

# Проблемы зарождения и эволюции БИОСФЕРЫ

## 2

Допланетная стадия развития  
Солнечной системы

Реконструкция химических  
и геологических условий  
на ранней Земле

Теоретические и экспериментальные  
исследования предбиологических  
химических систем

События и факторы  
эволюции биосферы



URSS

Под редакцией  
академика  
Э. М. Галимова

# **ПРОБЛЕМЫ ЗАРОЖДЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ БИОСФЕРЫ**

**Допланетная стадия развития  
Солнечной системы**



**Реконструкция химических и геологических  
условий на ранней Земле**



**Теоретические и экспериментальные  
исследования  
предбиологических химических систем**



**События и факторы  
эволюции биосферы**

**Под редакцией  
академика Э. М. Галимова**

**Совет Подпрограммы 1  
Программы № 28 Президиума РАН  
«Проблемы происхождения жизни  
и становления биосферы»**



**URSS**

**МОСКВА**



**Проблемы зарождения и эволюции биосферы: Допланетная стадия развития Солнечной системы. Реконструкция химических и геологических условий на ранней Земле. Теоретические и экспериментальные исследования предбиологических химических систем. События и факторы эволюции биосферы / Под ред. Э. М. Галимова.**  
М.: КРАСАНД, 2013. — 640 с.

Настоящая книга является продолжением коллективной монографии «Проблемы зарождения и эволюции биосферы», опубликованной в издательстве URSS в 2008 г. Представленные в ней работы являются продолжением исследований, проводившихся ранее по одноименной программе Президиума РАН. Сборник объединяет результаты исследований ученых, работающих в разных областях, использующих разные подходы, но связанных общим интересом к проблеме происхождения и эволюции жизни.

Опыт исследования одной из фундаментальных проблем естествознания — проблемы происхождения жизни — объединенными усилиями специалистов в области геохимии, физики, химии, биологии и математики, является уникальным. Полученные результаты и высказанные идеи будут интересны широкому кругу научных работников разного профиля и студентов.

Издательство «КРАСАНД». 117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56.  
Формат 60×84/8. Печ. л. 80. Зак. № 1908

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография №1». 428019, г. Чебоксары, пр-т. И. Яковлева, 15.

ISBN 978-5-396-00499-3

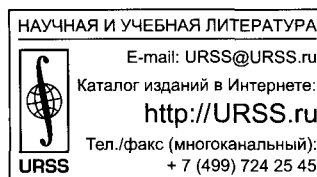
© Российская академия наук, 2012

© КРАСАНД, 2012

11624 ID 168976



9 785396 004993



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельцев.

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

Предисловие (Э. М. Галимов) .....	7
-----------------------------------	---

### Глава I. Допланетная стадия развития Солнечной системы

<i>М. Я. Маров, В. А. Дорофеева, А. В. Русол, А. В. Колесниченко, А. Е. Королев, А. А. Самылкин, А. Б. Макалкин, И. Н. Зиглина</i>	
Моделирование формирования и ранней эволюции допланетных тел .....	13
<i>К. В. Брушлинский, Г. В. Долголева, В. Т. Жуков, Е. А. Забродина, М. С. Легкоступов, И. С. Меньшов, Л. А. Плинер</i>	
К вопросу об эволюции протопланетного диска Солнца .....	33
<i>Э. М. Галимов</i>	
Анализ изотопных систем (Hf–W, Rb–Sr, J–Pu–Xe, U–Pb) применительно к проблеме формирования планет на примере системы Земля—Луна .....	47
<i>А. А. Ле-Захаров, А. М. Кривцов</i>	
Расчет столкновительной динамики гравитирующих частиц для моделирования образования системы «Земля—Луна» в результате гравитационного коллапса пылевого облака .....	61
<i>О. Л. Кусков, В. А. Кронрод</i>	
Моделирование теплового режима Луны инверсией сейсмических данных .....	83
<i>А. В. Витязев, Г. В. Печерникова</i>	
Астрофизика и слабая форма гипотезы панспермии .....	99

