. 2009. V. 21. P. 119-126.
23. Mossman D. J. et al // Precambrian research. 2005 V. 137. P. 253-272.
24. Mossman D. J. et al // Precambrian research. 2001 V. 106. P. 135-148.
25. Mossman D. J. et al // Terra Nova. 1996. No. 8. P. 114-128.
26. Ruble T. E. et al // Org. Geochem. 1994. V. 21. P. 661-671.
27. Schidlowski M. et al // Early organic evolution: implications for mineral and energy resources. Schidlowski M. et al. (eds.). 1992. P. 147-173.
28. Stahl W. J. // Chem. Geol. 1977. V. 20. P. 121-149.
29. Strauss H. et al // Early organic evolution: implications for mineral and energy resources. Schidlowski M. et al. (eds.). 1992. P. 176-210.
30. Tyler S. A. et al // Geol. Soc. Am. Bull., 1957. V. 68. P. 1293-1304.
31. Weber F. et al // Terra Cognita. 1983. V. 3. P. 22.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ЭТАПОВ РАЗВИТИЯ ДРЕВНИХ МИКРООРГАНИЗМОВ И СРЕДЫ ИХ ОБИТАНИЯ В ПОЗДНЕМ ПРОТЕРОЗОЕ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Научный руководитель: д.г.-м.н. В.Н. Подковыров

Исполнители: Т.Н. Герман, Е.Ю. Голубкова, Ю.В. Плоткина, М.Д. Толкачев

Институт геологии и геохронологии докембрия СПбНЦ РАН

Аннотация

Изучены микрофоссилии позднего рифея (лахандинская серия Учуро-Майского региона) и нижнего венда (непский горизонт, Предпатомский район) Сибирской платформы, несущие ценную биологическую и биостратиграфическую информацию для реконструкции путей эволюционного развития древнего органического мира. Реконструированы, на основании литологических и геохимических данных, обстановки формирования фоссилиеносных (лахандинская серия Учуро-Майского региона; непский горизонт, уринская свита дальнетайгинской серии Уринского антиклинория) и лишенных или обедненных органическими остатками отложений (баракунская, валюхтинская свиты дальнетайгинской серии Жуинско-Патомской зоны).

Получены следующие результаты:

1. Верхнерифейское сообщество лахандинской биоты включало микроорганизмы, сильно дифференцированные по морфологии, природе и образу жизни. Для значительной части микрофоссилий определено положение в системе низших организмов.

2. В результате изучения морфологических особенностей строения верхнерифейских трубчатых фоссилий из группы *Eosolenides* установлено, что эти мягкотелые организмы вели бентосный образ жизни. В ходе углубленного исследования выявлено присутствие у эосоленид одноклеточных эндосимбионтов, которое указывает на признаки особой специализации, возможно, взаимовыгодного существования – симбиоза двух организмов не только разных морфологически, но и метаболически.

3. Полученные новые данные по распространению микрофоссилий из нижневендских отложений непского горизонта Предпатомского района позволили уточнить, существенно расширив, таксономическую характеристику непского горизонта, а также впервые для Сибирской платформы выявить последовательную смену комплексов по разрезу. Проведенные исследования указывают на высокий биостратиграфический потенциал вендских микрофоссилий, что позволяет привлекать их для решения стратиграфических задач в регионе.

4. Из отложений непского горизонта описаны новые, не известные ранее в докембрии, эукариотные микроорганизмы, план строения которых сближает их с палеозойскими акритархами, имеющими специфические анастомозирующие выросты.

5. Формирования богатых позднедокембрийских местонахождений микрофоссилий лахандинской и уринской биот отвечает начальным этапам трансгрессии крупных эпиконтинентальных бассейнов в условиях интенсивного поступления глинистого материала и питательных веществ с континентов. Высокое таксономическое разнообразие уринской микробиоты, скорее всего, обусловлено поступлением биофильных элементов (фосфора и др.) в мелководный, богатый кислородом бореальный бассейн (элементы

модели «холодной зари» М.Ф.Федонкина), тогда как отсутствие (или редкие находки) микрофоссилий в одновозрастных отложениях баракунской и валюхтинской свит связаны с накоплением их в более удаленных, глубоководных частях палеобассейна в условиях недостатка питательных веществ и кислорода в среде седиментации (дисокисные и аноксические фации).

В соответствии с программой работ по теме, проведены комплексные палеобиологические, биостратиграфические и геохимические исследования отложений верхнего рифея (лахандинская серия Учуро-Майского региона), нижнего венда (непский горизонт, Предпатомский район) и верхнего рифея или венда (уринская, баракунская, валюхтинская свиты Жуинско-Ленского района) юго-восточной территории Сибирской платформы.

1. Верхний рифей

1.1. В ходе проведенного изучения ископаемых остатков, слагающих биогеоценоз лахандинской микробиоты, уточнено таксономическое разнообразие и выявлена специфика распределения микрофоссилий в породах лахандинской серии (нерюенская и игниканская свиты) верхнего рифея. Нижняя, нерюенская свита подразделена на три подсвиты (снизу вверх) кумахинскую, мильконскую, нельканскую.

Наиболее богатый комплекс ископаемых остатков, как установлено, приурочен к глинистым прослоям кумахинской подсвиты и включает в себя микрофоссилии разной морфологии, различающиеся по своей природе и образу жизни. Планктонная часть микрофоссилий кумахинской подсвиты включает органические остатки из группы *Acritarcha*, которые по морфологическим критериям отнесены к трем подгруппам. В подгруппу *Sphaeromorphitae* включено 18 таксонов, в подгруппу *Netromorphytae* - 4 таксона, в подгруппу *Netromorphytae* – 4 таксона и в подгруппу *Acantomorphytae* – 5 таксонов. Часть ископаемых остатков кумахинской подсвиты находит свое место в системе низших организмов: 10 таксонов отнесены к нитевидным и коккоидным цианобактериям; 5 таксонов к зеленым водорослям (улотриксовым, вошериевым, сифоновым) (Герман, Раевская, 2008), 5 таксонов имеют признаки остатков грибной природы (Герман, Подковыров, 2008; Герман, Подковыров, в печати). Колонии почкующихся дрожжевидных клеток и микрофоссилии с рядом характерных признаков их организации, наблюдаемой у современных нематофаговых грибов, показывает признаки аскомицетов. С зигомицетами сближены органические остатки, морфологические особенности которых отражены в последовательности жизненных циклов, зафиксированных в ископаемом состоянии на органических биопленках. Это копуляция гиф и преобразование их в характерные утолщенные, темноокрашенные ветвящиеся суспензоры с зигоспорами. Прорастание таких зигоспор длинными спорангиеносцами, несущими в вершине зародышевые спорангии, рассматривается как очень важные новации в эволюции органической жизни позднего докембрия. Размножение зигомицетов спорами представляло большую вероятность перехода к автономному освоению наземной среды обитания. Бактериоморфные органические остатки (2 таксона) отнесены к актиномицетам. Микрофоссилии разнообразной морфологии, не находящие пока свое место в современной классификации (10 таксонов) выделены в группу проблематичных организмов.

В отложениях мильконской свиты микрофоссилии не обнаружены. Вышележащая нельканская подсвита характеризуется тем же составом цианобактерий, распространение которых отмечено в отложениях кумахинской подсвиты нерюенской свиты. В группе *Acritarcha* выявлено доминированием акантоморфных микрофоссилий. Отмечаемая специфичность комплекса органических остатков нельканской подсвиты, заключается в присутствии эндемичных *Surandinia*, многочисленных зеленых сифоновых водорослей и

большого разнообразия проблематичных микрофоссилий рода *Maiasphaeridium*. Последние выделяются присутствием темного пигмента в клеточной стенке и наличием характерного процесса размножения (неупорядоченное почкование), выразившемся в появлении гетероморфности.

Резкое изменение комплекса микрофоссилий наблюдается в самой верхней части нерюенской свиты, на контакте ее с игниканской свитой. Таксономический состав последней представлен нитевидными цианобактериями и колониями одноклеточных водорослей.

Проведенные литологические и геохимические исследования показали, что накопление фоссилиеносных отложений кумахинской подсвиты происходило на начальной стадии трансгрессии лахандинского бассейна и сопровождалось массовым привнесом тонкодисперсного глинистого материала с платформенных кор выветривания в условиях гумидного климата. Этот глинистый материал, отлагавшийся в мелководных обстановках супралиторали и литорали, являлся как благоприятным субстратом для широкого развития органического мира, так и надежной средой для консервации микрофоссилий (German, Podkovyrov, 2009; Podkovyrov, 2009). Изучение минералогии и геохимии глинистых пород кумахинской подсвиты (электронная микроскопия и микрозондовый анализ минералов) показало, что наиболее таксономически разнообразные комплексы микрофоссилий присутствуют в образцах, сложенных ассоциацией минералов, включающих мелкокристаллический (2-15 мкм) несовершенный каолинит, смешаннослойный смектит-гидрослюда и монтмориллонит. Подобный метастабильный комплекс минералов отражает быстрое накопление и стабилизацию глинистых осадков, существенно не затронутых вторичными процессами. Полученные геохимические параметры ($V/Cr = 0.69-1.28$, $Ni/Co = 1.3-6.7$, $V/(V+Ni) = 0.78-0.90$) свидетельствуют об о преобладании бедных кислородом, дисокисных обстановок в среде седиментации; при этом породы, содержащие наиболее богатые биоты, скорее всего, накапливались в илестых отложениях с переходными от окисных к дисокисным средами.

Уменьшение таксономического разнообразия микроорганизмов в пост-кумахинское время связало с сокращением поступления глинистого материала, переходом к преимущественно карбонатной седиментации и сменой окислительных обстановок ($V/Cr = 1.2-2.1$, $V/(V+Ni) = 0.85-0.97$) в среде седиментации на дисокисные и, реже аноксические (Podkovyrov, 2009).

1.2. Специальное палеобиологическое исследование было связано с изучением морфологически разнообразной популяцией *Eosolenides*, обнаруженной в отложениях нерюенской свиты (табл., фиг. 1-3; German, Podkovirov, 2009). В ходе изучения микрофоссилий было сделано предположение, что эти ископаемые могут быть остатками мягкотелых организмов, имеющих трубчатый план строения. Плоские в ископаемом состоянии (прижизненно цилиндрические фоссилии), с постоянным диаметром по всей длине, они подразделены поперечной мембраной на регулярные серии сегментов. Боковая стенка сегментированных трубок двуслойная, внешняя оболочка – кутикулоподобный слой, отражает эластичность и представлена тончайшей и тесно расположенной стриа́тностью. Присутствие структур, рассматриваемых как базальные прикрепительные диски, указывает на бентосный образ жизни. Морфологическая вариабельность популяции может быть интерпретирована как изменение растущей формы тела организмов, заметно увеличивающихся в длину. Размножение могло быть почкованием. Важнейшей особенностью трубчатых фоссилий является присутствие внутренних мелких сферических одноклеточных, интерпретируемых как возможные водорослевые эндосимбионты (табл., фиг. 2б). Природа трубчатых *Eosolenides* остается загадочной, хотя имеются некоторые предпосылки для сближения их с книдариями. На основании детального изучения морфологии трубчатых *Eosolenides* установлены признаки эволюционного прогресса в этой группе организмов, выраженные в приобретении ими адаптации к бентосному образу жизни, полезной для жизни в данной экологической нише.

Как особую ступень эволюционного преобразования у эсоленид характеризует форма их совместного существования в виде двух морфологически различающихся организмов. Это явление рассматривается так же как пример приобретения механизмов адаптации, преодоление определенных ограничений, связанных с бентосным образом жизни. Группа *Eosolenides* демонстрирует признаки особой специализации, возможной взаимовыгодной кооперации – симбиоза двух организмов не только разных по морфологии, но вероятно разных по обмену веществ.

2. Нижний венд

2.1. Для уточнения таксономической характеристики, а также стратиграфического и латерального распределения микрофоссилий нижнего венда проведено биостратиграфическое исследование отложений непского горизонта Ньюско-Пелейдуйской структурно-фациальной зоны Предпатомского района. Характеризующиеся наиболее полными и мощными нижневендскими осадочными последовательностями, отложения Предпатомского района являются перспективными для исследования на микрофоссилии и, возможно, могут стать полигоном для разработки биостратиграфической шкалы нижнего венда Сибирской платформы.

В рамках проекта проведено исследование образцов керна (120 образцов), отобранных из 11 скважин Талаканской площади и 2 скв. Чайндинской площади. Детальное микрофитологическое изучение имеющегося фактического материала позволило уточнить, существенно расширив, таксономическую характеристику непского горизонта. В скважинах Талаканской площади выявлено 14 новых, не известных ранее в этом районе видов. Наиболее представительные комплексы микрофоссилий установлены в отложениях паршинской свиты скв. Талаканская-1, Центрально-Талаканская-806, Центрально-Талаканская-823. При этом впервые на территории Сибирской платформы в скв. Центрально-Талаканская-806 зафиксирована последовательная смена комплексов по разрезу. Наиболее древний комплекс с *Leiosphaeridia* sp. установлен в нижней части нижней подсвиты паршинской свиты скв. Центрально-Талаканская – 806. Второй комплекс с *Appendisphaera tenuis* – *Namakinia* sp. выделяется в верхней части нижней подсвиты паршинской свиты скв. Центрально-Талаканская – 806, скв. Центрально-Талаканская – 823 и скв. Талаканская-1. Следующий комплекс с *Vanavarataenia insolita* обнаружен в нижней части верхней подсвиты паршинской свиты скв. Центрально-Талаканская – 806 и скв. Талаканская-803. Последний, четвертый комплекс с *Cavaspina acuminata* установлен в верхней части верхней подсвиты паршинской свиты скв. Центрально-Талаканская – 806.

На территории Сибирской платформы микрофоссилии второго комплекса (*Appendisphaera tenuis* и некоторые другие таксоны) известны из отложений курсовской и паршинской свит непского горизонта нижнего венда Непско-Ботуобинского, Сюгджерского и Анабарского районов (непская биота, Голубкова, Раевская, Кузнецов, в печати). Микрофоссилии третьего комплекса (*Vanavarataenia insolita*) широко распространены в ванаварской свите непского горизонта нижнего венда Катангского района (Пятилетов, 1986 и др.). Акантоморфные акритархи *Cavaspina acuminata* (четвертый комплекс) характерны для отложений торгинской свиты верхнего рифея или венда Березовского района (Колосова, 1990, 1991; торгинская биота, Голубкова, Раевская, Кузнецов, в печати). Все известные ранее находки микрофоссилий из отложений курсовской, паршинской, ванаварской и торгинской свит Сибирской платформы были приурочены к дискретным уровням и разобщены по площади, что существенно затрудняло применения биостратиграфического метода для корреляции и датирования вмещающих отложений. Полученные новые данные по распространению микрофоссилий в отложениях непского горизонта дают возможность более обоснованно привлекать эту группу ископаемых микроорганизмов для решения стратиграфических задач. Находки в

вендских толщах акритарх *Cavaspina acuminata* подтверждают сделанный ранее вывод о вендском возрасте торгинской свиты Березовской впадины (Голубкова, Раевская, Кузнецов, в печати).

Установленная нами в заведомо вендских отложениях определенная закономерность смены комплексов микрофоссилий позволит уточнить пределы распространения ключевых таксонов, а также, возможно, выявить эволюционные рубежи в развитии микромира венда. Проводимые исследования являются перспективными и могут быть в дальнейшем использованы для разработки биостратиграфической основы расчленения нижнего венда Сибирской платформы.

2.2. Проведено геохимическое и палеоэкологическое изучение отложений уринской свиты дальнетайгинской серии Уринской зоны (р. Ура) и баракунской, валюхтинской (стратиграфический аналог уринской свиты) свит дальнетайгинской серии Жуинско-Патомской зоны (р. Мал. Патом, р. Жуя). Литологические, минералогические и геохимические данные для породных ассоциаций уринской свиты свидетельствуют о формировании пород в дельтовых и мелководных (литоральных и сублиторальных, с глубинами до десятков м), холодноводных (бореальных) морских обстановках подвижного шельфа эпиконтинентального бассейна с преобладанием окислительных обстановок в среде седиментации. В образцах алеврито-глинистых пород свиты, содержащих богатую биоту, выявлены повышенные концентрации ряда малых и редких элементов (P, Y, REE). Повышенные концентрации биофильных элементов, скорее всего, связаны с высокой биологической продуктивностью палеобассейна в уринское время, приходящейся, как и для лахандинского бассейна верхнего рифея, на начальный трансгрессивный этап развития бассейна и сопровождавшийся привнесом тонкодисперсного глинистого материала - основного источника питательных веществ как для планктонных, так для беннтосных организмов. Полученные нами результаты близки данным, положенным в основу модели океанических аноксических событий (ОАС) фанерозоя (Mort et al., 2007 и др.), когда на начальных стадиях развития бассейна преобладают окислительные обстановки, при которых органическое вещество в процессе окисления теряет фосфор. Высвобожденный при окислении органического вещества фосфор связывается в минеральной форме – апатите, что и наблюдается в образцах, отобранных из отложений уринской свиты (до 0.5-0.7% P₂O₅).

Слабо охарактеризованные органическими остатками отложения баракунской и валюхтинской свит отличаются повышенным содержанием углеродистого вещества. Геохимические критерии (V/Cr = 1.9 – 3.7) и Ni/Co (3.2-7.5) свидетельствуют о преобладании дисокисных и аноксических обстановок, что согласуется с присутствием в породах рассеянной сульфидной минерализации. Можно предположить, что отсутствие в темноцветных углеродистых аргиллитах баракунской и валюхтинской свит представительных комплексов микрофоссилий связано как с недостатком питательных веществ для развития микробиот (пик поступления которых приходился на уринские фации Уринского антиклинория), так и с неподходящими для развития биот и захоронения микрофоссилий, более удаленными от суши, бедными кислородом дисокисными и аноксическими обстановками умеренно глубоководного шельфа.

2.3. Проведенное исследование ключевых таксонов нижневендских биот непского горизонта внутренних районов Сибирской платформы, обнаружило присутствие оболочек с многократно ветвящимися тонкими выростами (возможно, анастомозирующими), образующими нерегулярную сетку или срастающимися в причудливую спутанную кайму (табл., фиг. 4-6). Формы аналогичного строения распространены в отложениях эдиакария Австралии (Grey, 2005; Willman, Moczydlowska, 2008) и нижнего венда Восточной Сибири (Moczydlowska et al., 1993), где они под разными видовыми названиями отнесены к роду *Appendisphaera*. Детальное изучение новых экземпляров, проведенное с привлечением электронного сканирующего микроскопа (табл., фиг. 5-6), выявило особый тип орнаментации, не соответствующий диагнозу рода *Appendisphaera*. Обнаруженные

эукариотные организмы отнесены нами к новому роду, однако, в настоящем отчете мы используем видовое название *tabifica* (по правилу приоритета), взяв род *Appendisphaera* в кавычки, так как вопрос таксономии этих микрофоссилий находится в стадии переописания. Необходимо отметить, что микрофоссилии подобного плана строения ранее в докембрии известны не были, а первые акритархи с анастомозирующими выростами появляются только с ордовика.

Результаты работ докладывались на Международном саммите по древнейшим микроскопическим фоссилиям, проводившимся в августе 2008 г., в г. Лос-Анжелеса (CSEOL), пленарном заседании сессии ВПО в Санкт-Петербурге (март 2009 г), и на конференции «200 лет российской палеонтологии» в г. Москва (октябрь 2009 г). Опубликовано 4 статьи, 2 публикации находятся в печати.

Список литературы

Опубликованные в 2009 году:

Раевская Е.Г., Голубкова Е.Ю. Биостратиграфический метод в определении возраста и корреляции докембрийских образований: практика применения и возрастающее значение // Палеонтология и совершенствование стратиграфической основы геологического картирования. Материалы LV сессии Палеонтологического общества. СПб.: ВСЕГЕИ, 2009. С. 124-127.

German T. N. and Podkovyrov V. N. New insight into the Late Riphean Eosolenides // Precambrian Research. 2009. V.173. P. 154-162.

Podkovyrov V.N. Mesoproterozoic Lakhanda Lagerstätte, Siberia: paleoecology and taphonomy of the microbiota // Precambrian Research. 2009. V.173. P. 146-153.

Podkovyrov V.N., Maslov A.V., Grazhdankin D.V. Ediacarian mudstones from the northwestern margin of the East European platform // Глины, глинистые минералы и слоистые материалы – СМЛМ2009. М.: Издатель И.В. Балабанов, 2009. С. 133.

Сданные в печать:

Герман Т. Н., Подковыров В. Н. Находки рифейских гетеротрофов // Палеонтологический журнал. 2010. № 3 (в печати).

Голубкова Е.Ю., Раевская Е.Г., Кузнецов А.Б. Нижневендские комплексы микрофоссилий Восточной Сибири в решении стратиграфических проблем региона // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. № 3 (в печати).

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКЕАНСКИХ И АТМОСФЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА КОЛЕБАНИЯ ЗЕМНОЙ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА РАЗЛИЧНЫХ ВРЕМЕННЫХ МАСШТАБАХ МАСШТАБАХ

Научный руководитель: проф. С.К. Гулев

Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН

Выполнены работы, направленные на построение нового поколения глобальных полей характеристик энергообмена океана и атмосферы, которые достоверно гарантируют замыкание основных энергетических балансов поверхности океана. Такая климатология нового поколения необходима для оценки роли океана в колебаниях климата, исследования долгопериодных изменений океанского теплового баланса и механизмов формирования меридионального переноса тепла в океане, а также успешного выполнения экспериментов с моделями общей циркуляции океана. Основной целью работы являлось создание новой глобальной климатологии характеристик взаимодействия океана и атмосферы гарантирующей замыкание глобальных и реалистичное воспроизведение региональных балансов энергии тепла и массы на поверхности океана

- *Создание, разработка и тестирование принципиально новых методов построения глобальных климатологий характеристик взаимодействия океана и атмосферы на основе наиболее обоснованных физических параметризаций и новых статистических подходов к пространственно-временному осреднению;*
- *Построение глобальной климатологии характеристик взаимодействия океан-атмосфера за период с 1853 по 2003 годы;*
- *Получение достоверных климатических оценок региональных балансов тепла и массы на поверхности океана и характеристик их долгопериодной изменчивости на масштабах от нескольких лет до нескольких десятилетий.*

Для решения поставленных задач нами использовались различные данные о метеорологических полях на поверхности океана. В первую очередь, это новая версия архива попутных метеорологических наблюдений в Мировом океане ICOADS (International Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set) (Worley et al. 2005), включающая все наблюдения за 150-летний период, начиная с 1853 года а также подробные сведения о точностных характеристиках этих наблюдений. Кроме того, нами использовались реанализы Национального Центра Прогнозов Окружающей Среды и Национального Центра Атмосферных Исследований США (NCER/NCAR), а также Европейского Центра Среднесрочных Прогнозов (ECMWF). Дополнительно нами использовались результаты сезонных прогнозов и оперативных анализов ECMWF с высоким разрешением за период 1982-2004 годов. Все данные реанализов имели пространственное разрешение от $1.875^{\circ} \times 1.92^{\circ}$ (NCER/NCAR) до $1.125^{\circ} \times 1.125^{\circ}$ (ECMWF) и временное разрешение от 3 до 6 часов. Кроме того нами использовались высокоточные данные метеорологических наблюдений на буях и исследовательских судах в Северной Атлантике и Северной части Атлантического океана за период с 1972 года по настоящее время. Использование различных типов данных диктовалось задачами проекта, направленными на получение количественных взаимопроверяемых оценок теплового баланса океана в широком диапазоне масштабов.