### Глава II. Реконструкция химических и геологических условий на ранней Земле

<i>А. А. Кадик</i>	
Формирование N–C–H–O летучих соединений ранней Земли при плавлении мантии и сегрегации металлической фазы .....	111
<i>Э. М. Галимов, Ю. В. Наточин, Б. Н. Рыженко, Е. В. Черкасова</i>	
Термодинамическое моделирование химического состава первичной водной фазы Земли .....	125
<i>Е. В. Бибикова, А. А. Федотова, С. Клаэссон, М. О. Аносова, Л. В. Шумлянский</i>	
Время зарождения континентальной коры в ранней истории Земли: изотопное и геохимическое (U–Th–Pb, Lu–Hf, REE) изучение терригенных цирконов архейских метаосадочных пород Сарматии .....	147

---



<i>А. А. Новоселов, С. А. Силантьев</i>	
Баланс вещества в системе «атмосфера—гидросфера—кора» ранней Земли .....	167
<i>Е. Б. Лебедев, Э. М. Галимов</i>	
Физико-химические условия экспериментального моделирования формирования металлического ядра Луны в условиях частичного плавления .....	183

### Глава III. Теоретические и экспериментальные исследования предбиологических химических систем

<i>А. И. Коновалов, Л. Я. Захарова</i>	
Самоорганизация амфифильных соединений как основа эволюции биосистем: от модельных синтетических супрамолекулярных ансамблей к сложным гибридным биоорганическим и биологическим объектам .....	199
<i>Ю. В. Наточин</i>	
Катионы окологклеточной среды — от возникновения жизни к появлению внутренней среды животных .....	217
<i>В. И. Баранов, Л. А. Грибов, И. В. Михайлов</i>	
Дополнительность детерминизма и множественности — необходимое условие существования биосферы .....	231
<i>В. А. Аветисов</i>	
О первичных носителях селективных функций .....	247
<i>В. А. Дементьев</i>	
Некоторые вопросы химической эволюции, решаемые средствами молекулярного моделирования .....	265
<i>С. Д. Варфоломеев, С. В. Луцкина, О. Н. Карпукhin</i>	
Предбиологическая эволюция макромолекул. Термоцикл — условие синтеза и комбинаторного отбора .....	287
<i>М. С. Крицкий, Т. А. Телегина, Ю. Л. Вечтомова, М. П. Колесников, Т. А. Людникова, А. А. Буглак</i>	
Фотохимические реакции флавинов в эволюции процессов преобразования энергии солнечного излучения .....	307
<i>А. В. Лобанов, Г. В. Синько, Г. Г. Комиссаров</i>	
Молекулярные и ассоциированные хлорофилл и хлорофиллид: координационные и фотохимические свойства в реакциях пероксида водорода .....	319
<i>В. А. Илатовский, Г. В. Синько, Г. А. Птицын, Г. Г. Комиссаров</i>	
Исследование фотоэлектрохимических свойств дисперсных систем, содержащих хлорофилл и его синтетические аналоги в виде тонких слоев на поверхности инертных и металлизированных носителей .....	335

<i>О. С. Неделина, О. Н. Бржевская, Е. Н. Дегтярев, А. С. Зубков, Л. А. Чернозатонский</i>	
Молекулярные анионы и их предшественники в формировании электрон-транспортных цепей, сопряженных с синтезом АТФ .....	347
<i>В. Л. Рапопорт, В. М. Малкин, Е. А. Сафаргалеева, К. И. Решетова, В. В. Горючко</i>	
Люминесцентное исследование первичных стадий химической эволюции с участием прочносвязанных стэкинг-агрегатов аденина и урацила .....	365
<i>И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова, Г. В. Синько, Г. Г. Комиссаров</i>	
Влияние пероксида водорода на фотосинтетические модельные системы .....	373
<i>С. В. Цыганкова, А. А. Формановский, А. А. Чинарев, А. Б. Тузиков, Н. В. Бовин</i>	
Ассоциация олигоглицинов на слюде .....	381
<i>Е. А. Кузичева, М. Б. Симаков, Н. Б. Гонтарева</i>	
Влияние метеоритных подложек и лунного грунта на пребиотический синтез нуклеотидов .....	395
<i>С. А. Маракушев, О. В. Белоногова</i>	
Зарождение примитивного хемоавтотрофного метаболизма в гидротермах и происхождение предковых таксонов прокариот .....	403
<i>Г. Г. Манагадзе</i>	
Плазменные процессы в миссии Deep Impact .....	421

#### Глава IV. События и факторы эволюции биосферы

<i>А. Л. Верещака, Д. Н. Кулагин, А. А. Лунина, А. С. Микаэлян, А. Е. Сивкович, А. Н. Ступникова</i>	
Роль фронтальных зон в эволюции морских экосистем .....	441
<i>М. С. Бараиш</i>	
Причины великого вымирания на границе перми и триаса .....	461
<i>М. А. Семихатов, В. Н. Сергеев, Н. Г. Воробьева, Н. М. Чумаков</i>	
Вендская микробиота уринской свиты Патомского комплекса Средней Сибири: биостратиграфическое и эволюционное значение .....	477
<i>М. А. Ахметьев, Г. Н. Александрова, В. Н. Беньямовский, Ю. О. Гаврилов, Н. И. Запорожец, С. М. Ляпунов, Т. В. Орешкина, К. А. Печникова, Б. Г. Покровский, Е. А. Щербинина</i>	
Результаты биостратиграфического, литологического и изотопно-геохимического изучения экосистемных событий рубежа палеоцена и эоцена .....	499
<i>Ю. Б. Гладенков, В. А. Захаров, В. Г. Ганелин, А. Ю. Гладенков, А. В. Дронов, О. А. Корчагин, М. А. Rogov</i>	
Новые подходы к расшифровке развития палеоэкосистем фанерозоя бореального пояса .....	525



<i>Т. В. Кулаковская, Н. А. Андреева, Н. А. Бреус, В. М. Вагабов, В. В. Дмитриев, Л. П. Рязанова, И. С. Кулаев</i>	
Исследование минералообразования в живых системах на примере фосфорных минеральных соединений у дрожжей .....	551
<i>О. Н. Зезина</i>	
О продолжительности существования облигатных родов современной морской фауны в разных широтных фаунистических поясах (по материалам исследования брахиопод) и о возможностях океанологических палеореконструкций .....	561
<i>Г. Н. Батулин</i>	
Металлоносность биогенных фосфатных отложений Майкопского моря и зон апвеллинга в современном океане .....	567
<i>П. Н. Маккавеев</i>	
Изменения карбонатного равновесия вод Мирового океана в прошлом .....	581
<i>М. М. Филиппов, Н. С. Бискэ</i>	
Феномен «Шуньга» и его аналоги .....	597
<i>Е. Ю. Голубкова, Е. Г. Раевская, А. В. Ивановская</i>	
Закономерности латерального распространения микрофоссилий в вендских нефтегазоносных отложениях непского свода Непско-Ботубинской антеклизы Восточной Сибири .....	615
<i>В. Н. Подковыров</i>	
Литогеохимия вендских отложений юго-востока Сибирской платформы .....	621
<i>Т. Н. Герман</i>	
Конструктивные особенности древних дрожжевидных клеток <i>Eosaccharomyces</i> .....	629
<i>А. Г. Малыгин</i>	
Осцилляции жизнеспособности мышей в процессе их роста и старения .....	635

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Эту книгу можно рассматривать в качестве второго тома к ранее опубликованной коллективной монографии «Проблемы биосферы и ее эволюции» (изд-во URSS, 2009). Представленные здесь работы являются продолжением исследований, проводившихся ранее (2006–2008) по одноименной программе Президиума РАН.

Сборник объединяет результаты исследований ученых, работающих в разных областях, использующих разные подходы, но связанных общим интересом к проблеме происхождения и эволюции жизни.

Никто не предложил решения, которое было бы принято всеми. Элементы дискуссии и разногласий между авторами присутствуют и в этом сборнике.