В течение 2009 года поставленные в данной области задачи проекта были полностью выполнены. На основе созданной методологии построения климатических оценок потоков тепла на поверхности океана нами были построены поля потоков явного и скрытого тепла, основанные на новой методологии за период с 1948 по 2007 гг. Кроме того нами были рассчитаны глобальные поля параметров двойного экспоненциального распределения для потоков явного и скрытого тепла. В области оценивания интенсивности радиационных потоков на границе океан-атмосфера были выполнены расчеты коротковолновой радиации на основе новой параметризации, включающей информацию не только о количестве, но и о формах облаков. Полученные оценки основных компонентов потоков тепла позволили получить оценки теплового баланса на поверхности Мирового океана и вычислить региональные балансы тепла и пресной воды, а также оценить их межгодовую изменчивость. На основе полученных оценок были получены величины невязок отдельных компонентов тепловых потоков и теплового баланса, которые были сопоставлены с существующими невязками. Применение новой методологии позволило существенно, в 3-12 раз уменьшить существующие невязки и впервые получить замыкание теплового баланса в средних и субполярных широтах Северной Атлантики. Для этого были построены и проанализированы двумерные функции плотности вероятности турбулентных потоков тепла в координатах «приводный градиент температуры (влажности) - скорость приводного ветра» и проведено интегрирование величин потоков в этой плоскости.

Для акватории Северной части Атлантического океана были проанализированы данные метеорологических наблюдений за период 1953-2004 гг. Это позволило построить методологию долговременной реконструкции потоков тепла и влаги на поверхности океана. Методология в частности включает новый подход к восстановлению полей относительной влажности и расчет потоков на основе существенно меняющегося во времени количества метеорологических наблюдений. На основании применения новой методологии была впервые выполнена реконструкция турбулентных потоков явного и скрытого тепла на акватории Северной Атлантики за более чем столетний период и исследована долговременная изменчивость процессов теплообмена и ее связь с характеристиками атмосферной циркуляции в Атлантико-Европейском секторе. Полученные результаты позволили впервые установить нестационарность связи Северо-Атлантического колебания с характеристиками теплообмена на акватории Северной Атлантики и выявить периоды, когда теплообмен Северной Атлантики и атмосферы в значительной степени определялся механизмом. Связанным с Северо-Атлантическим колебанием (первая треть 20-го столетия и период с 1960 по 2004 гг.). Полученные в течение второго года выполнения проекта результаты позволили полностью решить запланированные задачи и создать существенный задел для третьего года, в течение которого планируется построение долговременной климатологии всех характеристик потоков энергии на границе океан-атмосфера с высоким разрешением.

На основе применения двойного экспоненциального распределения величин тепловых потоков нами были построены глобальные поля турбулентных потоков явного и скрытого тепла для акватории Мирового океана за период 1948-2004 гг. Оценки были выполнены на основе срочных величин потоков, рассчитанных из метеорологических параметров с 6-часовым разрешением реанализов NCEP/NCAR и ECMWF с применением параметризаций, разработанных в течение первого года выполнения проекта. Данные поля впервые позволяют уверенно гарантировать замыкание основных балансов энергии для всей акватории Мирового океана. В отличие от традиционно используемой методики прямого осреднения оценивание месячных и сезонных средних выполнялось посредством интегрирования двойного экспоненциального распределения тепловых потоков с использованием основных параметров распределения – параметра локализации и параметра масштаба. Были также отдельно построены климатологии этих определяющих параметров двойного экспоненциального распределения. Они приведены на рис. 1 для

зимнего сезона для потоков явного и скрытого тепла. Интересно отметить, что полученные оценки параметров двойного экспоненциального распределения величин потоков имеют пространственную структуру, достаточно отличную от распределения самих потоков. В частности для параметра локализации (α) потока явного тепла максимальные величины более 4-5 отмечаются в тропических и экваториальных областях океанов, уменьшаясь в средних широтах до величин 1.5-2.5. Минимальные значения обнаруживаются в Южном океане, где параметр локализации уменьшается до значений меньше 1. Сезонные изменения параметра локализации (α) могут составлять от 15 до 20% с максимальными амплитудами годового хода в тропиках и субтропиках. Параметр масштаба (рис. 1b) обнаруживает значительно больший относительный диапазон изменений, меняясь от самых сильных отрицательных значений в экваториальной области (менее 300 Вт/м^2) до слабо отрицательных значений порядка -10 Вт/м^2 в средних и субполярных широтах.

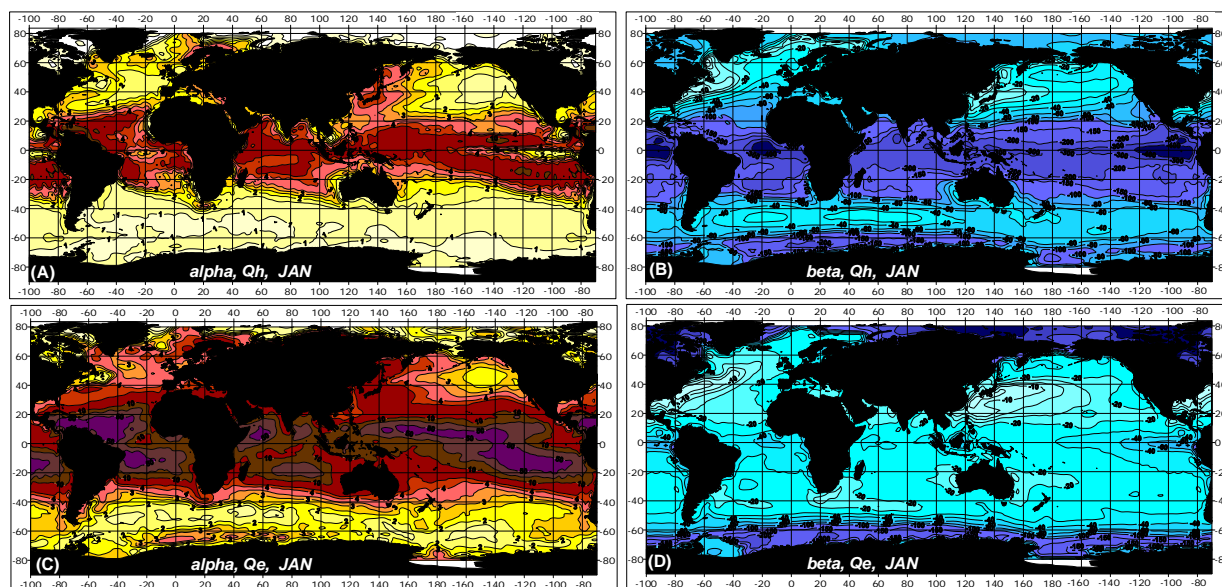


Рис. 1. Климатические оценки параметров локализации (A, C) и масштаба (B, D) двойного экспоненциального распределения потоков явного (A, B) и скрытого (C, D) тепла для зимнего сезона на акватории Мирового океана.

Для потока скрытого тепла (рис. 1b,d) величины параметра локализации возрастают по сравнению с потоком явного тепла до 10-20 в тропических и экваториальных областях и до 3-4 в средних и субполярных широтах. При этом величины параметра масштаба (β) достаточно сильно уменьшаются до -40 - 50 Вт/м^2 в тропических и экваториальных широтах, сохраняя свои значения в средних и субполярных районах. Основным выводом из рассмотрения пространственных распределений параметров вероятностного распределения потоков явного и скрытого тепла является достаточно сильная пространственная изменчивость, которая дала возможность большей вариативности анализа климатических величин потоков энергии. Это в частности продемонстрировано на диаграмме на рис. 2. На этой диаграмме нами представлены величины потоков скрытого тепла в $10^3 \cdot \text{Вт/м}^2$ в координатах параметров масштаба (β) и локализации (α). Если рассмотреть различные районы океана, в которых наблюдаются примерно одинаковые величины потоков, то они будут характеризоваться сильно различающимися друг от друга параметрами двойного экспоненциального распределения.

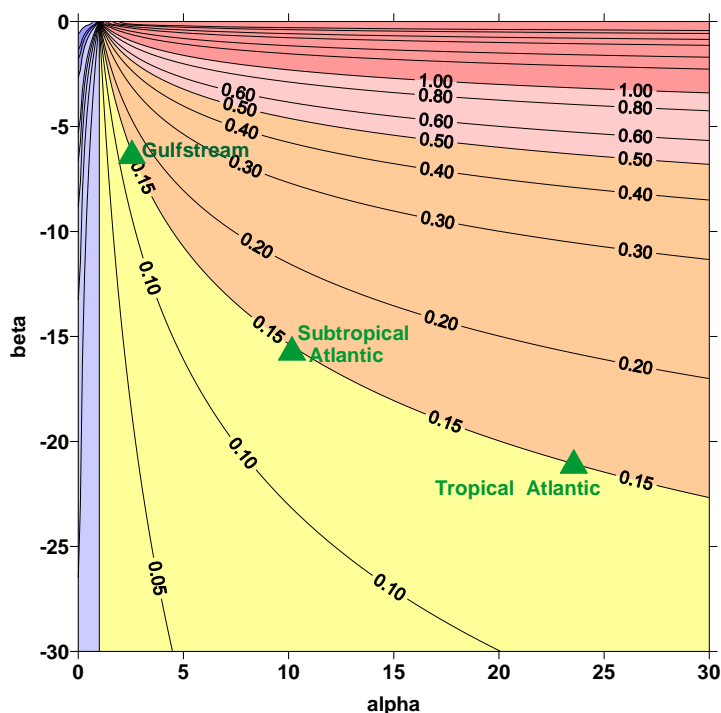


Рис. 2. Диаграмма потоков скрытого тепла в координатах параметров масштаба (beta) и локализации (alpha). Зелеными треугольниками нанесены три района, в которых поток скрытого тепла равен примерно 150 Вт/м^2 .

Таким образом, использование двойного экспоненциального распределения позволяет в различных районах со значительно большей достоверностью, чем прямое осреднение, выполнять оценивание климатических величин потоков. На основе применения полученных в течение первого года выполнения проекта соотношений для двойного экспоненциального распределения нами были получены климатические величины потоков явного и скрытого тепла, основанные на двойной экспоненциальной функции распределения. Интегрирование выполнялось для каждого календарного месяца каждого года с 1948 по 2004 для 2-градусных квадратов.

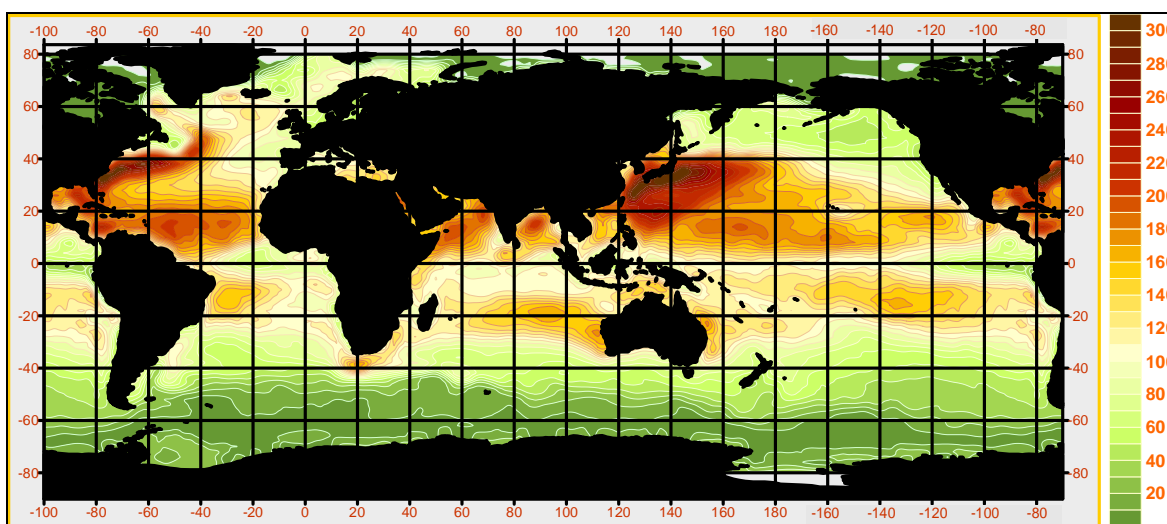


Рис. 3. Величины потоков скрытого тепла в январе (1948-2004), рассчитанные на основе применения двойного экспоненциального распределения по данным величин потоков, рассчитанных по метеорологической информации реанализа NCEP/NCAR только за моменты наблюдений попутных судов из архива ICOADS.

На рис. 3 нами приводятся для примера карта зимних потоков скрытого тепла, построенная на основе применения двойного экспоненциального распределения по данным величин потоков, рассчитанных по метеорологической информации реанализа NCEP/NCAR только за моменты наблюдений попутных судов из архива ICOADS. Она хорошо воспроизводит основные качественные и количественные особенности распределения потоков скрытого тепла, с частности сильно локализованные максимумы потоков, связанные с областями западных пограничных течений Северного полушария, где величины зимних потоков могут достигать 300 Вт/м^2 . Нами было выполнено сопоставление климатических величин тепловых потоков, полученных на основе двойного экспоненциального распределения и традиционным прямым осреднением на основе 6-часовых данных о потоках, рассчитанных по метеорологическим параметрам реанализа NCEP/NCAR за период 1948-2004 гг.

Результаты сопоставления показывают, что климатические величины потоков, основанные на двойном экспоненциальном распределении могут отличаться от полученных прямым осреднением максимум на $\pm 18 \text{ Вт/м}^2$. При этом совершенно не очевидно, что данная величина отражает погрешность. Скорее она отражает улучшение воспроизведения климатологии энергообмена океана и атмосферы за счет учета особенностей статистического распределения потоков, в частности в областях экстремальных потоков, плохо воспроизводимых даже при высоком временном разрешении. Таким образом, нами был впервые получен массив глобальных характеристик потоков явного и скрытого тепла, основанный на вероятностном подходе к построению климатических распределений потоков и создающий основу для исследования изменчивости характеристик обмена энергией океан-атмосфера на различных временных масштабах.

Полученные величины потоков энергии были использованы для оценивания региональных и глобальных тепловых балансов поверхности океана. Новые климатические поля тепловых потоков явного и скрытого тепла, в которых ошибка репрезентативности существенно минимизирована, полученные на основе применения двойного экспоненциального распределения, были проанализированы для 4 районов Северной Атлантики – субполярных широт, охватывающих субполярных круговорот, средних и субтропических широт, а также района Северо-Европейского бассейна. Районы были выбраны таким образом, чтобы их границы совпадали с глубоководными гидрологическими разрезами программ WOCE и CLIVAR, на которых имеются альтернативные оценки потоков тепла, основанные на расчете переносов тепла в океане. Конфигурация районов, адаптированная к сетке 2×2 градуса представлена на рис. 4. Вначале для каждого из районов были выполнены оценки невязок теплового баланса на основе использования данных ICOADS и реанализов в соответствии со схемой «ре-сэмплинга» (re-sampling), разработанной в течение первого года выполнения проекта. Невязки теплового баланса оказались весьма значительны и превышали 1.5×10^{14} ПВт для района 1, что сопоставимо со среднеклиматическими оценками величин меридионального переноса тепла. На следующем этапе нами были рассмотрены двумерные функции распределения величин тепловых потоков в координатах определяющих параметров – скалярной скорости ветра и разности температур воды и воздуха.

На рис. 4 приведена такая двумерная функция распределения для района 1, соответствующего субполярному круговороту для потока явного тепла. Будучи построенной в координатах определяющих параметров, в каждой точке она однозначно определяет величину потоков. Интегрирование потоков в данных координатах по всей области круговорота позволяет оценить интегральный теплообмен с поверхности океана в области. Это интегрирование может быть выполнено с использованием двойного экспоненциального распределения для разности температур вода-воздух и распределения Вейбула для скорости скалярного ветра.

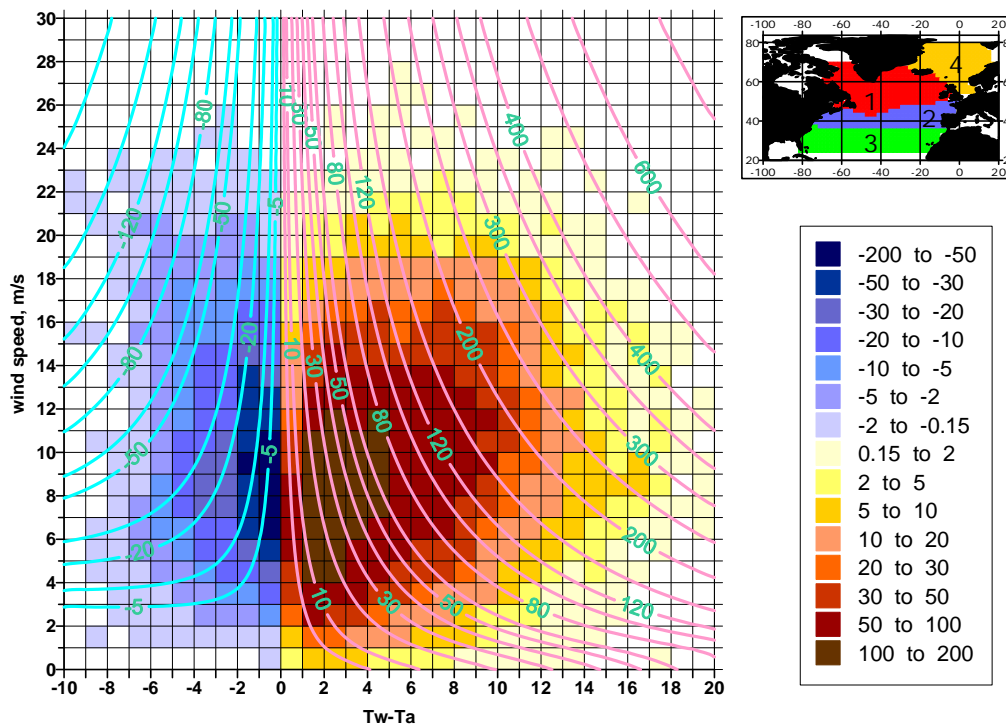


Рис. 4. Двумерная функция распределения для потоков явного тепла в координатах определяющих параметров скорости ветра и разности температур воды и воздуха для субполярного круговорота Северной Атлантики (район 1 на врезке). Синим и красным цветом показаны накопленные в разных классах вероятности величины теплообмена (10^{14} Вт).

Полученные оценки оказались существенно более точными, чем оценки, основанные на интегрировании по пространству. Так, суммарная невязка баланса явного и скрытого тепла в сопоставлении с полным тепловым балансом оказалась примерно 0.14×10^{14} Вт, что почти в 6 раз меньше по сравнению с оценкой, полученной традиционным методом (0.81×10^{14} Вт). Таким образом, применение метода оценки потоков на основе двумерных функций распределения позволило впервые получить согласованные оценки теплового баланса для крупных океанских акваторий и оценить их межгодовую изменчивость. Последняя в пределах субполярного круговорота определяется трендовыми изменениями и межгодовой изменчивостью, причем трендовые изменения составляют от 0.5 до 1.3% в год.

Выполненные оценки создали основу для реконструкции долговременной изменчивости турбулентных потоков тепла за период, начиная с 1853 года (то есть с момента начала инструментальных попутных судовых наблюдений). Для осуществления такой реконструкции нами была выполнена процедура выравнивания количества наблюдений методом Монте-Карло. Для каждого года осуществлялась выборка 25 наблюдений в квадрате, что обеспечило однородность ошибок репрезентативности во времени. В противном случае мы бы столкнулись с существенной временной неоднородностью количества наблюдений за период последнего столетия, что могло бы привести к крайне высоким ошибкам репрезентативности. Следующим важным этапом было восстановление характеристик влажности за период 1980-1920 годов, поскольку даже после выравнивания количества наблюдений, отмечается существенно меньшее количество наблюдений над влажностью по сравнению с другими параметрами приводного слоя. Восстановление характеристик относительной влажности было выполнено на основе применения многокомпонентного регрессионного анализа, что позволило восстанавливать относительную влажность, а по ней вычислять другие характеристики влажности. Точность восстановления оказалась достаточно высокой и составила от 0.2 до 4%, что в пересчете на величины потоков скрытого тепла составляет

± 7 Вт/м². Следующим этапом восстановления потоков была подготовка комплекса параметризаций для коррекции параметров и расчета величин потоков явного и скрытого тепла. Нами был осуществлен пересчет всех значений скоростей ветра из эквивалентной шкалы Бофорта WMO1100 в шкалу Lindau (1995), кроме того из анализа были исключены все анемометрические наблюдения за скоростью приводного ветра. В качестве параметризаций были использованы относительно простые схемы, гарантирующие минимизацию зависящих от времени ошибок репрезентативности.

Полная реконструкция величин потоков явного и скрытого тепла была выполнена для оцененными на основе двойной экспоненциальной функции распределения и на основе прямого осреднения. Обращает на себя внимание четкая закономерность в распределении разностей. В областях с высоким количеством наблюдений вдоль основных траекторий судов обнаруживаются более высокие величины потоков, рассчитанных традиционным методом, тогда как в областях недостаточного количества наблюдений, в частности в Лабрадорском море, величины потоков, восстановленных с помощью двойного экспоненциального распределения, превышают рассчитанные традиционным методом. Таким образом в ходе реконструкции потоков явного и скрытого тепла нами были получены ежемесячные поля характеристик теплообмена на акватории Северной Атлантики за более чем 120-летний период, начиная с 1880 года. Эти ряды представляют основу для дальнейшего анализа долгопериодной (вековой и междекадной) изменчивости характеристик теплообмена на границе океан-атмосфера в Северной Атлантике.