Но в целом можно сказать, что публикуемые материалы отражают представления, складывающиеся в российской школе исследования происхождения и эволюции биосферы. Она отличается, прежде всего, тем, что включает в качестве неременной составляющей представление о ранней истории Земли, в частности механизме возникновения системы Земля—Луна. Именно здесь проявляется наиболее отчетливое отличие отечественной школы от западной. Кажется странным, что возможны какие-то географические или национальные различия в научных взглядах. На самом деле в вопросах, где еще нет окончательного решения, может устанавливаться система согласованных взглядов в рамках отдельной научной школы. Процесс установления и смены парадигм достаточно инерционный.

В западной научной литературе до сих пор доминирует представление об образовании Земли и Луны в результате катастрофического столкновения двух тел планетарного размера. Согласно этой гипотезе столкновение привело к обширному плавлению. Из расплава и пара, выброшенных на околоземную орбиту, сформировалась Луна. Эта гипотеза имеет, на мой взгляд, ряд фатальных недостатков. Альтернативой является представление об образовании Земли и Луны в качестве двойной системы из общего газопылевого супрапланетного сгущения.

В этом сборнике я помещаю статью, в которой обе концепции — мегаимпакта и фрагментации газопылевого облака — обсуждаются в сравнительной манере с точки зрения того, в какой мере та или другая удовлетворяет ограничениям, вводимым изотопными системами (Hf–W, Rb–Sr, U–Pb, J–<sup>129</sup>Xe, Pu–<sup>136</sup>Xe). Изотопные данные хорошо согласуются с идеей фрагментации газопылевого облака. Проблема, однако, состоит в том, что время аккреции Земли из газопылевого облака в этой модели оказывается необычно большим: ~ 120 млн лет. Это ставит вопрос об условиях формирования и достаточно длительного существования предпланетных газопылевых образований.

В настоящем томе эта проблема рассматривается в ряде работ: К. В. Брушлинского с соавторами, М. Я. Марова с соавторами, А. А. Ле-Захарова и А. М. Кривцова, О. Л. Кус-



кова и В. А. Кронрода. Хотя сделанные там оценки носят предварительный характер, они дают основание думать, что нас ожидает крупный шаг вперед в понимании механизма образования и эволюции планетных систем.

Непосредственным продолжением рассмотрения механизма образования Земли как планеты является исследование ее ранней истории — первичной дифференциации и эволюции окислительно-восстановительного потенциала (Е. В. Бибикова с соавторами, А. А. Кадик).

В центре внимания в этом сборнике, как и в предыдущем, находится проблема происхождения и эволюции жизни.

В чем состоит феномен жизни? Наиболее часто называемые признаки жизни — способность к размножению, самовоспроизведение, специфика структур органических соединений — не уникальны для жизни и могут быть присущи искусственно созданным объектам. Наиболее общим представляется утверждение, что жизнь — это явление возрастающего упорядочения материи.

В этом своем главном проявлении феномен жизни находится, казалось бы, в конфликте с самым общим законом эволюции материи — законом, согласно которому все предоставленное самому себе движется в сторону разупорядочения, в сторону хаоса и беспорядка, т. е. в сторону увеличения энтропии.

В сборнике есть несколько замечательных работ, рассматривающих механизмы возникновения сложных структур из простых предшественников (А. И. Коновалов и Л. Я. Захарова, С. Д. Варфоломеев с соавторами, В. И. Баранов с соавторами). Синтез супрамолекулярных структур, идущий в определенных условиях самопроизвольно, и молекулярные механизмы передачи информации подталкивают к идее, что «самоорганизация — фундаментальное свойство материи». Но это опасное утверждение. Оно предполагает наличие цели. Примеров упорядочения вне всякой связи с жизнью можно привести множество. Дайте источник энергии, обеспечьте диспропорционирование энтропии — и получите акт упорядочения. Но жизнь — это последовательно *возрастающее* упорядочение. Главное не в том, как и почему упорядочение возникает, а почему оно возрастает.

Этот вопрос фактически разделяет науку и религию. Существует ли в природе объективный механизм построения из хаотического мира атомов и молекул высокоорганизованной, включая разум, материи? Или во вселенной существует творческое начало, как бы мы его ни называли, которое может выстраивать мир в соответствии с известной ему целью. Если второе — то наука обречена копаться в деталях, пытаясь из любопытства уяснить действия творца. Если первое — то предстоит ответить на вопрос, как может развиваться все возрастающее упорядочение материи, наперекор, казалось бы, безусловному опыту, сформулированному в виде второго закона термодинамики. Опыту, свидетельствующему, что все сущее, предоставленное самое себе, т. е. без направляющей руки создателя (Бога или носителя разума), приходит к разрушению, распаду и хаосу.

Естественный отбор играет осмысленную роль при существовании цели. У живых организмов есть цель — выживание. Естественный отбор как путь к достижению этой цели лежит в основе концепции дарвинизма. Но на уровне молекул понятие выживания вырож-

дается в соотношение химических потенциалов. Оптимальное их соотношение наступает в равновесии, т. е. не предполагает эволюции.

Я свою точку зрения по поводу концепции «развивающегося упорядочения» излагал (в том числе в предшествующем томе «Проблемы происхождения и эволюции биосферы»). Поэтому не буду на этом далее останавливаться.

Хочу обратить внимание на интересные статьи М. Ф. Крицкого с соавторами, В. А. Дементьева, а также на блок работ, посвященных проблемам фотохимии (О. С. Неделина с соавторами, В. Л. Рапопорт с соавторами, несколько работ Г. Г. Комиссарова с соавторами).

Заключительная часть книги посвящена рассмотрению разных аспектов эволюции биосферы. Эта тема настолько обширна и многопланова, что нельзя ожидать ее систематического изложения в нескольких статьях, написанных разными авторами. Тем не менее здесь есть немало ценных наблюдений и идей.

Нужно иметь в виду, что предлагаемая книга — не монография, написанная по заранее составленному плану. Это собрание результатов работы более 40 научных групп 11 академических учреждений, вовлеченных в исследования по Программе № 25 Президиума РАН (Подпрограмме I: «Проблемы зарождения и эволюции биосферы»). Отсутствие концептуальной связанности является неизбежным недостатком такого произведения. Зато его преимуществом является автономная ценность каждой отдельно взятой статьи без необходимости обращаться к текстам, изложенным в других частях книги.

*Координатор Программы № 25  
академик Э. М. Галимов*



# ГЛАВА I

---

---

## **ДОПЛАНЕТНАЯ СТАДИЯ РАЗВИТИЯ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ**

---

---

<i>М. Я. Маров, В. А. Дорофеева, А. В. Русол, А. В. Колесниченко, А. Е. Королев, А. А. Самылкин, А. Б. Макалкин, И. Н. Зиглина</i>	
Моделирование формирования и ранней эволюции допланетных тел .....	13
<i>К. В. Брушлинский, Г. В. Долголева, В. Т. Жуков, Е. А. Забродина, М. С. Легкоступов, И. С. Меньшов, Л. А. Плинер</i>	
К вопросу об эволюции протопланетного диска Солнца .....	33
<i>Э. М. Галимов</i>	
Анализ изотопных систем (Hf–W, Rb–Sr, J–Pu–Xe, U–Pb) применительно к проблеме формирования планет на примере системы Земля—Луна .....	47
<i>А. А. Ле-Захаров, А. М. Кривцов</i>	
Расчет столкновительной динамики гравитирующих частиц для моделирования образования системы «Земля—Луна» в результате гравитационного коллапса пылевого облака .....	61
<i>О. Л. Кусков, В. А. Кронрод</i>	
Моделирование теплового режима Луны инверсией сейсмических данных .....	83
<i>А. В. Витязев, Г. В. Печерникова</i>	
Астрофизика и слабая форма гипотезы панспермии .....	99

---

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ И РАННЕЙ ЭВОЛЮЦИИ ДОПЛАНЕТНЫХ ТЕЛ

---

*М. Я. Маров<sup>(\*)</sup>, В. А. Дорофеева<sup>(\*)</sup>, А. В. Русол<sup>(\*)</sup>, А. В. Колесниченко<sup>(\*\*)</sup>,  
А. Е. Королев<sup>(\*\*)</sup>, А. А. Самылкин<sup>(\*\*)</sup>, А. Б. Макалкин<sup>(\*\*\*)</sup>, И. Н. Зиглина<sup>(\*\*\*)</sup>*