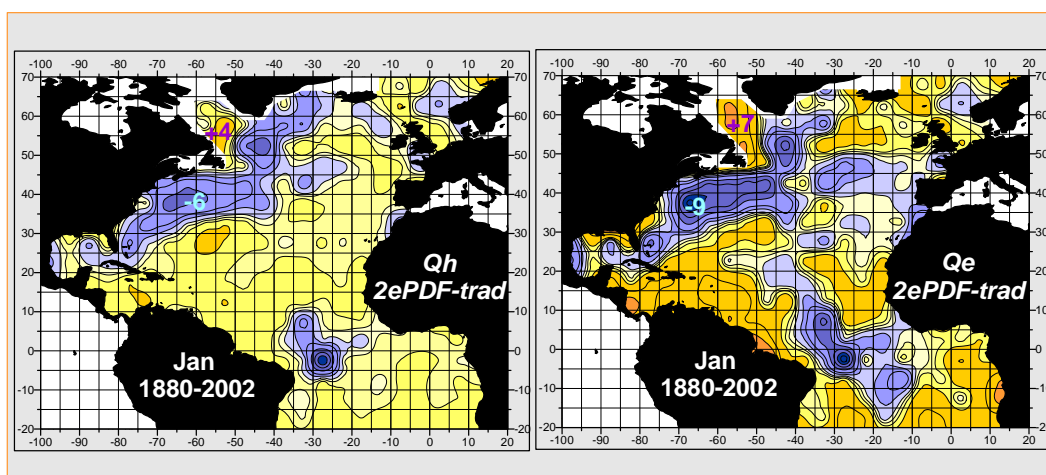


Рис. 5. Разности между январскими величинами потоков явного (слева) и скрытого (справа) тепла, оцененными на основе двойной экспоненциальной функции распределения и на основе прямого осреднения за период 1880-2002 гг.

Такое исследование будет осуществлено в течение третьего этапа выполнения проекта.

Таким образом, впервые климатические характеристики теплообмена на поверхности Мирового океана построены на основании анализа функций распределений вероятности турбулентных потоков явного и скрытого тепла. Такой подход ранее использовался только для анализа климатических величин осадков и, отчасти климатических высот ветровых волн. Важно отметить, что и сама двойная экспоненциальная функция, предложенная в работе для описания распределения, использована впервые и существенно модифицирована, что является новым результатом не только в гидрометеорологии, но и в математической статистике. Полученные новые поля потоков характеризуются значительно меньшими по сравнению с традиционным подходом ошибками репрезентативности и позволяют уверенно гарантировать замыкание теплового баланса всего Мирового океана и его отдельных акваторий.

Полученные климатологии являются существенным прогрессом в сравнении с предыдущими (da Silva et al. 1994, Josey et al. 1999, Lindau 2000). Адаптация новой параметризации коротковолновой радиации к расчету глобальных радиационных потоков на поверхности океана впервые позволила учесть при расчете радиационных характеристик формы облачности, а не только ее балл. Учет форм облаков наравне с их количеством является существенным прогрессом по сравнению с широко используемыми сегодня параметризациями Dobson and Smith (1988), Lind et al. (1984), Reed (1981), Bignami (1995) и позволяет существенно улучшить точность расчета радиационных потоков тепла на поверхности океана.

Принципиально новым является разработанный подход к анализу региональных тепловых балансов, основанный на интегрировании двумерной функции распределения потоков тепла. Такой подход ранее применялся только для оценивания интегральных параметров водных масс. Но в этом случае температура и соленость определяют плотность. Нами впервые использована диаграмма «разность температур – скорость ветра», являющаяся новым пространством координат для анализа тепловых потоков. С одной стороны, такой подход позволил существенно минимизировать ошибки репрезентативности, особенно в случае недостаточности наблюдений попутных судов. С другой, он дает возможность нового подхода к физическому анализу турбулентных потоков тепла и открывает перспективы существенного улучшения точности их расчета в сравнении с существующими технологиями Reynolds and Smith (1994, 1996), Yu et al. (2004, 2006), Kent and Brohan (2005). Предложенная реконструкция потоков в Северной Атлантике также является совершенно новой и впервые дает возможности анализа характеристик взаимодействия океана и атмосферы на междекадных масштабах. Это является существенным прогрессом по сравнению с традиционными климатологиями, ограничивающимися традиционно 1948-1950 годом и с реанализами, имеющими примерно такую же продолжительность. Учитывая важность анализа характеристик взаимодействия океана и атмосферы в условиях меняющегося климата, предложенная реконструкция представляет на сегодня первый и единственный продукт, способный характеризовать интенсивность взаимодействия океана и атмосферы в течение последнего столетия.

Для анализа влияния характеристик взаимодействия океана и атмосферы на динамику океана нами использовалась численная модель «NEMO-ORCA» представляющая семейство циркуляционных моделей, реализующих численный код OPA-9.1 для различных разрешений и районов Мирового океана. Это одна из наиболее развитых и технологичных моделей общей циркуляции, разработанная коллективом авторов под общим руководством Гурвана Мадека (Madec et al. 2005), многие блоки которой разрабатывались также другими учеными (Tregurier et al. 2004, Barnier et al. 2006, 2007). В настоящее время все семейство моделей «NEMO-ORCA» объединено в единый технологический модуль в рамках проекта DRAKKAR. Модель реализует систему примитивных уравнений гидротермомеханики в картезианских координатах с полным описанием всех процессов и с реализацией метода дробных шагов и явным описанием адвекции момента импульса. Вертикальное разрешение варьируется от 31 до 67 уровней по вертикали, горизонтальное – от $2^\circ \times 2^\circ$ до $1/12^\circ \times 1/12^\circ$. Всего в зависимости от горизонтального разрешения имеется 5 версий модели (2° , 0.5° , 0.25° , $1/6^\circ$, $1/12^\circ$).

Семейство моделей NEMO-ORCA было использовано нами для выполнения численных экспериментов по воспроизведению циркуляции Атлантического океана за период последних десятилетий с 1950 по 2006 гг. Как говорилось выше, принципиальным в нашем проекте является задание граничных условий на поверхности. Существует два основных типа формулирования этих условий – прямое использование потоков с последующей релаксацией к температуре и солености поверхности воды (Barnier et al. 1995, Barnier 1998, Gulev et al. 2003, 2007) и использование интегральных параметризаций для расчета потоков на каждом шаге по данным о температуре воды и атмосферных

параметрах (Large and Yeager 2004, 2006, Voening et al. 2007). В первом случае динамическое согласование достигается следующим образом. При традиционно неверном во всех моделях адвективном масштабе (более медленные течения, чем в природе) частица воды (например, в Гольфстриме) дольше, чем в природе, находится под влиянием реалистичного потока тепла. Как результат, поверхностная вода или избыточно охлаждается или нагревается, существенно модифицируя всю циркуляцию. Для того, чтобы избежать этого реализуется алгоритм релаксации к поверхностной температуре и солености, выражаемый, например, для температуры следующим соотношением:

$$Q_{net}(t) = Q_{net}^{\circ}(t) - \frac{\partial Q}{\partial T}(SST(t) - T_s(t)), \quad (1)$$

где $Q'_{net}(t)$ – поток тепла на поверхности океана (например, полученный из нашей климатологии), $\frac{\partial Q}{\partial T}$ – релаксационный член (Barnier et al. 1995, Gulev et al. 2007),

меняющийся от 30 до 55 Вт/м²·К⁻¹, $SST(t)$ и $T_s(t)$ – соответственно поверхностная температура (опять же, например, полученная из нашей климатологии) и модельная температура. Главной проблемой такого подхода является то, что фактически поверхностная температура перестает быть прогностическим параметром и становится частью граничного условия. Альтернативный подход предполагает прямое использование параметризаций турбулентных и радиационных потоков при расчете потоков энергии на каждом шаге модели. Однако, в этом случае все равно не удастся избежать дрейфа модели, поскольку невозможно гарантировать замыкания энергетических балансов рассчитанных потоков. Например, климатология, созданная в соответствии с нашими алгоритмами (Gulev et al. 2007) может гарантировать замыкание балансов, однако те же параметризации, примененные к модельной температуре воды приведут к существенному дрейфу среднего состояния и все равно потребуют релаксации. Именно поэтому мы в рамках проводимых экспериментов использовали гибридный подход к заданию граничных условий. Это предполагало сначала проведение экспериментов на установление для определения констант релаксации, а затем осуществить некоторую модификацию параметризаций, так, чтобы достигать замыкания баланса по метрикам вычисленных констант релаксации. Для такого подхода становится очевидной ценность созданной ранее (см. Раздел 2) климатологии, позволяющей уверенно гарантировать замыкание основных энергетических балансов на поверхности океана.

На рис. 6 и 7 приведены основные характеристики полей взаимодействия океана и атмосферы, используемые при проведении дальнейших численных экспериментов, и выраженные в терминах потока плотности на поверхности, ибо именно поток плотности связывает характеристики океанской циркуляции и параметры взаимодействия океана и атмосферы.

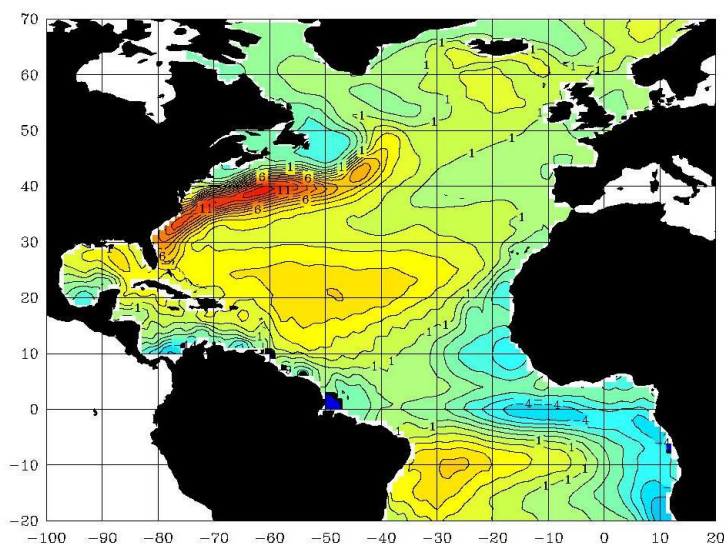


Рис. 6. Величина потока плотности (кг/м^3) на поверхности Северной Атлантики рассчитанная на основе оперативных анализов Европейского Центра Среднесрочных прогнозов.

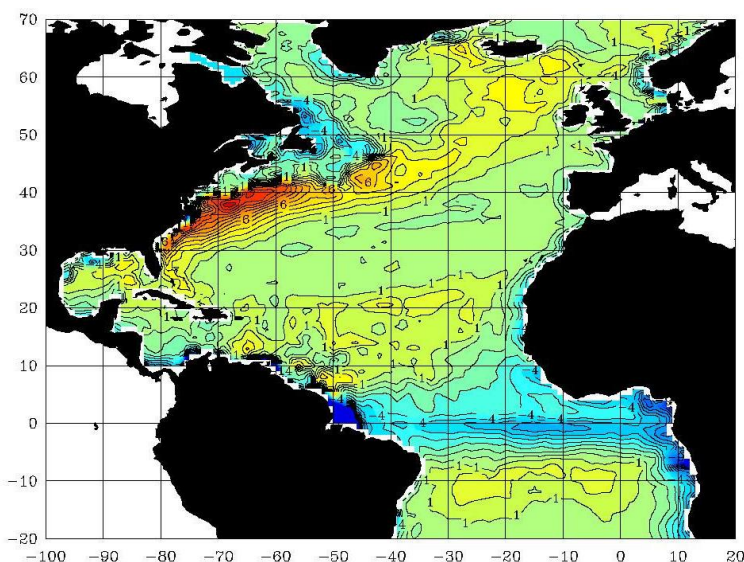


Рис. 7. Величина потока плотности (кг/м^3) на поверхности Северной Атлантики после ассимиляции исходного потока моделью общей циркуляции Атлантического океана.

Рис 7 показывает величины потоков плотности, ассимилированные моделью в соответствии с уравнением (1). Различия между картинками, представленными на рис. 6 и 7 и характеризуют влияние океанской циркуляции на характеристики поверхностных потоков тепла океан-атмосфера. С полученными полями характеристик взаимодействия океана и атмосферы нами были выполнены численные эксперименты в конфигурациях модели в разрешениях $1^\circ \times 1^\circ$ и $1/6^\circ \times 1/6^\circ$. Эти эксперименты должны были показать, насколько принципиальны различия в глобальной циркуляции и ее изменчивости в грубом и промежуточном разрешениях. В дальнейшем для отдельных районов Северной Атлантики (например, море Лабрадор) нами были выполнены эксперименты в вихреразрешающем разрешении $1/12^\circ \times 1/12^\circ$ и $1/15^\circ \times 1/15^\circ$, которые позволят ответить на вопрос: «Как влияют синоптические процессы в океане на климатическую циркуляцию на масштабах десятилетий и столетия?». Это крайне принципиальный вопрос современного понимания динамики океанской циркуляции. Дело в том, что глобальные

циркуляционные модели, как правило, все же упрощенно представляют функционирование океанской термохалинной циркуляции и не только вследствие достаточно грубого разрешения, которое не позволяет адекватно описывать ключевые механизмы.

Недавно Latif et al. (2006) провели исследование по чувствительности модельных оценок интенсивности меридиональной циркуляции в Атлантике к изменению потенциальной плотности в Датском проливе, характеризующим интенсивность водообмена Атлантики и Арктики – один из ключевых процессов формирования термохалинной циркуляции в Атлантике. Результаты были получены для моделей с разрешением 2 градуса, 0.25 градуса и 1/6 градуса. При этом в модели с грубым разрешением $2^{\circ} \times 2^{\circ}$ (характерное разрешение современных климатических моделей) меридиональная циркуляция практически нечувствительна к «переливам» арктических вод в Атлантику, а модели с высоким разрешением демонстрируют высокую чувствительность. Однако самое интересное состоит в том, что наблюдаемые изменения характеристик вод в Датском проливе соответствуют колебаниям интенсивности меридиональной циркуляции в пределах ± 1 Св, что в 4-8 раз меньше наблюдаемых изменений ее интенсивности. Этот пример показывает, что только совместное использование высокоразрешающего моделирования и крупномасштабных моделей в относительно грубом разрешении способно адекватно описать механизмы формирования аномалий ТХЦ. Кроме того, этот пример показывает, что чувствительность меридиональной циркуляции к данному ключевому механизму существенно различна на разных временных масштабах и в различных разрешениях.

Таблица 1. Сопоставление операторов горизонтального перемешивания в моделях с пространственным разрешением 1° и $1/6^{\circ}$ ATL6 и ATL1 с первым деформационным радиусом Россби (after Chelton et al., 1998) на тех же широтах.

Широта	ATL6 разрешение $1/6^{\circ}$	ATL1 разрешение 1°	Первый деформационный радиус Россби	Оператор доминирующего горизонтального перемешивания в модели
Экватор	18.5 км	111.0 км	230 км	ATL6: Вихреразрешенный оператор Лапласа ATL1: Изопикнический оператор Лапласа
20° с.ш.	17.3 км	103.8 км	55 км	ATL6: Вихреразрешенный оператор Лапласа ATL1: Изопикнический оператор Лапласа
45° с.ш.	13.0 км	78.0 км	30 км	ATL6: Вихреразрешенный оператор Лапласа ATL1: Изопикнический оператор Лапласа
60° с.ш.	9.3 км	55.5 км	10 км	ATL6: Бигармонический оператор Лапласа ATL1: Изопикнический оператор Лапласа

В Таблице 1 мы приводим характеристики горизонтального перемешивания в сравнении с радиусом деформации Россби на различных широтах. Из этой таблицы следует, что модель в разрешении $1/6^{\circ}$, являясь вихреразрешающей южнее 45° с.ш., в субполярных широтах не является вихреразрешающей и требует параметризации вихревого перемешивания, для чего используется бигармонический оператор. В то же время, модель в грубом разрешении 1° использует на всех широтах изопикнический оператор Лапласа в качестве оператора горизонтального вихревого перемешивания и, таким образом, является более согласованной. Учитывая это, нами были выполнены параллельные расчеты по воспроизведению динамики Мирового океана под воздействием процессов обмена энергией на границе океан-атмосфера на моделях как грубого, так и высокого разрешения. Осуществление этих экспериментов позволило впервые получить результаты, которые смогли ответить на наиболее животрепещущие вопросы современной

динамики климата Мирового океана – о модификации полей характеристик взаимодействия океана и атмосферы под воздействием океанской циркуляции.

Ожидаемые эффекты в первую очередь проявляются в характеристиках устойчивости термохалинной циркуляции и механизмах ее стабилизации. Кроме того, к ним относится роль отдельных синоптических механизмов (интенсивность Гольфстрима и Куроисио, переливы в Датских проливах, бароклинный волновой отклик на конвекцию в субполярных широтах) в формировании резких измерений термохалинной циркуляции. Наконец, важнейшей задачей являлось воспроизведение динамики циркуляции в период в половины 20-го столетия, то есть в период, когда нам практически ничего не известно об изменениях циркуляции и управляющих механизмах. Все результаты наших численных экспериментов были сопоставлены пусть с немногочисленными данными наблюдений основных элементов океанской циркуляции, в первую очередь с наблюдениями последних 30 лет (Koltermann et al. 1999, Falina et al. 2006, Лаппо и др. 2003). Сравнение с этими уникальными данными послужило не только для верификации. На рис. 8 мы приводим основные характеристики поверхностной трансформации водных масс в экспериментах с моделями ATL6 и ATL1 в пространственных разрешениях соответственно 1° и $1/6^\circ$. В среднем за год эксперимент с высокоразрешающей моделью дает несколько более интенсивную поверхностную трансформацию основных модальных вод Северной Атлантики. В то же время, если характеристики поверхностной трансформации рассматриваются только для зимнего сезона (рис 3.4 с,d), отмечается существенный сдвиг основных параметров поверхностной трансформации в сторону больших соленостей. Как результат, характеристики поверхностной трансформации водных масс в области субполярного круговорота Северной Атлантики в высокоразрешающем эксперименте оказались воспроизведены несколько хуже, чем, например, в численных экспериментах с моделью более грубого разрешения. Это показывает, что характеристики бокового перемешивания в высокоразрешающей модели в субполярных широтах не позволяют адекватно воспроизвести потоки плотности на поверхности.

Для анализа механизмов обнаруженных различий при исследовании динамики океанской циркуляции мы особое внимание обращали на проявление процессов поверхностной трансформации и формирования водных масс в характеристиках плотностной циркуляции. Этот тип диагностики был развит в работах Gulev et al. (2003, 2007), Marsh et al. (2005). Такой подход позволяет детально проанализировать роль поверхностных потоков энергии в формировании основных водных масс, то есть «перевести» язык процессов взаимодействия на язык океанской циркуляции. На рис. 9 мы приводим компонент зонально проинтегрированной функции тока в Северной Атлантике, сформированной исключительно потоками плотности на поверхности по результатам экспериментов с моделями пространственного разрешения $1^\circ \times 1^\circ$ и $1/6^\circ \times 1/6^\circ$ (Gulev et al. 2007). Самое интересное, что в модели грубого разрешения $1^\circ \times 1^\circ$ достаточно хорошо воспроизводится конвективное формирование Лабрадорских вод, в то время как в модели с высоким разрешением этого важного природного феномена не воспроизводится. Причиной является то, что даже разрешение $1/6^\circ \times 1/6^\circ$ в высоких широтах не позволяет эффективно сформировать летне-осеннюю рестратификацию верхнего слоя, что приводит к формированию конвекции в целом в субполярном круговороте, а не локализованно в море Лабрадор. При этом, в модели грубого разрешения рестратификация формируется как раз за счет отсутствия вихрей механизмом Лапласовского перемешивания. Этот пример показывает, что даже анализируя только характеристики взаимодействия на поверхности океана, мы многое можем узнать об океанской циркуляции и механизмах ее функционирования.

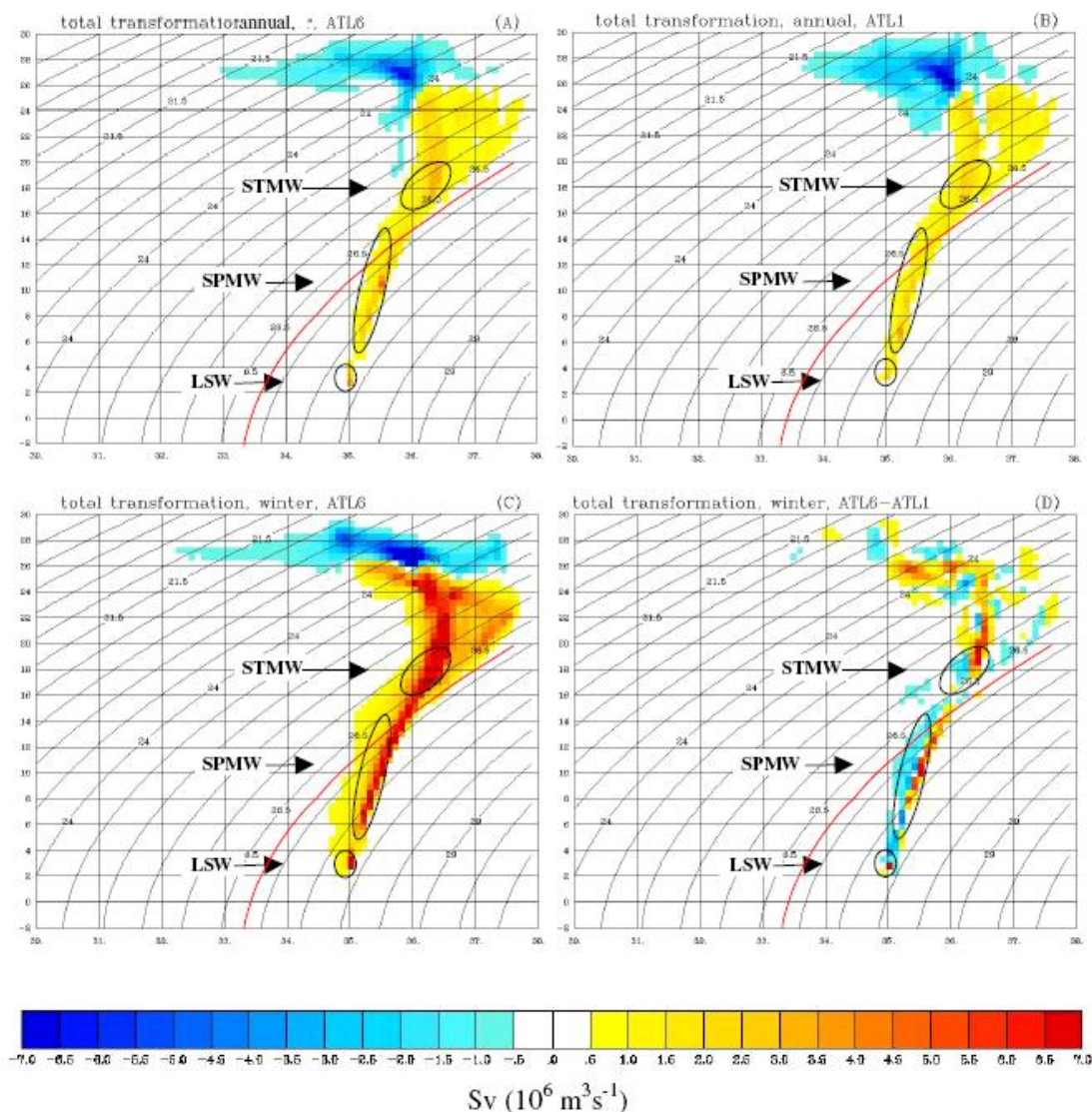


Рис. 8. Характеристики поверхностной трансформации водных масс в Северной части Атлантического океана, представленные на T,S – диаграмме. А – модель с разрешением 1° для годового осреднения, В – модель с разрешением $1/6^\circ$ для годового осреднения, С – модель с разрешением $1/6^\circ$ для зимнего сезона, D – разность между моделями с разрешением $1/6^\circ$ для годового осреднения, С – модель с разрешением $1/6^\circ$ и 1° для зимнего сезона. STMW – модальные воды, SPMW – субполярные модальные воды, LSW – лабдорские воды.

Для получения адекватных оценок конвекции в субполярном круговороте нами была выполнена серия экспериментов с высокоразрешающей региональной моделью с пространственным разрешением $1/15^\circ \times 1/15^\circ$ (Gulev et al. 2007). В этих экспериментах нами была использована параметризация процессов бокового перемешивания Gent and McWilliams (1990) (GM-90), причем коэффициент перемешивания менялся от 0 до $1200 \text{ см}^2/\text{сек}^2$. На рис. 10 приводятся модельные результаты по воспроизведению летне-осенней ре-стратификации в модели с промежуточным разрешением и в полностью вихреразрешающей модели с различными коэффициентами бокового перемешивания. В результате выполнения экспериментов было установлено, что при коэффициенте перемешивания равном примерно $800 \text{ см}^2/\text{сек}^2$ модель в промежуточных разрешениях $1/3^\circ \times 1/3^\circ$ или $1/6^\circ \times 1/6^\circ$ способна адекватно воспроизводить процессы конвекции и генерировать правильное распространение промежуточных вод в Северной Атлантике.

Полученные оценки распространения промежуточных вод были также сопоставлены с модельными расчетами для акватории Северной части Атлантического

океана. В рамках проекта было выполнено несколько модельных экспериментов с высокоразрешающими моделями Северной Атлантики с горизонтальным разрешением от $1/4$ до $1/12$ градуса. Модели с разрешением лучше чем $1/6$ градуса достоверно воспроизводили Гольфстрим. Это является принципиальным с точки зрения адекватного воспроизведения всей циркуляции Северной Атлантики, поскольку именно положение Гольфстрима и его интенсивность управляют процессами обмена свойствами между субполярным и субтропическим круговоротами и, в конечном счете, формируют климатические сигналы в Атлантическом океане. Для более детального воспроизведения конвекции в море Лабрадор мы использовали региональную модель с разрешением $1/12$ градуса. Эта модель будет в следующем году инкорпорирована в модель Мирового океана. Модельные результаты позволили обнаружить удивительно хорошее воспроизведение распространения Лабрадорских вод – ключевого климатического сигнала в Северной Атлантике. Нами были воспроизведены основные пути и времена распространения Лабрадорских вод по данным моделирования за период последних 8 лет. Они удивительно хорошо совпадают с оценками полученными по данным экспедиционных наблюдений в Северной Атлантике. Лабрадорские воды появляются в восточной Атлантике через 5-7 лет и в районе Большой Ньюфаундлендской банки через 3 года. Аналогичная высокоразрешающая модель нами была использована также для точной симуляции выполнения судном меридионального разреза судном, что позволило впервые получить согласованные оценки меридионального переноса тепла по данным судовых наблюдений и модельных измерений. Это дает возможность впервые достоверно сопоставлять модельные и экспериментальные оценки меридионального переноса для всего Мирового океана. Нами было обнаружено, что в начале 1980-х годов модельные оценки существенно различались с экспериментальными, что связано с недостаточно хорошим воспроизведением вихревого переноса в модели. В течение 1990-х годов. Когда наблюдалось существенное ослабление вихревого переноса, модельные и экспериментальные оценки находятся в хорошем согласии. Модельные эксперименты с высокоразрешающей моделью Северной Атлантики CLIPPER позволили достоверно воспроизвести механизм, управляющий перебросами в развитии глубокой конвекции в субполярной Северной Атлантике. Этот механизм связан с влиянием бокового перемешивания на формирование глубокой конвекции. Важно отметить, что высокое разрешение модельных экспериментов было принципиальным для достоверного воспроизведения механизма. Аналогичные эксперименты с моделями более грубого разрешения не позволили получить таких результатов. Это показывает важность концепции построения семейства моделей разного разрешения в рамках проекта.

В целом в результате модельного исследования нами обнаружено, что процессы динамики в средних и субполярных широтах Северной Атлантики тесно связаны с характеристиками взаимодействия океана и атмосферы. Основным механизмом их связи выступают процессы поверхностной трансформации водных масс. Характеристики поверхностной трансформации водных масс существенно различаются в моделях грубого и высокого разрешения. В тропических и средних широтах, где разрешение $1/6^\circ$ позволяет адекватно воспроизводить океанские вихри, модель в высоком разрешении существенно лучше воспроизводит характеристики поверхностной трансформации и потоки плотности. В то же время в области субполярных широт, где даже разрешение $1/6^\circ$ оказывается недостаточным для адекватного воспроизведения вихревой активности, модель в относительно грубом разрешении позволяет более адекватно воспроизводить характеристики поверхностной трансформации и потоков плотности на поверхности океана.

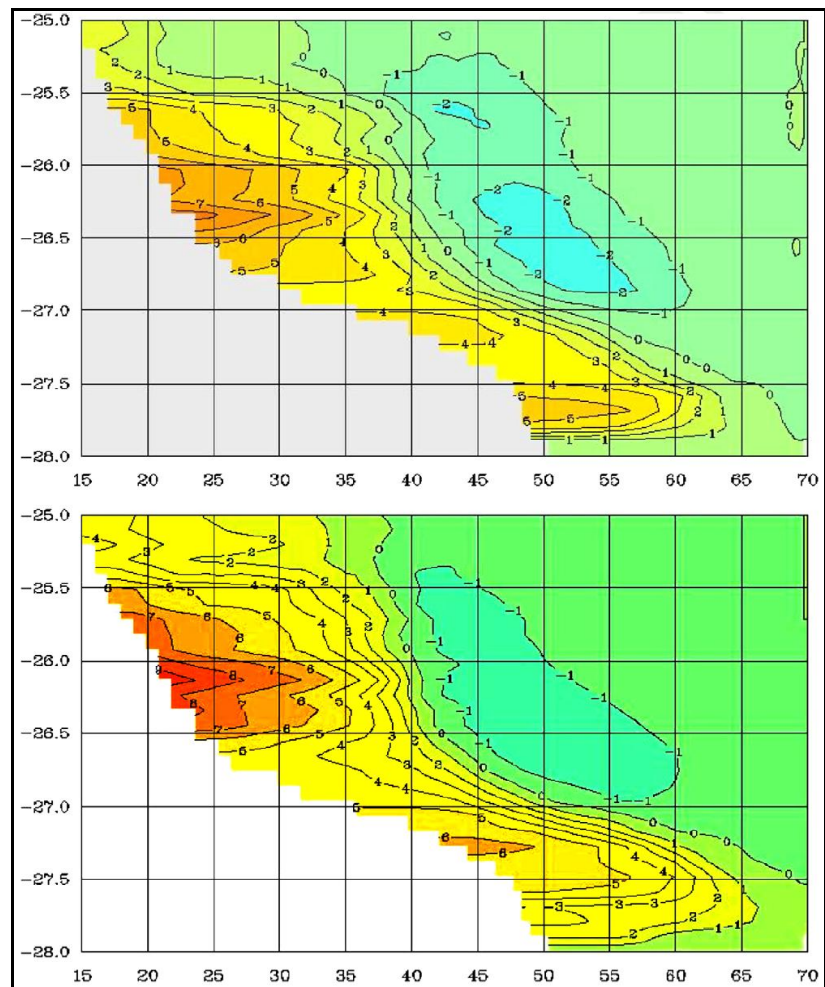


Рис. 9. Компонент зонально проинтегрированной функции тока в Северной Атлантике (Св), сформированной исключительно потоками плотности на поверхности по результатам экспериментов с моделями пространственного разрешения $1^\circ \times 1^\circ$ (верхняя панель) и $1/6^\circ \times 1/6^\circ$ (нижняя панель) (Gulev et al. 2007).

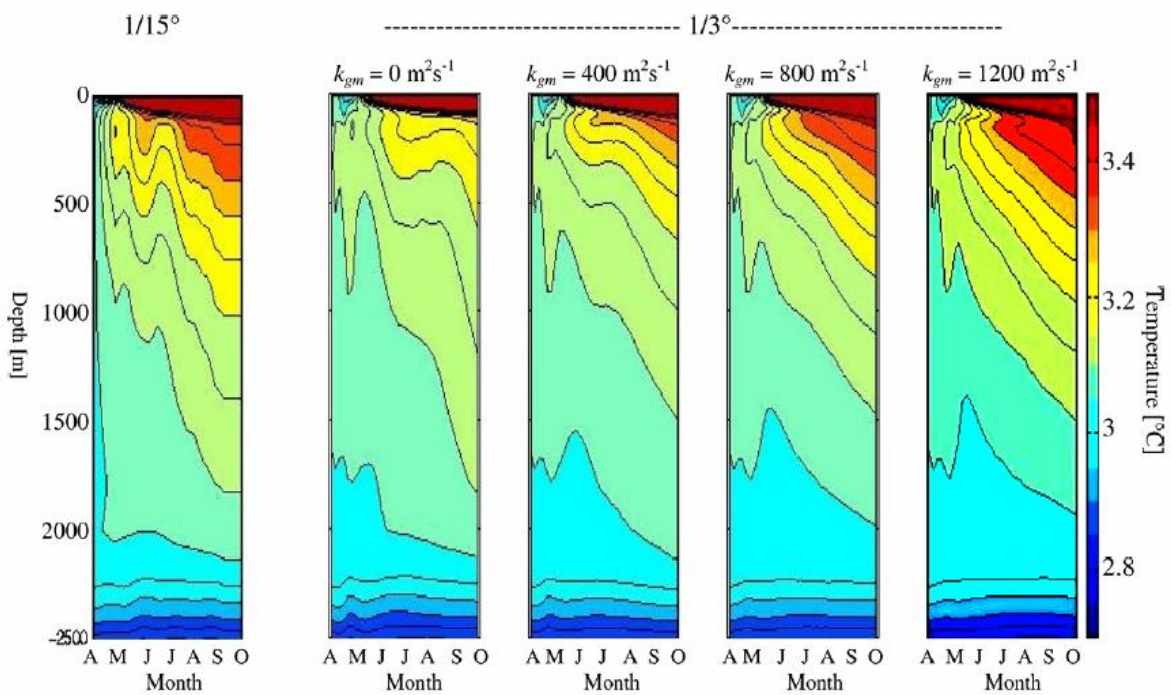


Рис. 10. Временная эволюция профиля потенциальной температуры в Лабрадорском море в моделях с пространственным разрешением $1/15^\circ \times 1/15^\circ$ (правая панель) и $1/3^\circ \times 1/3^\circ$ (левые панели) в период с апреля по октябрь. Эксперименты с моделью разрешения $1/3^\circ \times 1/3^\circ$ были выполнены с различными величинами коэффициентов перемешивания в параметризации процессов бокового перемешивания Gent and McWilliams (1990).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ РИТМОВ ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНОГО РАВНОВЕСИЯ ВОД МИРОВОГО ОКЕАНА В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ ПРОШЛОМ

Научный руководитель: к.г.н. П.Н. Маккавеев

Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН

Введение

В 2009 году работы по программе продолжались в двух направлениях. Во-первых, совершенствования модели карбонатного равновесия вод древнего океана. Методика расчетов, положенная в основу модели (Маккавеев, Сорохтин, 2005, Маккавеев, 2008; Makkaveev, 2007) достаточно гибкая и позволяет дополнять или изменять её в зависимости от набора данных, определяющих граничные условия и исходные параметры. Во-вторых, анализ совместного влияния основных циклов изменения карбонатного равновесия в геологическом прошлом Земли на кислотно-восстановительные условия водной среды.

Основная часть

Во всей истории Земли состояние карбонатного равновесия было подвержено изменениям в виде долговременных трендов, циклических и периодических изменений и случайных вариаций. Изменения эти охватывают временной диапазон от секунд до времени сравнимого с возрастом Земли. Из-за сложной системы обратных связей между гидрофизическими, химическими и биологическими процессами в океане, которые влияют на состояние карбонатного равновесия, процессы различных временных и пространственных масштабов тесно связаны между собой, накладываются друг на друга, одновременно воздействуя на биотическую и химическую составляющие экосистем.

Развитие объектов в природе может в той или иной степени повторяться. Особенности повторения состояния объекта можно условно свести к трем типам: события повторяются периодически; события повторяются циклично, события повторяются ритмично (Возовик, 1970). Слово период употребляется в двух случаях. Первое – это интервал повторяемости явления, в периодических процессах идентичные состояния системы отделяются равным интервалом времени. Или в менее строгой редакции – это такое развитие, при котором сходные события (или состояние системы) отделяются более или менее равными промежутками времени. Второе значение слова «период» означает просто определенный отрезок времени (например, геологические периоды).

Цикличность характеризует совокупность взаимосвязанных процессов или явлений, образующих законченный круг развития. Циклическое развитие это такое изменение состояния системы, при котором она возвращается в идентичное состояние, имевшее место в прошлом через любой интервал времени (например, жизненные циклы).

Ритм характеризует закономерное чередование соизмеримых элементов в системе. Для ритмично протекающего процесса закономерно повторение определенных качественных состояний отдельных элементов системы, причем интервалы повторений могут быть и не равными друг другу.

В соответствии с такой классификацией повторяемости событий, можно выделить в изменчивости карбонатной системы природных вод:

1. Периодические изменения, это суточные и сезонные колебания состояния карбонатного равновесия (и всех других гидрохимических характеристик вод). Существование других периодических изменений в настоящее время не доказано, хотя это не значит, что их нет.

2. Циклические изменения, к которым можно отнести все изменения карбонатного равновесия за длительные периоды времени (от нескольких лет до миллиардов лет). Было показано, что в геологическом прошлом чередовались различные условия карбонатного равновесия в водах Мирового океана, но периодичность этих состояний остаётся дискуссионной.

3. Ритмические изменения, которые характерны для сходных географических объектов, например линз воды, фронтальных зон, переноса вод в соответствии с синоптическими процессами.

Многими исследователями отмечалось, что помимо направленных изменений химического состава океана (также и других процессов проходивших в гидросфере) в геологическом прошлом наблюдались и определенные ритмы, отражение которых находятся и сейчас, например, в изменении соотношения Ca/Mg в осадочных карбонатных породах, интенсивности углеобразования (Марков, 1960; Berner, 2004). Чередование биогенных илов и теригенно-глинистых отложений в колонках осадков материкового склона (Бараш и др., 2005). Эти изменения карбонатного равновесия, которые значительно превосходят то, что мы привыкли понимать под макромасштабом, составляют тот фон, на котором и происходят изменения меньших масштабов. Они захватывают не только всю толщу вод Мирового океана, но и все геосферы, находящиеся в контакте с жидкой водой (в первую очередь атмосферу и осадочные породы).

В результате предыдущих работ по Программе было показано, за последние 400 тыс. лет средняя величина рН поверхностных вод менялась от 8,02 ед. (в тёплые периоды) до 8,23 ед. (в эпохи глобального похолодания). Если принимать во внимание весь диапазон возможных изменений (обеспечивающий достаточную степень насыщенности вод карбонатами кальция и магния) то величина рН в поверхностных водах могла изменяться от 7,95 до 8,32 ед. Изменения величины рСО₂ для поверхностных вод составляли от 274 до 448 млн⁻¹ атм. Содержание растворенного неорганического углерода за этот период могло меняться от 1,75 до 3,40 мг-ат/л, а изменение общего запаса углерода, накопленного в водах Мирового океана, было от 30 до 40 10¹⁸ г С.

Мировой океан в четвертичное время практически полностью имел современные черты. Видовой состав водной биоты и структура трофических связей мало отличались от современной эпохи. Объём вод и средняя глубина испытывали небольшие изменения, главным образом, вызванные связыванием части воды в ледниковых шапках и мерзлотных породах. Однако, эти изменения кажутся незначительными по сравнению с общей массой вод. Изменения накопленного в водах океана углерода были весьма значительными, особенно на фоне относительно небольших вариаций кислотно-восстановительных (величина рН и содержание растворенной двуокиси углерода) характеристик вод.

Значительные изменения содержания растворенного неорганического углерода могут быть объяснены тем, что:

(1) растворение или осаждение карбонатного углерода и переход компонентов карбонатной системы из одной формы в другую это основные механизмы, позволяющие поддерживать равновесие кислотно-восстановительных условий вод. Влияние на величину рН роста СО₂ будет уравниваться ростом общего содержания растворенного неорганического углерода. Это увеличение (главным образом бикарбонат ионов) может идти двумя путями: первый, за счет внутренней перестройки карбонатного равновесия, когда часть растворенной двуокиси углерода будет переходить в ионы

угольной кислоты; второй путь – дополнительное растворение карбонатного материала взвеси или верхнего слоя осадков. При уменьшении содержания растворенной CO_2 для поддержания стабильности кислотно-восстановительных условий будет проходить как переход части бикарбонат ионов, так и «разгрузка» вод от углерода.

Во-вторых, при изменении глобальной температуры происходит изменений плотностной стратификации вод Мирового океана. В теплые эпохи на Земле, когда полностью отсутствовали оледенения, прогрев поверхностного слоя вод приводил к усилению стратификации. В такие периоды затруднялось перемешивание океанических вод, и в глубоководных котловинах океана могла возникать стагнация и даже сероводородное заражение придонных вод (Проблемы зарождения и эволюции..., 2008). В водах ниже основного термоклина проходило накопление основных биогенных элементов и углерода во всех его формах. В холодные эпохи, несомненно, усиливалась вертикальная циркуляция вод, что приводило к некоторому выравниванию химических характеристик вод. Содержание растворенного углерода, особенно в форме растворенной CO_2 в основной толще океана уменьшалось.

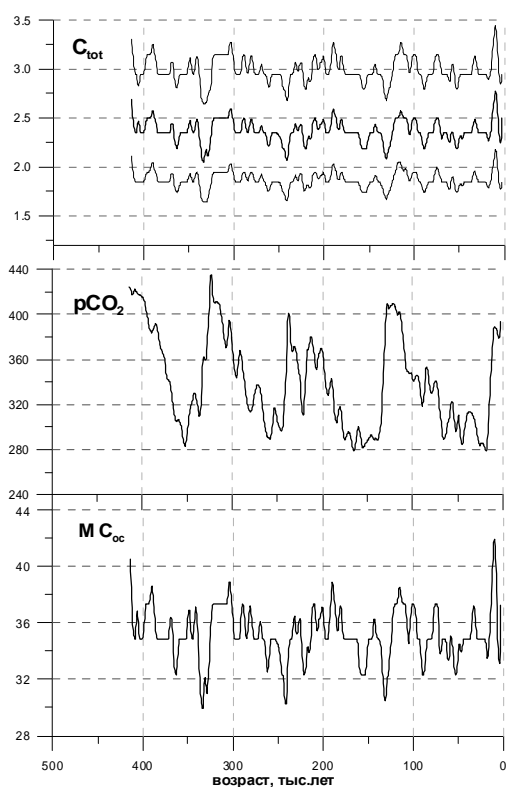


Рис. 1. Динамика карбонатного равновесия в водах океана для эпохи плейстоцена

1 – величина содержания растворенного неорганического углерода (мг-ат/л) в поверхностных водах; 2 - величина $p\text{CO}_2$ (млн^{-1} атм); 3 – общее содержание неорганического углерода в океане 10^{18} г С..

Тонкие линии – пределы возможных величин, толстая линия – среднее значение.

Вместе с изменением общей массы жидких вод в океане (таяние или образование ледников) приводило к тому, что изменения общего содержания растворенного углерода в океане были более контрастными, чем других параметров карбонатного равновесия.

Из рис. 1. видны достаточно четкие изменения параметров карбонатного равновесия в Плейстоцене с периодом 90 – 120 тыс.лет. Эпохи с максимальными величинами рН и минимальными $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое приходятся приблизительно на 25, 140, 260 и 350 тыс.лет назад. Максимумы величины $p\text{CO}_2$ и минимальные значения рН были 5, 130, 240, 330 и 410 тыс.лет назад.

После проведения исследования амплитудно-частотного анализа результатов палеорекострукции кислотно-восстановительных условий (Маккавеев, 2008) проявились еще циклы с периодом около 40 и 20-30 тыс лет (рис.2).

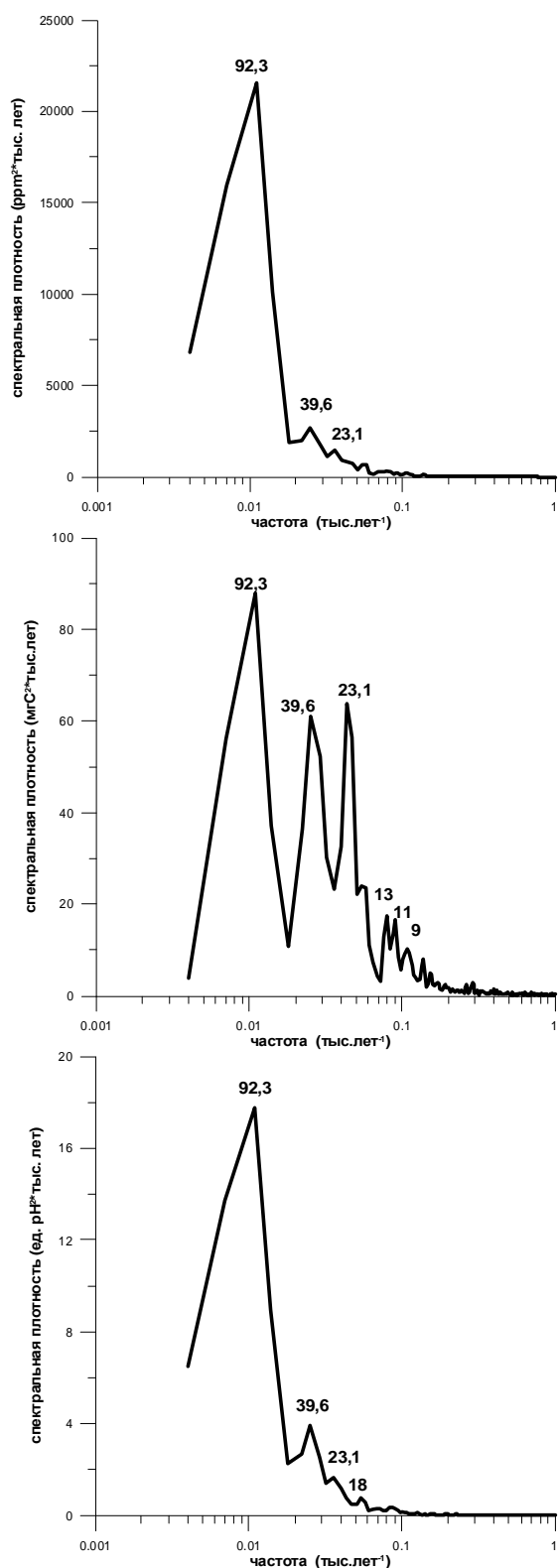


Рис. 2. Амплитудно-частотный спектр изменения величин pCO_2 , C_{tot} и pH в поверхностных водах Мирового океана в четвертичное время.

Циклы 96 и 40 тыс.лет в ряду других были выделены В.А.Большаковым (2003) как результирующие циклы воздействия эксцентриситета орбиты, прецессии и угла наклона земной оси. С учетом точности модельных расчетов с этими циклами можно соотнести выделенные циклы 92 и 39 тыс.лет. Временной ряд, полученный в модели, был вероятно слишком короток (400 тыс.лет) чтобы проявился ещё один из выделяемых В.А.Большаковым 125 тыс.летний цикл, отражающий основной эксцентриситетный период.

Характерно, что уже с середины фанерозоя величина pH поверхно, не столь сильно, как в предыдущие эпохи. В этом проявлялась роль карбонатного равновесия вод, как буферной системы, ответственной за поддержание стабильных кислотно-восстановительных условий вод. Возможно, с этим связано и то, что частотно-амплитудный спектр общего содержания растворенного неорганического углерода в поверхностных водах (рис.2) за время плейстоцена выражен более отчетливо, чем для величин pH и pCO_2 .

Цикл в 92 тыс.лет отчетливо проявляется для всех составляющих карбонатного равновесия. Второй по продолжительности цикл, 40 тыс. лет, проявляется несколько слабее для величин pH и pCO_2 . Остальные циклы проявляются в основном только для общего содержания растворенного неорганического углерода. Только для его амплитудно-частотного спектра выявляются временные интервалы 23, 13, 11 и 9 тыс. лет.

Возможно, что полученные в результате моделирования палеосостава вод величины pH и pCO_2 не в полной мере отражают реальные изменения в водах океана, поскольку они представляют диапазон возможных изменений, допустимых по отношению

к термодинамической теории карбонатного равновесия. Возможно и то, что изменения этих величин компенсировались изменениями общего содержания неорганического углерода. Поскольку растворение или осаждение карбонатного углерода и переход

компонентов карбонатной системы из одной формы в другую это основные механизмы, позволяющие поддерживать равновесие, как было показано выше, изменения содержания растворенного неорганического углерода должно в большей степени реагировать на климатические изменения.

Если исходить из признанной, практически большинством ученых, прямой связи между содержанием двуокси углерода в системе океан – атмосфера и средней глобальной температурой у поверхности Земли, изменения содержания CO_2 и температуры носят лавинообразный характер. Это было сформулировано еще в середине XX века академиком К.К.Марковым (1960). Особенно интенсивно развивается этот процесс при повышении этих величин. Механизм прямых положительных связей в этом случае полагается следующим. Повышение температуры в поверхностных водах океана, которое будет следовать за повышением температуры атмосферы, вызывает выделение CO_2 из вод, связанное с уменьшением растворимости газов. Кроме того потепление вызывает тепловую абразию мерзлотных почв, что в свою очередь приводит к дополнительному, и достаточно мощному потоку углерода в форме CO_2 и метана в атмосферу и воды Мирового океана. Согласно существующим оценкам (Семилетов, 1999) в верхнем 100 м слое мерзлоты содержится около 10^{19} г углерода в захороненном в холодные эпохи органическом веществе. Уже сейчас увеличение сезонно талого слоя приводит к высвобождению такого количества CH_4 и CO_2 , что планетарный максимум содержания этих газов в атмосфере находится не над промышленно развитыми районами Европы и Северной Америки (традиционно считающимися основным источником парниковых газов) а над 70° с.ш. (Семилетов, 2000). Дополнительное поступление в атмосферу термодинамически активных примесей приводит к еще большему увеличению глобальной температуры. Что в свою очередь, приведет к дополнительному высвобождению CH_4 и CO_2 . Некоторыми исследователями высказывается особая озабоченность этим саморазвивающимся процессом. Из этого делают несколько поспешные и панические выводы, стоятся апокалипсические сценарии неудержимого глобального потепления и всемирного потопы и. т.д.

При уменьшении температуры увеличивается растворимость газов, следовательно, океан аккумулирует большее количество двуокси углерода, извлекая её из атмосферы. Увеличение поверхности ледников и уменьшение содержания парниковых газов приводит к тому, что всё большая часть тепловой энергии отражается земной поверхностью. Всё большая часть углерода связывается в мерзлотных породах. Эти процессы приводят к дальнейшему уменьшению температуры. Один из наиболее важных вопросов в исследовании палеоклимата – что приводит к «переключению» этих двух саморазвивающихся процессов. Возможно, это может быть какой либо импакт фактор, как например, предполагается для начала палеоцена (Бараш, 2009). Но во всё время четвертичного периода нет данных о таком событии. Скорее всего, колебания в приходе солнечной радиации в результате изменения параметров земной орбиты могли играть роль триггерных механизмов, в то время как изменение содержания парниковых газов в атмосфере обеспечивало всю временную гамму климатических изменений в плейстоцене (Борзенкова, Трапезников, 2001). Уже на фоне этих изменений проходили изменения ещё более дробных масштабов, вызванных особенностями переноса вещества в системе океан-атмосфера (глобальная циркуляция океана и атмосферы), циклами развития водной биоты и биохимическими процессами синтеза и распада органического вещества, синоптическими процессами и, наконец, процессами химической перестройки карбонатного равновесия. Наименее изученным остаётся диапазон изменений карбонатного равновесия от десятков до нескольких тысяч лет. Как говорилось в Главе 6, этот диапазон изменений слишком мал, чтобы оставить свой след в осадках (по крайней мере при современных методах исследования) и слишком велик, чтобы быть достоверно подтвержденным рядами инструментальных наблюдений. Кроме того, частые смены методов определения компонентов карбонатной системы, применение различных

практических шкал pH значительно затрудняют статистический анализ имеющихся рядов наблюдений. Однако в последнее время эта задача успешно решается, правда, пока для отдельных акваторий, не очень типичных для основной массы вод океана, например (Сапожников, 2002; Bond et al., 1993; Pelejero et al., 2005).

Продолжены работы по совмещению модели кислотно-восстановительных условий древнего океана (Маккавеев, 2008) с моделью биохимической трансформации вод при возникновении анаэробных условий (Якушев, 2002), значительные успехи в этом направлении уже есть. Окончательное решение этой задачи позволит воспроизвести механизм осаждения окисленных форм железа и марганца при возникновении в Океане кислородных условий и рассмотреть особенности биохимических процессов в эпохи с образованием застойных условий в глубинных водах Океана.

ЭВОЛЮЦИЯ МЕТАЛЛОНОСНОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦЕВ В СВЯЗИ С БИОПРОДУКТИВНОСТЬЮ И ИСТОЧНИКАМИ МЕТАЛЛОВ

Научный руководитель: проф. Г.Н. Батурин

Исполнители: Г.Н. Батурин, В.Т. Дубинчук, Е.А. Жегалло, Э.И. Школьник

Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН

Углеродистые сланцы, к которым относят обогащенные органическим веществом осадочные породы, распространены в отложениях всех возрастов, от архея до квартера, и являются показателем повышенной биопродуктивности бассейнов. Характерной особенностью черных сланцев является их неравномерная обогащенность по сравнению с обычными осадочными породами рядом металлов, что может свидетельствовать о меняющихся условиях природной среды в глобальном или в региональном масштабе.

Для рассмотрения этой проблемы проводится исследование распределения более 50 микроэлементов в представительных образцах ископаемых углеродистых сланцев, а также их современных аналогов в океане и в морях России.

Первый этап исследования заключается в выделении типовых химических элементов, накопление которых характерно для всех или для большей части углеродистых сланцев. Второй этап посвящен рассмотрению того, насколько углеродистые осадки современных морей и океанов можно рассматривать как аналоги древних черносланцевых отложений. На третьем этапе будут обсуждаться данные о составе и обстановке формирования месторождений древних углеродистых сланцев. В настоящем сообщении приводятся основные фактические данные по первым двум этапам.

1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При выполнении работы используются литературные и оригинальные материалы о химическом составе крупных залежей углеродистых сланцев в различных районах мира и о составе современных углеродистых осадков морей и океанов.

В связи с тем, что полные химические анализы этих осадков ранее не делались, в ходе проведения настоящего исследования была выполнена новая серия анализов микроэлементов.

Большая часть каменного материала по древним сланцам получена от российских и зарубежных коллег, а все образцы океанских и морских осадков собраны автором и другими сотрудниками ИОРАН в многочисленных морских геологических экспедициях.

Современные углеродистые осадки представлены диатомовыми илами с шельфа Намибии, обогащенные органическим углеродом до 5-20%, глинисто-диатомовыми осадками с шельфов Перу и Чили, содержащими порядка 4-8% $C_{орг}$, и осадками со дна глубоководной зоны Черного моря – кокколитовыми илами (4-5% $C_{орг}$) и древнечерноморскими сапропелевыми илами (более 10% $C_{орг}$).

Элементный состав образцов определяли методами классического химического анализа (Si, P, $C_{орг}$, CO_2) и атомно-адсорбционным методом в аналитической лаборатории ИОРАН, а также методами ИСП-МС и нейтронно-активационным в лабораториях других институтов.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с тем, что среди углеродистых сланцев выделяют три литологических типа (карбонатный, кремнистый и терригенно-вулканогенный), различающихся по содержанию макроэлементов, целесообразно привести определенные ранее средние содержания микроэлементов в каждом из этих типов. Наряду с этим рассчитаны также интегральные средние содержания микроэлементов с учетом соотношения между литологическими типами пород и с учетом абсолютных масс пород.

Сопоставление средних содержаний микроэлементов в углеродистых сланцах и в обычных осадочных породах показало (табл.1), что в глобальном плане для сланцев характерно перманентное относительное обогащение 15 или 16 элементами, которые распределяются в следующем порядке: висмут, селен (обогащение порядка 100 раз), серебро, кадмий, молибден, золото (10-20 раз), мышьяк, сурьма, уран, рений (3-6 раз), цинк, ванадий, медь, теллур, таллий, марганец (1.5-2 раза). Но в региональном плане, как показывает опыт исследования углеродистых отложений, степень их обогащения названными элементами меняется в более широких пределах, понижаясь в отдельных случаях на порядок или возрастая на два-три порядка.

Судя по данным, приведенным в табл.1, известковистые сланцы в той или иной степени обеднены некоторыми микроэлементами и заметно обогащены относительно прочих только стронцием, теллуrom и в незначительной степени марганцем. В то же время кремнистые сланцы более богаты барием, висмутом, кадмием, молибденом, ниобием, рением, сурьмой, селеном, таллием, ванадием, вольфрамом и цинком. Что касается терригенно-вулканогенных углеродистых сланцев, то они относительно обогащены бериллием, кобальтом, хромом, цезием, галлием, гафнием, редкоземельными элементами, скандием, иттрием, литием, никелем, свинцом, рубидием, танталом, торием, титаном и цирконием.

Таблица 1. Средние содержания микроэлементов в углеродистых сланцах и в глинистых осадочных породах (г/т) и соотношение между ними

Элемент	K ^{Ca}	K ^{Si}	K ^{Al}	K ₁	K ₂	K _{oc}	K ₂ /K _{oc}
Ag	1.7	1.0	1.8	1.6	1.7	0.07	24
As	34	30	27	30	58	10	5.8
Au, мг/т	4.9	8.5	8.8	7.6	9.7	1	9.7
Ba	540	760	560	590	630	800	0.8
Be	1.6	2.2	2.4	2.1	2.6	3	0.9
Bi	2.5	3.4	1.1	2.0	1.8	0.01	180
Cd	8.3	9.0	5.3	6.9	6.2	0.3	21
Ce	50	53	61	58	55	73	0.7
Co	11	11	17	14	18	20	0.9
Cr	45	86	100	81	93	100	0.9
Cs	4.1	3.0	5.9	4.8	4.2	12	0.3
Cu	55	100	100	87	140	57	2.4
Ga	13	14	20	17	17	30	0.6
Ge	1.2	3.0	2.8	2.4	2.5	2	1.2
Hf	2.2	2.9	3.8	3.5	4.5	6	0.7
La	22	29	31	28	26	32	0.8
Li	24	19	44	33	37	60	0.6
Mn	500	250	470	440	1100	700	1.6
Mo	16	29	18	20	14	2	7
Nb	2.9	17	12	10	15	20	0.7
Ni	41	63	84	67	67	96	0.7
Pb	26	17	29	26	25	20	1.2
Rb	39	44	93	68	76	200	0.4
Re	0.5	1.0	0.2	0.4	0.8	0.3	3
Sb	6.8	8.8	3.6	5.6	5.3	1.5	3.5
Sc	5.9	11	14	11	12	13	0.9

Se	8	12	6.6	7.8	9.3	0.1	93
Sn	5	4	6.6	5.6	5.7	10	0.6
Sr	480	140	200	290	230	450	0.5
Ta	0.17	0.55	0.8	0.66	0.8	3	0.3
Te	4.2	0.3	1.7	2.1	1.8	1	2
Th	3.9	5	7.4	7.2	7.8	12	0.6
Ti	1200	2100	399	2700	2800	4300	0.6
Tl	0.7	4.8	2.6	2.5	2.2	1	2
U	10	13	14	13	9.9	3.2	3
V	99	250	20	180	180	130	1.4
W	8.1	21	2.4	7.8	2.7	10	0.3
Y	12	25	29	23	23	26	0.9
Zn	140	160	140	140	160	80	2
Zr	74	120	150	120	200	200	1

Примечание: K^{Ca} , K^{Si} и K^{Al} - средние содержания в карбонатных, кремнистых и терригенно-вулканогенных углеродистых сланцах, K_1 и K_2 - литологические и литостратиграфические средние содержания, K_{oc} - среднее содержание в глинистых осадочных породах.

Такое существенное различие в составе сланцев показывает, что для оценки степени близости их состава к современным углеродистым осадкам следует сопоставлять эти отложения по соответствующим трем литологическим типам.

В связи этим рассмотрим современные кокколитовые илы Черного моря как предполагаемые карбонатные аналоги сланцев, диатомовые илы шельфа Намибии как кремнистые аналоги и древнечерноморские сапропелевидные илы – как терригенные аналоги. При этом современные слабо кремнистые илы шельфов Перу и Чили являются промежуточной кремнисто-терригенной разностью.

Результаты такого сопоставления по соответствующим литологическим типам приведены в табл.2, которая свидетельствует о следующем.

Современные кокколитовые илы Черного моря, состоящие на 50% из карбоната кальция, в той или иной мере обеднены большинством рассматриваемых микроэлементов по сравнению с их средним содержанием в древних известковых углеродистых сланцах, что относится к щелочным элементам (литий, рубидий, цезий), к некоторым элементам-гидролизатам (редкоземельные элементы, галлий, гафний, цирконий) и к ряду цветных и редких металлов (свинец, цинк, олово, серебро, кадмий, бериллий, висмут, рений и таллий).

Таблица 2. Средние содержания микроэлементов (г/т) в современных и голоценовых углеродистых осадках разных литологических типов

Эле-мент	Кокк. ил (К), Чер. море	K/K^{Ca}	Сапр. ил (С), Чер. море	C/K^{Al}	Диат. ил (Д), шельф Намиб.	D/K^{Si}	Диат-гл. ил, шельф Перу	Диат-гл. ил, шельф Чили
Ag	0.23	0.13	0.43	0.24	0.60	0.6	0.54	0.68
As	15	0.44	20	0.8	20	0.67	17	28
Au, мг/т	1.3	1.0	4.6	0.52	-	-	-	-
Ba	400	0.75	570	1.0	740	1.0	260	235
Be	0.40	0.4	1.4	0.6	0.75	0.3	1.65	1.9
Bi	0.09	0.04	0.30	0.3	0.11	0.03	0.15	1.0
Cd	0.64	0.08	1.6	0.3	40	4.4	225	21
Ce	19	0.4	33	0.54	17	0.3	33	39
Co	28	2.5	20	1.2	5.5	0.5	4.5	37
Cr	17	0.6	57	0.6	120	1.4	92	86
Cs	1.1	0.5	4.3	0.7	2	0.7	9.2	3.6
Cu	47	0.85	155	1.5	50	0.5	44	42
Ga	3.1	0.2	12	0.6	6.2	0.4	9.8	7.8

Hf	0.52	0.24	2.6	0.7	0.75	0.25	1.3	1.5
La	9.7	0.4	17	0.55	12	0.4	17	18
Li	13	0.54	42	1.0	18	1.0	32	13
Mn	270	0.54	180	0.54	83	0.33	225	1630
Mo	48	3.0	122	6.8	80	2.7	40	24
Nb	7.2	2.5	5.5	0.46	5	0.3	10.5	3.2
Ni	59	1.4	130	1.5	120	1.9	50	120
Pb	7.2	0.3	18	0.6	6	0.35	12.5	16
Rb	15	0.4	60	0.65	28	0.64	96	52
Re	0.049	0.1	0.15	0.75	0.15	0.15	-	0.10
Sb	1.3	0.2	3	0.8	0.65	0.07	3	3
Sc	4.8	0.8	11	0.8	5.4	0.5	6.4	9.2
Se	-	-	7.6	1.1	3.1	0.25	2.5	2.3
Sn	0.57	0.1	1.2	0.2	1.2	0.3	2.0	2.5
Sr	1300	2.7	220	1.1	140	1.0	300	690
Ta	0.20	1.0	0.40	0.5	0.33	0.6	0.35	0.26
Te	-	-	0.21	0.2	-	-	-	<0.7
Th	2.7	0.7	7	0.75	6	1.2	7	4.4
Ti	1000	0.83	2200	0.56	900	0.4	2150	1800
Tl	0.17	0.24	0.75	0.3	1.25	0.26	1.3	3.6
U	19	1.9	20	1.4	44	3.4	15	50
V	80	0.8	230	1.2	140	0.6	100	110
W	0.54	0.07	2.1	0.9	1.3	0.06	1.5	2.1
Y	13	1.1	21	0.7	12	0.5	15	33
Zn	40	0.3	100	1.1	95	0.6	85	60
Zr	33	0.44	80	0.5	35	0.3	50	67

Примечание: K^{Ca}, K^{Si} и K^{Al} - кларки для карбонатных, кремнистых и терригенно-вулканогенных сланцев (см. табл.1).

Содержание девяти других рассмотренных элементов соответствует их среднему содержанию в карбонатных углеродистых сланцах; к их числу относятся золото, барий, медь, хром, тантал, торий, титан, иттрий и ванадий. И только шесть элементов накапливаются в кокколитовых илах в концентрациях, превышающих их среднее содержание в сланцах – это стронций, молибден, уран, кобальт, никель и ниобий.

Древнечерноморские сапропелевые отложения, близкие по своему литологическому типу к терригенным углеродистым сланцам, близки к ним и по микроэлементному составу. Только семь из всех рассматриваемых элементов содержатся в них в пониженных относительно сланцев количествах: серебро, висмут, кадмий, олово, ниобий, телу и таллий. Содержание пяти других элементов оказывается выше, чем в сланцах; к ним относятся молибден, уран, медь, никель и ванадий. По содержанию прочих 27 элементов древнечерноморские сапропелевые осадки сопоставимы с углеродистыми сланцами.

Современные диатомовые илы шельфа Намибии относительно обеднены семнадцатью элементами и обогащены пятью (ураном, молибденом, никелем, кадмием и хромом), а остальные 16, включая щелочные и щелочноземельные металлы, цветные металлы, а также серебро, мышьяк, тантал и торий, содержатся в них в сопоставимых количествах.

Что касается кремнисто-терригенных илов шельфов Перу и Чили, то в их микроэлементном составе наблюдаются черты сходства как с кремнистыми, так и с терригенными углеродистыми осадками.

В осадках шельфа Перу содержание 18 элементов близко к таковому в диатомовых илах шельфа Намибии, а содержание 7, преимущественно рудных (Mo, Ni, U, V, Cd, Cr, Ba) – ниже, в то время как относительное содержание прочих 14 элементов несколько повышено; к числу последних относятся щелочные элементы (Li, Rb, Cs), элементы-гидролизаты, а также свинец, сурьма и олово. При сопоставлении с сапропелевыми илами

Черного моря выявляется сходная картина: содержания 20 элементов довольно близки, содержание в чилийских образцах 10 рудных и сопутствующих элементов (Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn, V, Bi, Se, Sc) несколько понижено, а содержание остальных – повышено.

Аналогичное сопоставление выполнено применительно к углеродистым осадкам шельфа Чили. При сравнении их с диатомовыми илами шельфа Намибии выявляется близость содержаний 17 элементов. Содержание других 17 элементов в чилийских образцах незначительно выше (в т.ч. Mn, Co, Pb, Sb, Sn, Bi, элементы-гидролизаты) и 5 элементов – ниже (Ba, Cd, Cr, Mo, Zn). Примерно то же выявляется при сравнении чилийских осадков и черноморских сапропелевых илов. Содержание в них 21 элемента примерно одинаково, шестью элементами чилийские образцы относительно обогащены (Mn, Bi, Cd, Sn, Sr, Tl) и семью обеднены (Ba, Ga, Li, Cu, Mo, Se, Sn).

Несмотря на выявленные вариации состава современных и голоценовых морских и океанских углеродистых осадков общая картина распределения в них большинства микроэлементов представляется довольно однородной. Очевидно, что эти вариации обусловлены как различием литологических типов образцов, так и разницей в условиях осадконакопления в Черном море, на пологом шельфе Намибии, граничащем с пустыней, и на крутом перуано-чилийском шельфе, граничащем с горной системой Анд.

Приведенные материалы свидетельствуют, с одной стороны, о значимой геохимической общности рассмотренных современных морских и океанских углеродистых осадков, а с другой стороны – об их определенном сходстве с древними углеродистыми сланцами, что может служить основанием для палеогеохимических построений, поскольку состав современных углеродистых осадков может служить эталоном первичной металлоносности, не связанной с активными вулканогенно-гидротермальными или эпигенетическими процессами.

3. ВЫВОДЫ

1. Для среднего состава углеродистых сланцев характерно обогащение относительно среднего состава глинистых осадочных пород 15 элементами (Bi, Se, Ag, Cd, Au, Mo, As, Sb, U, Re, Cu, Te, Tl, V, Zn) в диапазоне от нескольких до более 100 раз.

2. Степень обогащения сланцев металлами и микроэлементами сопряжена с их литологическим типом. Наиболее высокие содержания элементов приурочены к кремнистым сланцам.

3. Сопоставление среднего состава известковых, кремнистых и терригенно-вулканогенных сланцев с современными морскими и океанскими осадками того же литологического типа свидетельствует о сходстве средних содержаний большей части микроэлементов.

4. Углеродистые осадки современных морей и океанов могут рассматриваться как современные аналоги древних металлоносных углеродистых сланцев, не подвергшихся интенсивному постседиментационному воздействию.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СРЕДЫ НА РАЗВИТИЕ И ЭВОЛЮЦИЮ ОРГАНИЗМОВ ОКЕАНА

Научный руководитель: проф. М.С. Бараш

Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН

Абиотические причины массовой гибели морских организмов на границе мезозоя и кайнозоя – современные представления

У границы мезозойской и кайнозойской эр (мела и третичного периода - КТ-границы) Земля испытала потрясения, которые затронули все ее внешние оболочки: литосферу, гидросферу, атмосферу и биосферу. В большинстве разрезов граница соответствует стратиграфическому перерыву. В глубоководных отложениях она обычно характеризуется резким сокращением скорости осадконакопления. В областях внешнего шельфа и верхней части материкового склона, кроме того, преимущественно карбонатные отложения сменяются черными глинами. Во всех случаях карбонатность осадков падает.

Во время этого кризиса вымерло около половины родов. В течение мела медленно деградировали ихтиозавры и плезиозавры, которые вымерли к концу периода. Характерные для мела иноцерамиды и рудисты, а также аммониты и белемниты также вымерли к концу мела. Исчезновение иноцерамид в начале позднего маастрихта считается глобальным и связывается с притоком богатым кислородом придонных антарктических вод. В разрезах Дании описано внезапное исчезновение большинства брахиопод в самом конце маастрихта, одновременно с массовым исчезновением планктона.

Морские беспозвоночные, такие как моллюски, не показали четких закономерностей. Их разнообразие и обилие уменьшались в течение нескольких сотен тысяч лет перед границей и на самой границе. Некоторые универсальные виды с простой морфологией пережили кризис и перешли в начало кайнозоя. Упадок разнообразия аммонитов также начался задолго до границы, но последние экземпляры найдены в нескольких сантиметрах ниже границы. Согласно многим исследованиям, на КТ-границе произошло массовое и катастрофическое исчезновение почти всех видов планктонных фораминифер.

В стратотипическом разрезе КТ-границы Эль-Кеф (Тунис) были обнаружены литологические и геохимические признаки резких изменений условий среды на КТ-границе: резкое понижение карбонатности, $\delta^{13}\text{C}$ (показатель биопродуктивности), очень высокая концентрация иридия, Ni-шпинели, органического углерода, крупные изменения в составе планктонных фораминифер и нанопланктона (Keller et al., 1995).

В течение последних десятилетий в научной литературе активно обсуждается вопрос, как отразились события КТ-границы на различных организмах, происходило ли исчезновение тех или иных таксонов постепенно или ступенчато (выше и ниже границы), или же гибель организмов произошла внезапно, в виде массовой катастрофы. Все эти схемы имеют своих сторонников даже при рассмотрении одних и тех же организмов в одном разрезе. По представлениям Келлер и др. на границе или вблизи нее исчезло примерно три четверти видов, выжили только представители родов, способных перенести сильные колебания экологических условий. Полностью исчезли тропические и субтропические виды с крупными морфологически сложными раковинами, которые в позднем маастрихте обитали в хорошо стратифицированных водах открытого моря на

глубине термоклина или ниже. Выжили только мелководные виды широкой экологической толерантности, населявшие верхний, фотический, слой вод открытого океана или входившие в стрессовые экосистемы прибрежной зоны. Эти виды стали количественно преобладать как в открыто морских, так и в окраинных условиях.

Это высоко избирательное массовое исчезновение отражает сильные изменения температуры, солености, содержания кислорода и питательных веществ на границе мела и третичного периода в океане Тетис. Исследователи (Keller et al., 2002) полагают, что массовое вымирание было следствием сочетания нескольких факторов: длительного изменения природной среды Земли и сильного кратковременного воздействия (удара метеорита или кометы в районе Юкатана).

Количественный анализ комплексов нанопланктона, который составляет часть первичной продукции, в разрезах, содержащих КТ-границу, в области Тетиса, Индийском океане и в Южной Атлантике показал, что вымирание нанопланктона было внезапным и синхронным на КТ-границе на всех широтах (Pospichal, 1996) (рис.1).

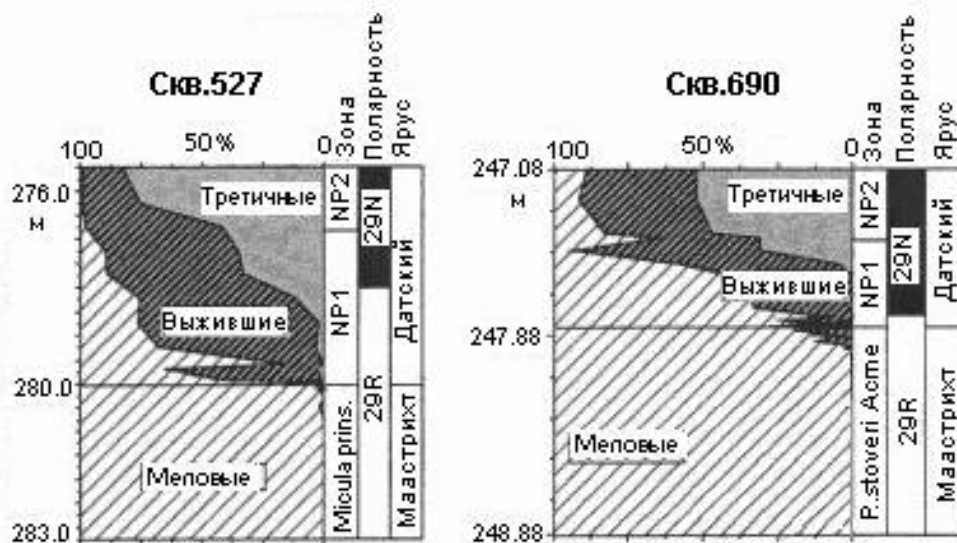


Рис. 1. Перестройка комплексов известкового нанопланктона у КТ-границы по скважинам в Южной Атлантике (скв.527) и в море Уэдделла (скв.690) (по Pospichal, 1996, упрощено).

Вымирание коррелируется со сдвигом $\delta^{13}\text{C}$, резким падением карбонатной седиментации и аномальной концентрацией иридия (рис. 2).

Скв.527



Рис. 2. Корреляция количества меловых микрофоссилий с концентрацией иридия, карбонатностью, изотопным составом карбонатов осадка, показывающим относительные колебания продуктивности и температуры (по Pospichal, 1996, упрощено).

Хотя заметные изменения в составе нанопланктона произошли в раннем-среднем маастрихте (~70-67 млн.л.), однако в конце маастрихта примерно за миллион лет до границы существенных изменений в составе нанопланктона не наблюдается, что свидетельствует о стабильных условиях.

Планктонные фораминиферы, представители известкового микрозоопланктона, потребители первичной продукции, населяющие воды океана от поверхности до первых сотен метров, также подверглись у КТ-границы крупнейшему стрессу. Сравнение распределения видов в многочисленных разрезах показывает, что более 90% видов исчезли на КТ-границе или вскоре после нее, что объясняется большинством исследователей воздействием импакт-события (D'Hondt et al., 1996). Авторы пишут, что почти полное замещение фауны планктонных фораминифер началось у импакт-горизонта. Радикальное уменьшение продуктивности известкового нанопланктона и экспорта органики от поверхности ко дну океана совпало с разрушением фаунистического провинциализма. Судя по скважинам из Южной Атлантики, начало фаунистического переворота и уменьшение продукции нанопланктона произошли в течение очень короткого интервала времени.

Исследование изменений комплексов фораминифер Тетиса в связи с изменениями условий среды на границе мела и палеогена было проведено в разрезах Испании, Туниса и Франции (Alegret et al., 2004). Граница маркируется 2-миллиметровым слоем с аномальными концентрациями иридия и микротектитов. Более 90% позднемаастрихтских планктонных фораминифер вымерло к концу маастрихта, причем 70% исчезло на самой границе. Бентосные фораминиферы испытали драматическую перестройку сообществ. Разнообразные комплексы с инфауной и эпифауной сменились таксономически бедными комплексами с сильным преобладанием эпифауны. Эти данные показывают олиготрофные условия на дне сразу после границы, которые связаны с массовым сокращением первичной продукции.

При детальном изучении иглокожих было обнаружено, что главным фактором выживания во время катастрофических событий у КТ-границы был способ питания (Jeffery, 2001). Непосредственной причиной массового вымирания было уменьшение количества фитопланктона и его продуктивности, которое привело к сокращению поставки на дно океана питательных элементов.

Это же подтверждает исследование фауны морских двустворчатых моллюсков, среди которых перед событиями КТ-границы доминировали виды-фильтраторы, а после этих событий – илоеды (Hansen et al., 2004). Сокращение первичной продукции в приповерхностных водах и соответствующее уменьшение возможностей питания на более

высоких трофических уровнях, которое продолжалось несколько сот тысяч лет, было главной причиной массового вымирания.

В разрезах Дании описано внезапное исчезновение большинства брахиопод в самом конце маастрихта, одновременно с массовым исчезновением планктона, без какого-либо предварительного сокращения видового разнообразия или количества экземпляров (Surlyk, Johansen, 1984).

Исчезновение многих планктонных организмов разрушило всю пищевую цепь, включая крупных морских хищников, в том числе рыб и рептилий. Организмы-фильтраторы (мшанки, морские лилии, кораллы, некоторые брахиоподы и двустворки), которые лишились питания из-за гибели планктона, испытали массовое исчезновение. Среди двустворок плавающие и зарывающиеся формы пострадали больше, чем пассивные прикрепленные. С другой стороны, илоеды и хищники оказались устойчивыми против неблагоприятных условий.

Каковы свидетельства природных событий у КТ-границы? Выявлен сдвиг $\delta^{13}\text{C}$, обусловленный сокращением продуктивности из-за массовой гибели планктонных организмов. Для последних трех млн. лет маастрихта (~68.5-65.5 млн.л.н.) в западной части Северной Атлантики по $\delta^{18}\text{O}$ планктонных фораминифер определено повышение температуры на 6°C . Таким образом, в маастрихте похолодание сменилось потеплением, выявлены кратковременные колебания. У КТ-границы отмечается пик соотношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Он объясняется увеличением выветривания материковых пород и речного выноса радиогенного стронция в океаны в результате понижения уровня моря и расширения площади материков. Другая гипотеза связывает его с импакт-событием и кислотными дождями, увеличившими выветривание (Hallam, Wignall, 1997).

Для объяснения КТ-кризиса привлекается влияние разных природных явлений (импакт-событий, вулканизма, похолоданий, потеплений, регрессии, трансгрессии, аноксии, тектонических движений), каждое из которых или сочетание нескольких из них могли и действительно оказывали в конце мела отрицательное воздействие на развитие организмов океана. Обзоры эволюции условий среды в мезозое и, в частности, рассмотрение гипотез о причинах массового вымирания (Бараш, 1988а,б) показывают, что почти все они не могли вызвать внезапного катастрофического изменения условий среды, которое привело к одновременной гибели множества морских и сухопутных организмов, населявших самые разные экологические ниши.

В настоящее время в мировой литературе рассматриваются две основные гипотезы: метеоритного удара (импакт-события) и вулканическая. Первая предполагает смертоносное изменение многих условий среды в результате мощных и множественных падений на Землю крупных астероидов или столкновений с кометами, вторая – загрязнение атмосферы и океана вредными веществами при излиянии базальтов во время образования Деканских траппов на Индийской плите и, возможно, одновременного вулканизма Гавайско-Императорского хребта в Тихом океане.

Важнейшим геохимическим свидетельством падения на Землю крупного болида (импакт-события) было открытие Альваресом и др. (Alvarez et al., 1980) иридиевой аномалии на К-Т-границе в Губбио (Италия). Присутствие иридиевой аномалии на рубеже 65 млн.л.н. было обнаружено во многих кернах глубоководного бурения и в разрезах на материках. Аномалия содержалась в пределах тонких слоев, что подтверждает разовое выпадение на дно осадка с чрезвычайно высокой концентрацией этого элемента. Альварес с соавторами рассчитали, что астероид должен был иметь диаметр порядка 10 км и двигаться со скоростью около 25 км/сек. Это катастрофическое импакт-событие должно было оказать губительное воздействие на биоту и послужить триггером ряда крупных изменений условий среды. Найдены и другие признаки импакт-событий – шоковый кварц, стекловатые сферулы микротектиты, цунамиты и, самое главное, ударные кратеры характерной структуры. Первым из них был найденный на шельфе п-ва Юкатан (Мексика) кратер Чиксулуб диаметром от 180 до 280 км с возрастом 65 млн. лет.

При выбросе детрита пород в атмосферу солнечная инсоляция на Землю сократилась, и возникла «космическая зима», которая вызвала гибель многих наземных и морских организмов и нарушение пищевых цепей. Согласно гипотезе Альвареса и др. (Alvarez et al., 1980), удар крупного астероида должен был оказать губительное воздействие на морские и наземные организмы из-за понижения освещенности, изменения температуры, кислотных дождей и пожаров. Глобальное распространение облаков пыли, состоящей из частиц выброшенных из кратера пород земной коры и материала космического тела, снижало фотосинтез и нарушало всю пищевую цепь. Эффект должен был усиливаться пожарами. При падении астероида в океан выброс в атмосферу водяного пара должен был вызвать парниковый эффект. Удар астероида по карбонатным породам с большим содержанием CaCO_3 и CaSO_4 , (как это было при образовании кратера Чиксулуб на Юкатане), увеличивает в атмосфере содержание CO_2 и сернокислых аэрозолей. Это должно было приводить к выпадению кислотных осадков и повышению температуры на несколько градусов, частичному разрушению озонового слоя. Согласно некоторым расчетам, однако, сернокислые аэрозоли должны были вызвать более значительный эффект похолодания, которое постепенно сменилось тенденцией потепления. Гипотеза о глобальном распространении пожаров на КТ-границе подтверждается необычно высоким содержанием сажи в пограничных прослоях глины в Дании, Испании, Новой Зеландии. При ударе должна была выделиться энергия, соответствующая взрыву заряда в 100-миллионов мегатонн, в 1000 раз больше, чем взрыв ядерного арсенала всего мира (Alvarez, 1987). Теория импакта подтверждалась другими свидетельствами: ударным кварцем, стишовитом (диоксид кремния, образующийся при очень высоком давлении и относительно низкой температуре), микрочастицами алмаза, ударным стеклом, соотношением изотопов осмия, никелиевой шпинелью, повышением концентрации родия, сажей, отложениями цунамилов и внеземными аминокислотами (Carlisle, Braman, 1993) в слоях КТ-границы в различных разрезах.

Обнажения в провинции Губбио всесторонне изучались многими исследователями. Было показано, что слой темной пограничной глины (рис. 3) накоплен во время краткого эпизода аноксии на границе вода-осадок.

В этом же слое найдены магнитные железистые сферулы со шпинелью, которые, как предполагается, образуются в нижнем слое атмосферы при небольшом угле падения астероида. Обнаружены зерна ударного кварца. Пограничный слой содержит редкие зубы рыб и раковины бентосных агглютинирующих фораминифер *Textulariina* spp. Редкие известковые раковины *Osangularidae* и *Gavellinellidae* часто несут следы растворения. Во время накопления этого слоя в нижней батиали бассейна на глубинах 1500-1800 м бентосные сообщества фораминифер обогащались детритоядными видами, толерантными к содержанию кислорода, принадлежащими инфауне (*Spiroplectamina* spp.). Это показывает возрастание потока на дно органического вещества и соответствующее уменьшение содержания кислорода. Продолжительность интервала накопления пограничного слоя глины оценивается примерно в 50 тыс. лет. Однако авторы считают, что глауконитовый прослой в нижней части слоя глины образовался на морском дне непосредственно после массовой гибели морского планктона. Разделение пиков концентрации кварцевых зерен и иридия привело Монтанари к предположению, что у КТ-границы произошло не менее двух импакт-событий, одно на континентальной коре, что привело к накоплению ударного кварца, и другое в океане, приведшее к накоплению иридия и сферул.

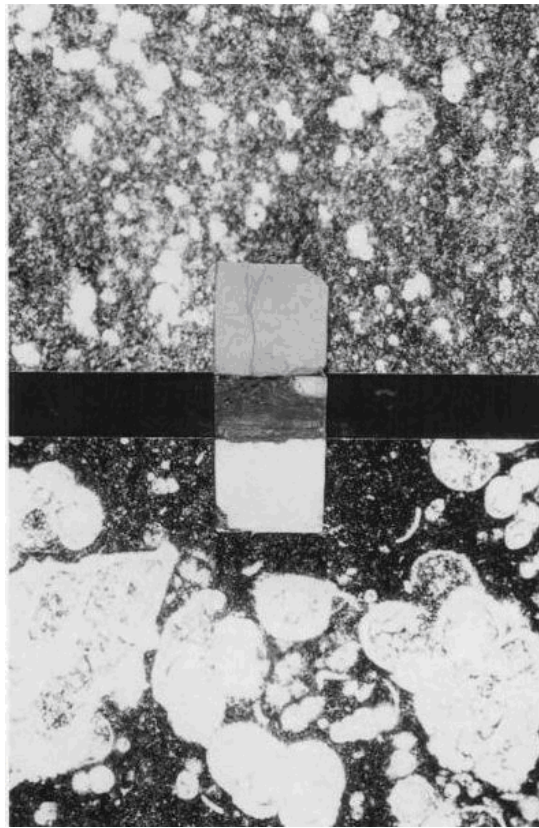


Рис. 3. Пришлифовка образца из обнажения КТ-границы в провинции Губбио, Италия. Темная полоса – пограничный слой темно-красной глины (толщина 25 мм), ниже – белый известняк мела с крупными (около 0.6 мм) планктонными фораминиферами; выше – третичный розовый известняк (зона *eugubina*) с редкими мелкими фораминиферами (Montanari, Koeberl, 2000).

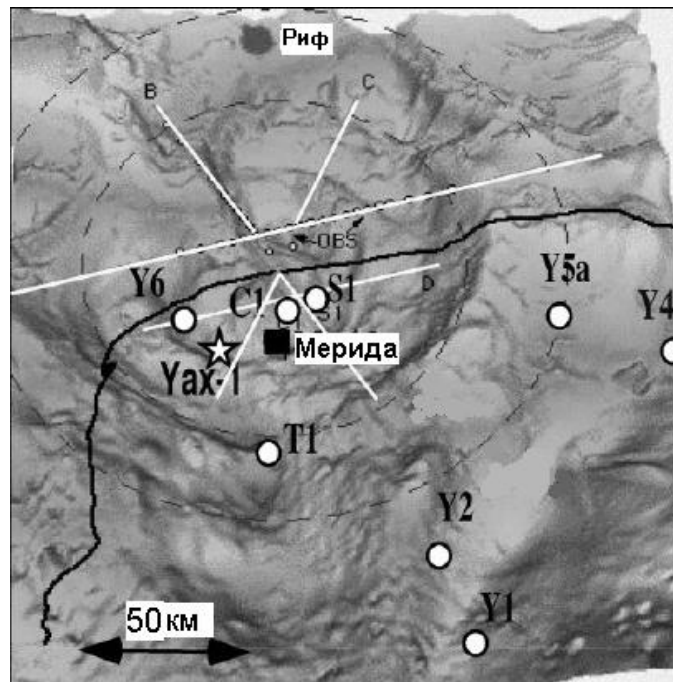


Рис. 4. Кратер Чиксулуб: положение скважины Yax-1 и других относительно сейсмических профилей, береговой линии и гравиметрических аномалий (по Keller et al., 2004, упрощено)

В пределах кратера Чисулуб, в 60 км от центра структуры, в 2001-2002 гг. было предпринято бурение до глубины 1511 м ниже поверхности дна (рис. 4). В скв. Уах-1 на 617-метровой толще нормально залегающих мелководных меловых известняков залегает 100-метровый слой ударной брекчии с фрагментами кристаллических пород материковой коры, стекловатыми сферулами и характерными структурными признаками. Возраст импакт-события был определен по стратиграфическому положению слоя брекчии относительно мел-палеогеновой границы, характеру промежуточных отложений и комплексам планктонных фораминифер. По мнению авторов (Keller et al., 2004), позднемаастрихтское импакт-событие Чисулуб совпадает по времени с этапом излияния деканских базальтов, парниковым потеплением (65.4–65.2 млн.л.н.) и постепенным сокращением биоразнообразия в течение последних 700 тыс.л. перед КТ-границей, но предвещает основное массовое исчезновение.

Свидетельства импакт-событий в виде микротектитов с геохимией, сходной с геохимией микротектитов кратера Чисулуб и близким в пределах 200 тыс.л. возрастом, были обнаружены также на Гаити и в Мексике. В разрезах КТ-границы в южной и северной Мексике на расстояниях 540 и 600 км от кратера Чисулуб, кроме геохимических аномалий, фиксируется резкая магнитная аномалия; магнитные минералы отражают быстрое охлаждение высокотемпературного расплава, созданного падением болида (Urrutia-Fucugauchi et al., 2004). В северо-восточной Мексике в интервале КТ-границы обнаружены отложения мощного цунами (цунамиты) мощностью до 6.1 м со стекловатыми сферулами и тектитами; их отложение связывается с импакт-событием Чисулуб (Shipley et al., 2004).

Массовое исчезновение на КТ-границе связано, возможно, с другим катастрофическим импакт-событием. Его следствием может быть также датированный КТ-границей гигантский кратер Шива в Индийском океане западнее Бомбея (рис. 5) (Chatterjee, 1997; Chatterjee et al., 2003). Этот кратер был обнаружен по геофизическим, структурным данным и материалам бурения на Индийско-Сейшельской плите. Этот погребенный продолговатый кратер имеет размеры 600x450 км и глубину 12 км, он может представлять крупнейшую импакт-структуру фанерозоя. Его возраст определен по основанию лав Декана, перекрывающим палеогеновым осадкам, изотопному датированию (65 млн. л.) и событию рифтинга Карлсберг (палеомагнитный хрон 29R), который разделил кратер на две части. Кратер имеет характерную форму котловины с центральным поднятием, кольцеобразным трогом и обрамляющим валом. Продолговатая форма кратера и асимметричное распределение расплавленных выбросов показывают косой удар с юго-запада на северо-восток. Автор предполагает, что около 65 млн.л.н. метеорит диаметром 40 км обрушился на западный континентальный шельф Индии, образовал кратер Шива, разрушил литосферу и спровоцировал Индийско-Сейшельский рифтинг.

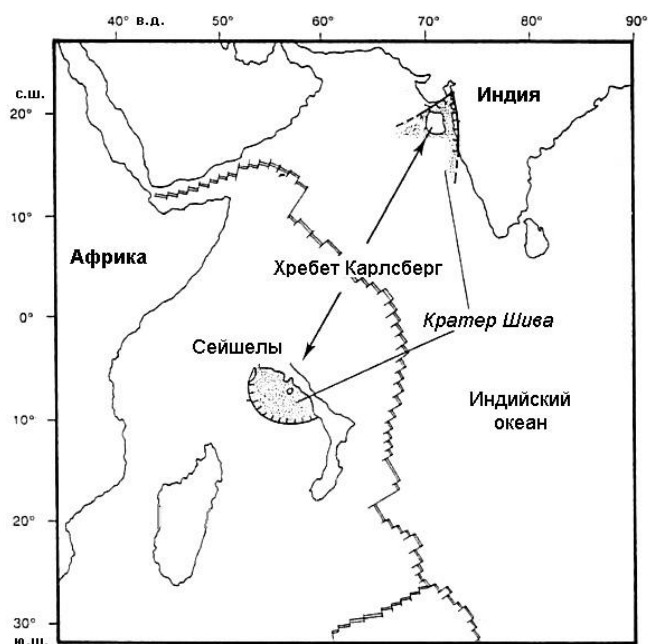


Рис. 5. Современное положение разделенных рифтингом хребта Карлсберг частей кратера Шива (по Chatterjee, 1997, упрощено)

Как на дополнительное свидетельство, автор указывает на мощные цунами на КТ-границе в Сомали и Кении.

При столкновении кометы Шомейкера-Леви 9 (S-L9) с Юпитером она распалась на 21 фрагмент, которые выпадали на поверхность планеты в течение 5 суток. Подобная ситуация могла иметь место и при образовании КТ-кратеров (Chatterjee, 1997). Гигантский метеорит мог распасться на два крупных фрагмента: 40-километровый фрагмент образовал кратер Шива, а 10-километровый – его антипод кратер Чиксулуб. В это же время еще одно импакт-событие, вероятно, произошло на Тихоокеанской плите, что следует из обнаружения небольшого обломка КТ-болида, никелевой шпинели (87% никеля) и повышенной концентрации иридия в керне скв. DSDP 576; в пяти соседних скважинах на КТ-границе найдены повышенные концентрации иридия, стекловатые сферулы и ударный кварц (Kyte et al., 1994).

Таким образом, согласно этим представлениям, множественные удары астероидов, обломков крупного распавшегося астероида или кометы, в том числе Шива и Чиксулуб, последовательно падали на Землю, двигаясь по дуге «пояса Альварес». Кроме этих двух импактов, вероятно, имели место и другие, в частности, попавшие в океаническую область. Следствием этих катастрофических событий, произошедших в течение короткого интервала времени, возможно, в пределах нескольких суток, и было резкое изменение условий среды, вызвавшее массовую гибель биоты океана и суши.

В осадочных прослоях между пластами деканских трапповых лав встречаются кости и яйца динозавров. Однако выше траппов они не найдены. Следовательно, извержение траппов само по себе не вызвало их вымирания. Извержение деканских траппов началось на 1-2 млн. лет раньше, чем импакт-событие Шива (Bhandari et al., 1994). Удар астероида мог потрясти мантию и резко усилить извержение именно на КТ-границе, что усилило катастрофическое воздействие на биоту.

Известны и другие ударные кратеры, образованные импакт-событиями в этот период. В центральной части Украинского кристаллического щита (48°45' с.ш., 32°10' в.д.) обнаружен кратер Болтыш. В настоящее время он закрыт плащом осадков, в том числе четвертичных, мощностью 30 м. Однако его структура и состав заполняющих его осадков изучены благодаря многочисленным скважинам и геофизическим исследованиям. Импакт-структура Болтыш является кратером сложного строения, диаметром 24 км с

центральным поднятием и глубиной дна около 1 км. Выбросы кратера покрывают площадь не менее 25000 кв.км. Ударный расплав образует «озеро» - кольцевой щит мощностью до 220 м, окружающий центральное поднятие. Расплав перекрыт слоем зювита мощностью 12-97 м. Возраст расплава, согласно Ar-Ar датированию, оценивается как 65.17 ± 0.64 млн. лет, т.е. практически такой же, как возраст импакт-события Чиксулуб, что соответствует КТ-границе. Кратер образовался в субаэральных условиях. Кратер заполнен осадками от морских палеоген-неогеновых до четвертичных лёссов. Осадки содержат богатую флору и фауну (Gurov et al., 2006),

В США, в штате Айова ($42^{\circ} 35'$ с.ш., $94^{\circ} 33'$ з.д.) обнаружена кольцевая структура диаметром 35 км - кратер Менсон (Frankel, 1999). Под 100-метровым слоем ледниковых отложений бурение вскрыло полностью деформированные осадочные отложения. Вокруг структуры расположено внешнее кольцо шириной более 10 км поднятых и эродированных верхних слоев осадков. Геофизические исследования показали, что в центре структуры находится поднятие кристаллического фундамента шириной 12 км. Вертикальное смещение составляет около 4 км. В породах фундамента обнаружен ударный кварц. Вокруг центрального поднятия располагается брекчия. В обрамляющем валу более древние слои залегают на молодых, что характерно для выбросов кратеров. Полагают, что кратер Менсон появился в конце мела. В базе данных «Earth Impact database, PASSC» приводится возраст кратера 73.8 ± 0.3 млн. лет. Френкель сообщает, что в 1988 г. Ar-Ar методом был определен абсолютный возраст ударного полевого шпата как 65.7 ± 1 млн. л. В этом случае импакт-событие Менсон произошло у КТ-границы.

У Арктического побережья России, у эстуария Оби (69.6° с.ш., 64.9° в.д.), находятся свидетельства импакт-события - кратер Кара. Он был обнаружен в 1970-х гг. и с тех пор изучался многими российскими и зарубежными исследователями (Vadjukov et al. 1992; Trüeloff et al., 1998; и др.). Здесь обнаружены ударное стекло и ударный кварц. Кратер погребен под толстым чехлом ледниковых отложений, но местами речная эрозия вскрыла слои брекчии и ударный расплав. По гравиметрическим данным, кратер Кара представляет собой структуру диаметром около 120 км, с положительной центральной аномалией, окруженной круговой отрицательной аномалией, в пределах которой и найдены обнажения импактитов. В трог котловины, между центральным поднятием шириной около 10 км и обрамлением, расположена толща брекчии мощностью 1-2 км. Френкель (Frankel, 1999) сообщает, что возраст кратера Кара около 66 млн. л. Однако в базе данных (Earth Impact Database. Univ. of New Brunswick) приведена цифра 70.3 ± 2.2 млн. л.

В Северном море у берегов Англии в 2001 г. при анализе сейсмических данных, полученных при нефтяных исследованиях, был обнаружен ударный кратер Силверпит (Silverpit) диаметром 20 км и возможным возрастом 60-65 млн. лет (Stewart, Allen, 2002). Кратер залегает под слоем осадков мощностью до 1500 м при глубине моря 40 м. Предполагается, что он образовался при глубине моря 50-300 м. Сильным доказательством ударного происхождения кратера было наличие характерного для импакт-структур центрального пика. Кратер имеет ширину около 3 км у верхнего уровня меловых отложений. Судя по размеру кратера, он образовался при ударе астероида диаметром около 120 м. Предполагается, что возраст кратера 65-60 млн. лет, хотя при более осторожной оценке сейсмических данных Стюарт и Аллен дают возраст 74-45 млн. лет. Если возраст этого кратера действительно близок к 65 млн. лет, что приблизительно совпадает с возрастом других упомянутых выше импакт-событий, он создан ударом одного из астероидов, бомбардировавших Землю у КТ-границы. Исследования кратера Силверпит продолжаются.

В провинции Альберта, в Канаде ($49^{\circ}42'$ с.ш., $110^{\circ}30'$ з.д.), обнаружен погребенный под осадками кратер Игл Бьютт (Eagle Butte). Его диаметр 10 км. Несколько импакт структур обнаружено в Бразилии. Так, сообщается о кратере Виста Алегре (Vista Alegre) в штате Парана ($25^{\circ}57'$ ю.ш., $52^{\circ}41'$ з.д.) диаметром 9.5 км. Предполагаемый возраст обеих

структур менее 65 млн. лет (палеоцен или ранее), т.е. может быть близок к КТ-границе (Crósta et al., 2004).

Таким образом, обзор данных показывает, что у КТ-границы определенно образовались кратеры Чиксулуб, Шива, Болтыш, Силверпит и, возможно, Менсон. Ряд других возникли при импакт-событиях, имевших место либо на КТ-границе, либо вблизи этого рубежа. Поскольку на Земле площадь Мирового океана значительно превышает площадь континентов, большая часть астероидов должна была попасть в океаническую область, где находки кратеров затруднительны. Несомненно, у границы мелового и третичного периодов произошло множественное столкновение Земли с несколькими космическими объектами.

Существенную роль в первичном разрушении морской пищевой цепи в глобальном масштабе должен был сыграть трапповый вулканизм Декана. Выделение вредных веществ Деканского вулканизма должно было вызвать разрушение океанской биоты. В верхнюю атмосферу выделилось несколько триллионов тонн токсичных газов (SO_2 , HCl , CO_2) и пепла, которые должны были повлиять на глобальную пертурбацию в атмосфере, вызвать похолодание, кислотные дожди, уменьшение щелочности и pH приповерхностной воды океана, уменьшение озонового слоя, что разрушительно для морских и наземных экосистем (Hallam, 1987). Понижению температуры, вызванному серными аэрозолями, противодействовало ее повышение, вызванное парниковыми газами, такими как CO_2 .

За исключением CO_2 большинство газов быстро (от нескольких месяцев до 10 лет) вымывается из атмосферы и могут влиять на погоду, а не на долгопериодный климат (Wignall, 2001). В трапповых слоях обнаружены свидетельства парниковых условий, которые позже стали более суровыми с заметными сезонными колебаниями и аридностью (Sahni et al., 1994).

Вильф и др. (Wilf et al., 2003), исследовали океанические (по фораминиферам) и сухопутные (по растениям) свидетельства колебаний температуры перед КТ-границей и показали высокую степень совпадения изменений. Особенно четкая тенденция потепления обнаружена, начиная с уровня 66.0-65.9 млн.л., с пиком потепления около 65.8-65.6 млн.л. и последующим похолоданием непосредственно перед КТ-границей. Авторы интерпретируют эти данные как глобальный климатический сдвиг. Эти результаты соответствуют современным данным по $p\text{CO}_2$ из карбонатов палеопочв Канады, Южной Франции и других районов, которые подтверждают почти удвоение $p\text{CO}_2$ за ~0.5 млн. л. перед КТ-границей, возвращение к низким значениям непосредственно перед ней, небольшие колебания или их отсутствие при переходе через границу, и вновь почти удвоение через ~1.5 млн. л. после границы. Эти данные подтверждают тесную связь между $p\text{CO}_2$ и температурой. Одним из источников CO_2 был, вероятно, вулканизм на Индийской плите.

Массовое вымирание шести групп океанских микрофоссилий, брахиопод, аммонитов, белемнитов, морских рептилий произошло точно во время импакт-события. В это же время отмечаются резкие флористические изменения в наземных сообществах в согласии с теорией импакт-событий, подтверждая также общую причину вымирания морских и наземных организмов (Tschudy, Tschudy, 1986).

Вредное влияние на организмы при сильных вулканических извержениях и импакт-событиях имеют частичное сходство, однако вулканические извержения, такие как трапповые излияния, происходят длительное время и их влияние соответственно проявляется постепенно, в течение сотен тысяч – миллионов лет. Так же постепенно влияли другие нарушающие экологическое равновесие изменения (колебания температуры, уровня моря, концентрации CO_2 и других компонентов атмосферы, структуры и химизма водной толщи, тектонические движения и др.). В конце мела эти факторы, наряду с вулканизмом и возможными относительно слабыми импакт-событиями, вызвали постепенную или ступенчатую деградацию, и даже вымирание некоторой части морских организмов. В отличие от этих факторов мощные импакт-

события происходили очень быстро. Катастрофические события на КТ-границе обусловлены, следовательно, главным образом ударами крупных астероидов. Деканский вулканизм, вероятно, начался не менее чем на 1 млн. л. раньше импакт-события (Chatterjee, Rudra, 1996), однако колоссальный удар болида мог сотрясти кору и мантию и резко увеличить вулканические выбросы именно на КТ-границе (Bhandari et al., 1994). Таким образом, в некотором интервале времени (сотни тысяч – первые млн. лет) в конце мела вредное влияние на организмы оказывал целый ряд факторов, в том числе взаимно независимых. Это свидетельствует об общей причине более высокого порядка, находящейся вне пределов Солнечной системы.

Гипотезы о массовых исчезновениях организмов на Земле в результате ударов астероидов или комет дают возможность связать важные процессы астрофизики, планетарной геологии и истории жизни. Массовые исчезновения показывают периодичность около 26-30 млн. лет, и рядом исследований выявляется такая же периодичность образования кратеров. Последние пульсы импакт-событий имели место 2-3 млн. л. н., и около 35, 65 и 95 млн. л. н. Астрономическим фактором, определяющим этот пульс, может быть движение Земли через Млечный Путь, периодическое пересечение ветвей Галактики, когда Земля испытывает удар плотностных волн, который может влиять на ее тектоническую и биологическую эволюцию (Taylor, Cordes, 1993). При вращении Солнечной системы вокруг галактического центра происходят осцилляции – отклонения от плоскости галактики с полуциклом 30 ± 3 млн. л. Эта цикличность должна приводить к квазипериодическим встречам с межзвездными облаками и к периодическим изменениям галактических приливных сил с максимумом во время пересечения плоскости галактики. Эти явления могут обеспечивать существенные пертурбации движения комет, продуцируя их периодический поток внутрь Солнечной системы. Возникающие пульсы импакт-событий, наряду со стохастическими факторами, могут представлять собой главные рубежи земной истории (Rampino, Haggerty, 1995).

СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОВРЕМЕННОЙ ФАУНЫ В МОРЯХ И ОКЕАНАХ КАК РЕЗУЛЬТАТ СТАНОВЛЕНИЯ ГЛОБАЛЬНОЙ КАЙНОЗОЙСКОЙ ТЕРМОГАЛИННОЙ ЦИРКУЛЯЦИИ ВОД И СИСТЕМЫ ОСАДКОАКОПЛЕНИЯ

Научный руководитель: проф. О.Н. Зезина

Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН

Расселение донных животных макрофауны, обитающих в настоящее время в Арктическом бассейне, удастся проследить только начиная с плейстоцена. По крайней мере, для брахиопод, имеющих северо-циркумполярные арктическо-бореальные ареалы (*Hemithyris psittacea* и *Glaciarcula spitzbergensis*), самые ранние находки в Западной Европе и на Японских островах известны с миоцена (Elliott, 1956), а на Таймырском полуострове (в бассейне реки Пясины) – только из отложений Казанцевского горизонта ресс-вюрмского межледниковья (Зезина, 1997а).

Основными геоморфологическими преградами к заселению Северного Ледовитого океана считаются так называемые «мосты» (рис. 1), отделявшие Арктический бассейн от Северной Атлантики и Северной Пацифики. Представленные в современном океане подводными хребтами Гаккеля Ломоносова, хребтом Альфа и поднятием Менделеева, эти преграды до сих пор разделяют в пределах глубинных вод подводные котловины Нансена, Амундсена, Макарова и Подводников, определяя существование у северных окраин Евразии и Америки двух сильно различающихся бассейнов. С одной стороны - это огромная древняя глубоководная Канадская котловина со своими особенностями гидрологии и гидрохимии (Фролов и др., 2005; Обзор, 2008), имеющая периодическую связь с Тихим океаном. С другой стороны – это набор узких трансокеанических котловин, разделенных подводными хребтами, но открытых в настоящее время к Атлантическому океану.

Круговороты поверхностных вод отчетливо обрисовывают гидрологические различия этих двух «половин» Северного Ледовитого океана (рис. 2), а проникновение атлантических вод в Арктический бассейн объединяет эти районы на глубинах материкового склона (рис. 3, 4).

Если в историческом плане преградами к заселению и распространению макробентоса остаются геоморфологические характеристики, и в частности, многократное прерывание и восстановление связи с Северной Пацификой, то для распространения современной фауны именно гидрологические предпосылки и преграды играют определяющую роль.

По теплой прослойке атлантических вод вдоль склона Евразийского континента проникли в Арктический бассейн мелкораковинные эврибионтные виды брахиопод *Novocrania anomala* (до острова Белый восточнее Шпицбергена) и *Cryptopora gnomon* (до острова Грезм-Белл восточнее Земли Франца-Иосифа (рис. 5)). А один из видов пикногонид *Nymphon giltayi*, известный ранее только у Ньюфаундленда, обнаружен недавно (НИС «Академик Мстислав Келдыш», 54-й рейс, 2007 г.) восточнее Новой Земли на южном склоне желоба Святой Анны.

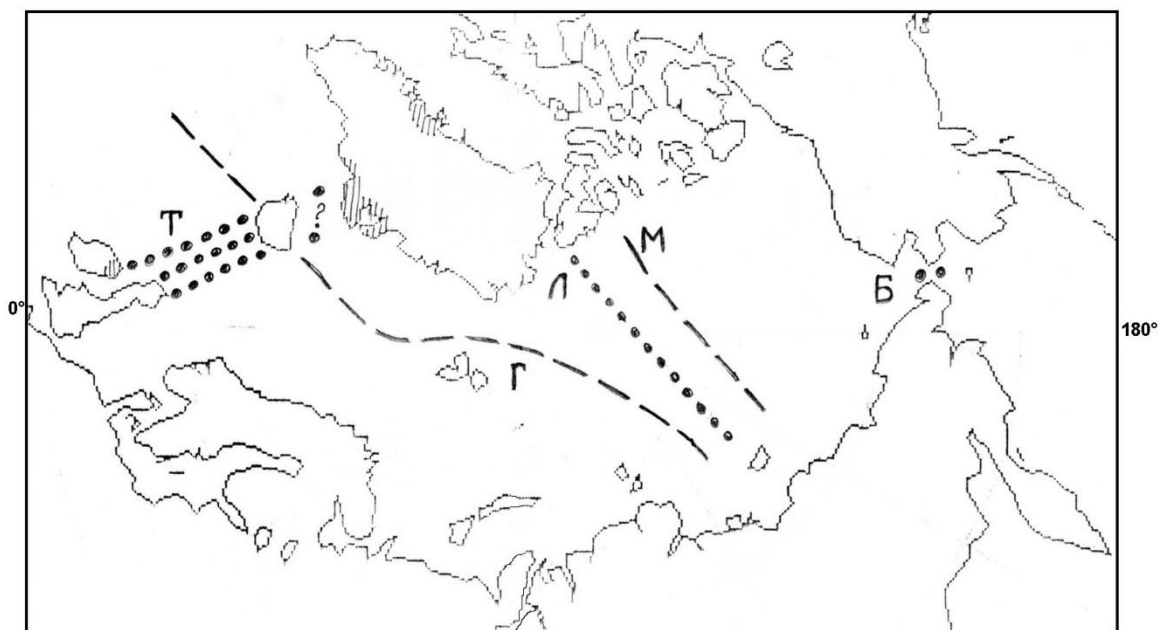


Рис. 1. Геоморфологические барьеры для распространения бентосных фаун в плиоцене (упрощенная схема по Гладенкову, 1978). Пунктиром показаны подводные хребты: Г – Гаккеля, М – Менделеева; точками – гипотетические “мосты”: Т – Туле, Б – Берингийский, Л – хребет Ломоносова; штриховкой обозначены нахождения нижнекайнозойских базальтов.

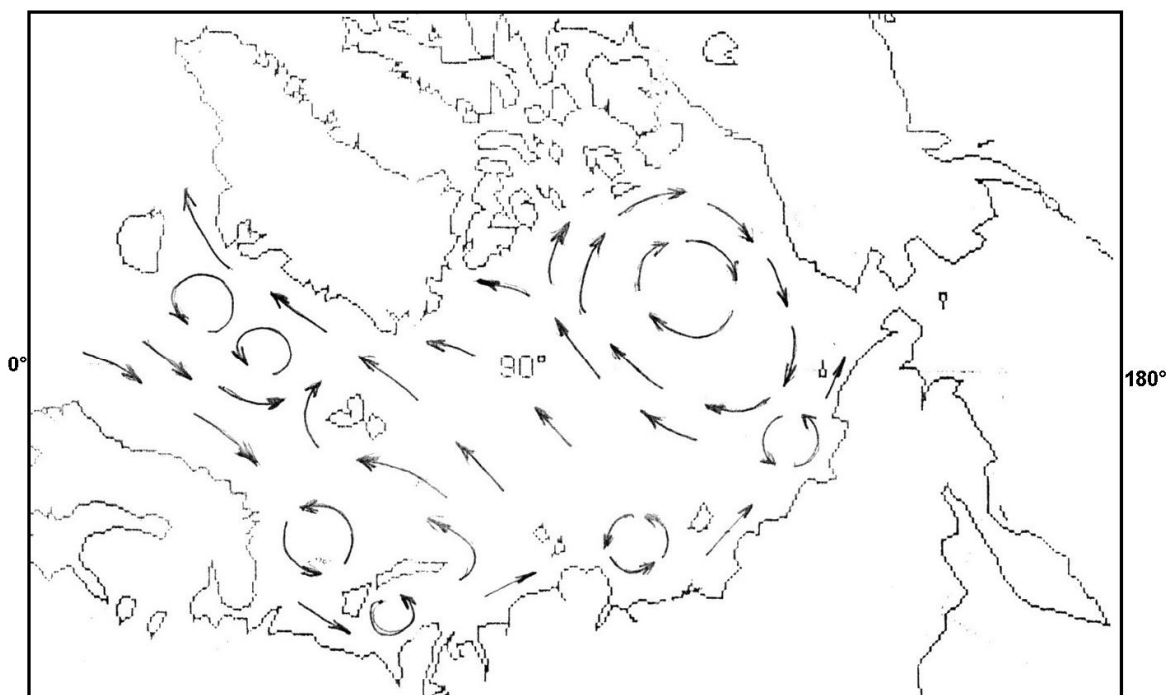


Рис. 2. Схема течений и круговоротов в бассейне Северного Ледовитого океана (по Нерман, 1989).

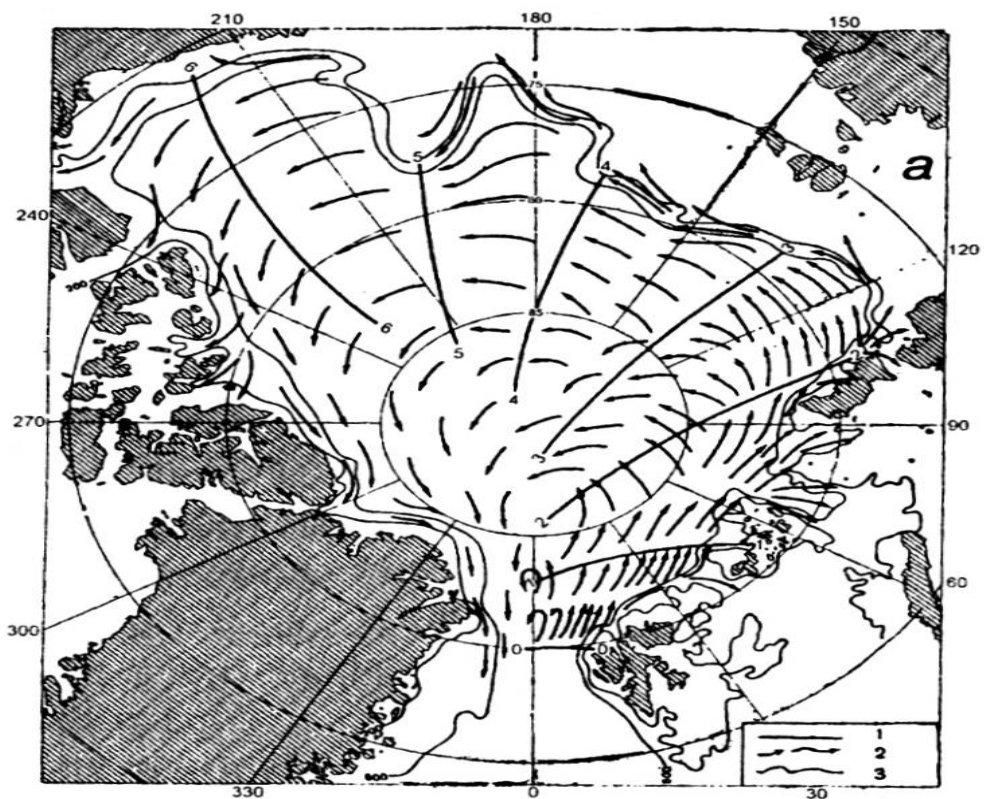


Рис. 3. Схема движения атлантических вод в слое 300-500 м в центральной части Арктического бассейна (по Тимофееву, 1960).

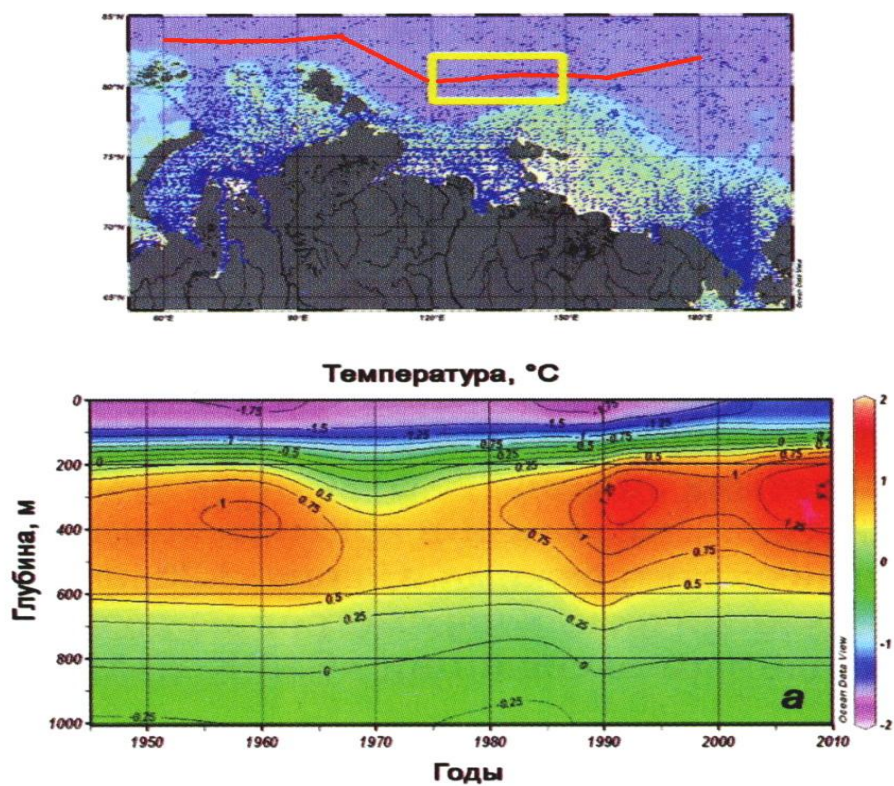


Рис. 4. Многолетнее распределение температуры в стрехне атлантических вод (Обзор... 2008).

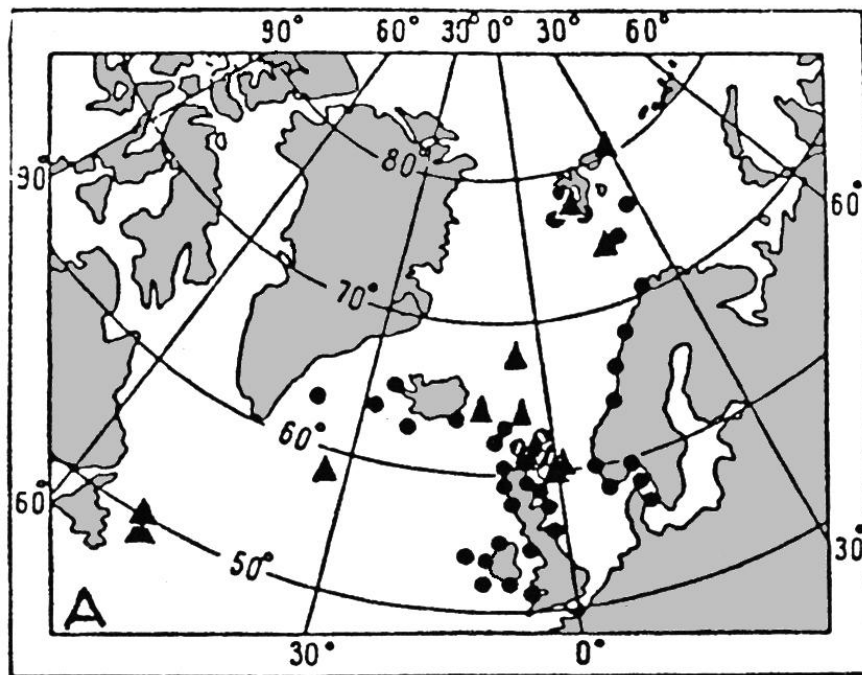
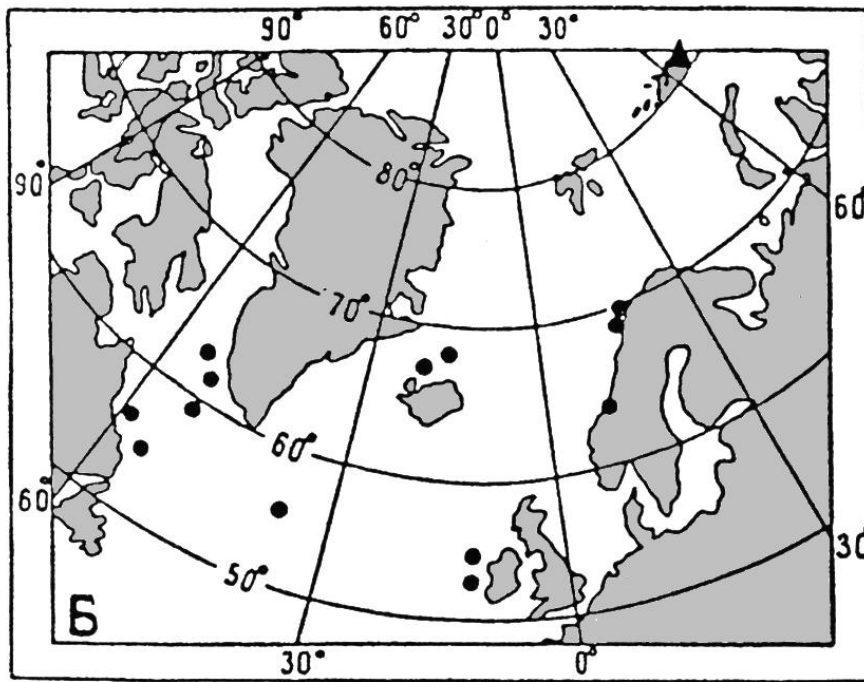


Рис. 5. Распространение атлантических видов брахиопод в Западной Арктике. А – *Novocrania anomala*, Б – *Сryptopora gnomon*. Точками показаны находения по литературным данным, треугольниками – по результатам определений в отечественных коллекциях.

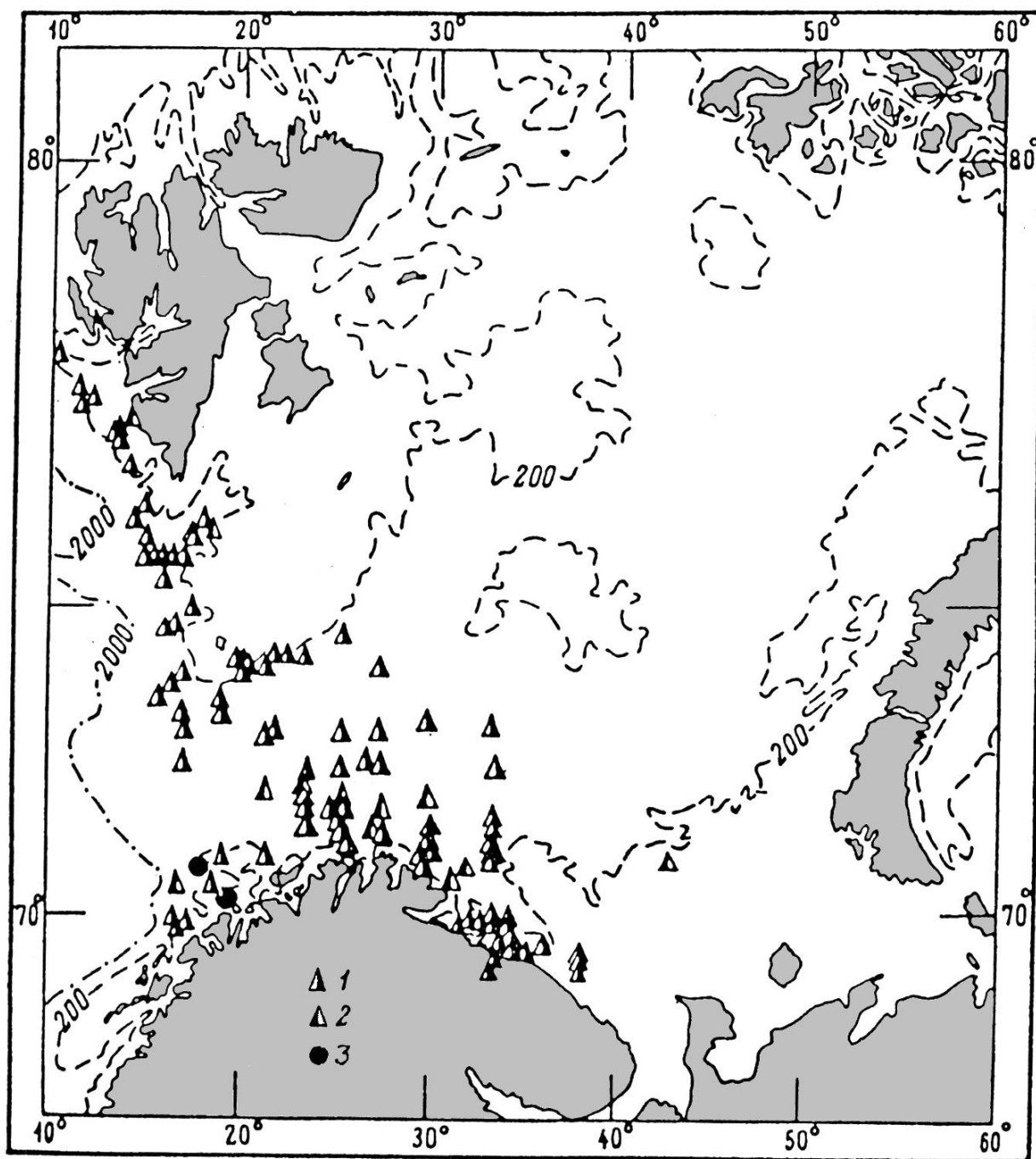


Рис. 6. Распространение бореальных видов брахиопод у берегов России и Норвегии. 1. *Terebratulina retusa*, 2. *Macandrevia cranium*, 3. *Dallina septigera*

Крупнораковинные морфологически продвинутые брахиоподы, широко распространенные в Атлантическом океане *Terebratulina retusa*, *Dallina septigera*, *Macandrevia cranium*, как и многие таксоны из других систематических групп североатлантического макробентоса, не заходят восточнее Мурманского берега (рис. 6), где прослеживается граница бореальной и арктической биогеографических областей, соответствующая современному расположению северного полярного фронта.

Таким образом, заселение Северного Ледовитого океана с атлантической стороны является многоступенчатым (градиентным) и определяется гидрологией бассейна (системой течений, структурой вод, расположением фронтальных зон), а также пределами

климатической толерантности видов. Перспективы дальнейшего продвижения видов на восток связаны только с возможностями дальнейшего потепления Арктики.

Успешно освоившимися в Арктических морях можно считать североциркумполярные арктическо-бореальные виды. Среди брахиопод это *Glaciarcula spitzbergensis* и *Hemithyris psittacea*. Первый из них происходит из бореальной Атлантики (близкие виды этого рода известны у Галифакса и берегов Португалии) и обнаруживаются в плейстоценовых отложениях юго-западной части Скандинавского полуострова и на Таймыре. *G. spitzbergensis* в Арктике выдерживает температуру до $-1,72^{\circ}\text{C}$ и соленость не менее 32,68 ‰ (Зезина, 1990), в Белое море этот вид не заходит. Если в бореальных водах обычны раковины *G. spitzbergensis* длиной 13 мм, то на мелководьях севернее Новосибирских островов самый крупный экземпляр из сборов э/с «Полярштерн» не превышает по длине 10,2 мм (Зезина, 1997 б). Второй из упомянутых видов брахиопод *H. psittacea* имеет тихоокеанское происхождение. В Арктике он обнаруживается при температуре до $-1,84^{\circ}\text{C}$. Раковины, достигающие в бореальных водах длины 30 мм, на шельфе Сибири тугорослы (Зезина, 1999). В архипелаге Семи островов при десяти кольцах замедленного роста (предположительно годовых) длина раковин этого вида достигает 23 мм, а в южной части Карского моря при 12 таких кольцах - не превышает 13 мм. В южной части желоба Святой Анны у северо-восточной оконечности Новой Земли встречены живые особи, прекратившие свой рост в длину на 8-м году жизни, но их раковины продолжали прирастать по переднему и боковым краям, формируя еще 5 колец замедленного роста и образуя очень выпуклые тугорослые сенильные раковины (рис. 7).

Максимальная плотность *H. psittacea* в сибирских морях в 7 раз меньше, чем на юго-западе Баренцева моря, и очевидно, что в арктических морях этот вид обитает при менее благоприятных для него условиях, чем в водах бореальных морей, но при меньших размерах высокоширотные брахиоподы оказываются более долгоживущими, при сравнении с тепловодными (Зезина и др., 2009).

Вся группа современных брахиопод в целом освоила арктические моря очень слабо: в бассейн Северного Ледовитого океана заходят только 7 видов из 390 видов, известных на сегодня в Мировом океане. Эти животные не показали каких-либо признаков высокоширотного видообразования. Можно считать, что брахиоподы Арктического бассейна существуют и размножаются в настоящее время на грани своих возможностей.

Морские пауки (Русногониды) демонстрируют другой пример освоения Арктики. Среди них обнаружены не только виды атлантического и тихоокеанского происхождения, но также и эндемики, сформировавшиеся автохтонно. При этом наибольшее количество эндемиков находим в шельфовых морях Евразии.

С запада на восток количество видов пикногонид уменьшается (рис.8). Северный полярный фронт, определяющий границу Бореальной и Арктической биогеографических областей, отсекает первую четверть видов и подвидов, заходящих в Арктические моря из Северной Атлантики. Следующий барьер находим на границе моря Лаптевых и Восточно-Сибирского, где из 14 видов и подвидов рода *Nymphon* остается только 9, то-есть теряется еще одна треть таксонов видового ранга.

При рассмотрении схемы поверхностной циркуляции вод (Herman, 1989; Фролов и др., 2005) становится ясно, что у Новосибирских островов существенно меняется модель поверхностной циркуляции: северо-восточный вынос вод из моря Лаптевых и северо-западный – из Канадской котловины (см. рис. 2) не способствуют продвижению фауны на восток Евразийских морей, а скорее препятствуют такому продвижению. И гидрологические препятствия для шельфовой и склоновой донной фауны, по-видимому, можно считать наиболее важными и, вероятно, даже более существенными, чем геоморфологические. Фауна Карского моря и моря Лаптевых оказывается в значительной мере изолированной, что согласуется с появлением эндемичных видов и подвидов в этих морях.

Арктический шельф Северной Америки беден видами, что может быть следствием гидрологических преград, однако определенную роль может играть меньшая степень изученности североамериканского шельфа и склона по сравнению с евразийским.

Среди высокоширотных пикногонид отмечается формирование путем сохранения ювенильных признаков у половозрелых и размножающихся особей. В отличие от признаков недоразвития и упрощения, наблюдаемых в процессе эволюции многих систематических групп беспозвоночных животных, у морских пауков могут сохраняться клешни на первой паре конечностей (хелифор), что характерно только для молодых особей. С возрастом эти клешни как правило редуцируются. Ранее педоморфоз у пикногонид (половое созревание и размножение при незаконченном физическом развитии особей) как эволюционно закрепленное свойство был известен только у глубоководных видов (рис. 9, 10). Это было показано для *Colossendeis angusta* (из сборов э/с «Винязь» в Японском желобе) и для *Ascorhynchus abyssi* (из сборов э/с «Полярштерн» в районе хребта Ломоносова).

На примере рода *Achelia* удалось выявить процесс высокоширотного педоморфного видообразования: на опресненных мелководьях Карского моря обнаружена целая популяция *Achelia borealis neotenica* - подвида, известного первоначально по единственному экземпляру из пролива Югорский Шар и отличающегося от исходного северотихоокеанского подвида *Achelia borealis japonica* сохранением клешней на хелифорах половозрелых и размножающихся особей (рис. 11, 12).



Рис. 7. Кольца нарастания на раковине *Hemithyris psittacea* с южного склона желоба Святой Анны (“Академик Мстислав Келдыш”, 54-й рейс, 2007 г, ст. 4988).

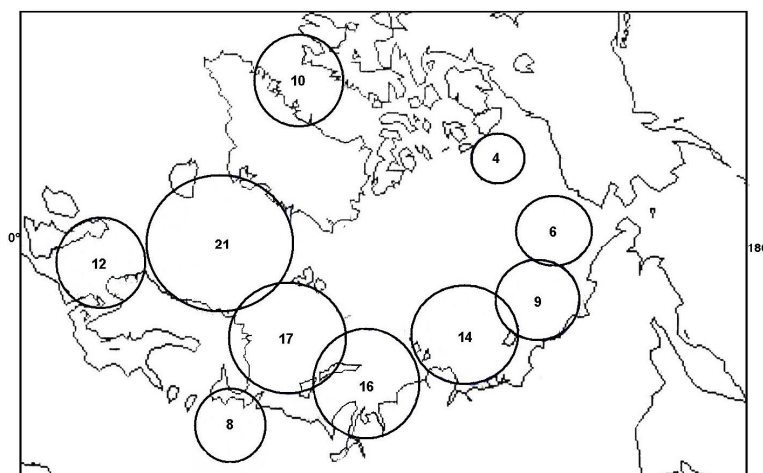


Рис. 8. Количество видов и подвидов рода *Nymphon* в каждом из морей Арктического бассейна.

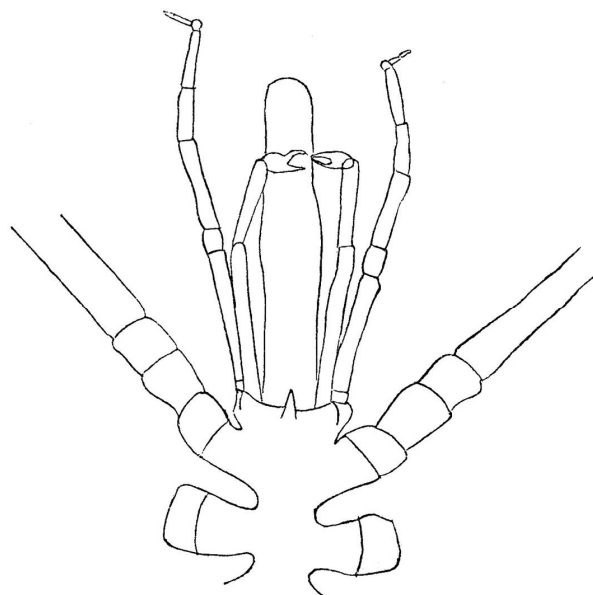


Рис. 9. Передний конец тела молодого экземпляра *Colossendeis angusta* из Северного моря, сохранивший клешни на I паре конечностей (из Шимкевич, 1929).

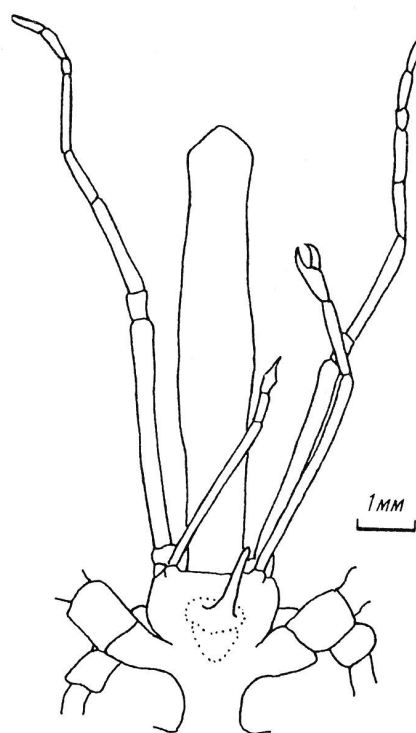


Рис. 10. Передний конец тела половозрелого экземпляра *Colossendeis angusta* из Японского желоба с глубины 5450 м. Сохранены клешни на I паре конечностей (из Турпаева, 1989).

Таким образом, подвижные хищные пикногониды имеют более продвинутую форму проникновения, расселения и эволюционного развития в арктических морях, чем брахиоподы, прикрепленные сестонофаги-седиментаторы. Однако и те и другие имеют пелагическую личинку, и их распространение в современных морях в наибольшей мере зависит от гидрологических условий (направления течений и расположения теплой промежуточной прослойки атлантических вод) в то время, как сам факт вселения в Арктику прямо или косвенно связан с условиями геоморфологического характера (раскрытия путей из Атлантического океана, погружения подводных хребтов, подъема и опускания Берингии).

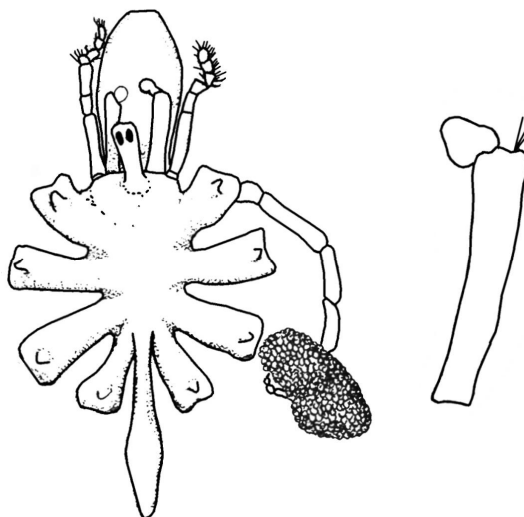


Рис. 11. Половозрелый экземпляр *Achelia borealis japonica* из работы Лозина-Лозинского, 1933.



Рис. 12. Половозрелый экземпляр *Achelia borealis neotenica* из сборов НИС “Академик Мстислав Келдыш”, 54-й рейс, 2007 г.