*<sup>(\*)</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.*

*<sup>(\*\*)</sup> Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН.*

*<sup>(\*\*\*)</sup> Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта РАН.*

Методами математического моделирования исследовано поведение твердого вещества в околосолнечном газопылевом протопланетном диске от начала аккумуляции мелкой пыли до образования первых планетезималей в зоне земных планет. Проведено численное моделирование процессов кластерообразования, рассмотрены механизмы образования и роста пылевых сгущений за счет поглощения пыли и при столкновительных взаимодействиях, оценены значения их важнейших параметров. Сделан вывод, что в зоне Земли планетезимали массой  $\sim 10^{21}$ – $10^{22}$  г и радиусом 50–100 км могли образовываться за время  $\sim 10^3$ – $10^4$  лет. С помощью численного эксперимента исследован процесс ударного взаимодействия тел с учетом скорости и характера их соударений, а также внутренней структуры тел. Сравнение полученных оценок скоростей радиального дрейфа сгущений и твердых тел к Солнцу со скоростями их разрушения и роста позволило сделать вывод, что в состав планет вошло не более нескольких процентов всей массы пыли околосолнечного диска, и таким образом, начальная его масса могла достигать  $\sim 10\%$  массы Солнца. Проведенное моделирование эволюции пылевой околосолнечного диска, позволяет существенно расширить представления о ключевых механизмах, лежащих в основе формирования и ранней эволюции планетных тел, в том числе и Земли, и зарождения ее биосферы.

### Введение

Проблема зарождения жизни напрямую связана с допланетной стадией формирования Солнечной системы, образованием и ранней эволюцией Земли и планет земной группы. К сожалению, несмотря на колоссальный прогресс в изучении внеземного вещества, получение данных наблюдений околозвездных аккреционных дисков, открытие экзопланет, совершенствование теоретических подходов и методов математического моделирования, мы еще далеки от решения многих ключевых проблем планетной космогонии.

Одна из таких проблем — поиск физического механизма объединения исходных пылевых частиц субмикронного и микронного размера в протопланетные тела. Ранее (Маров и др., 2008) нами были подробно проанализированы результаты экспериментальных и теоретических исследований роста мелких пылевых частиц с учетом действия поверхностных сил при взаимных столкновениях в условиях газопылевого околосолнечного протопланетного диска. Было показано, что вероятность

слипания частиц понижается, когда образовавшиеся агрегаты становятся больше  $d \sim 0,1$ – $1$  см, а при увеличении размеров до  $d \gg 10$  см она стремится к нулю. Были приведены дополнительные аргументы против образования планетезималей путем прямого роста при парных столкновениях частиц, в частности, быстрый дрейф к Солнцу тел метрового размера в результате потери ими углового момента при их торможении газом. Расчеты показали, что тела размером  $d \sim 1$  м с радиального расстояния Земли достигают Солнца за время  $\sim 100$  лет, из чего следует, что рост тел от дециметровых до километровых размеров, вероятнее всего, происходил в пылевых сгущениях или вихрях.

Предложен механизм, согласно которому твердые частицы могли накапливаться в крупномасштабных долгоживущих вихрях, которые образуются в протопланетных дисках в результате бароклинных гидродинамических неустойчивостей этих дисков (Klahr; Bodenheimer, 2003; Колесниченко, Маров, 2006, 2009). Чтобы агломераты частиц могли удерживаться и накапливаться в таких вихрях, требуется, чтобы начальные размеры аг-

Таблица 1

Начальные и конечные параметры пылевых сгущений (масса  $M$ , радиус  $R$ , плотность  $\delta$  и угловая скорость  $\omega$ ), образующихся в результате их гравитационного сжатия за время  $t_c$ , в зависимости от размеров составляющих их частиц ( $d$ )

$d$ (см)	1	2	4	10	20
$t_c$ (лет)	190	61	16	1,9	0,3
$M_0$ (г)	$3,8 \times 10^{20}$	$3,8 \times 10^{20}$	$3,2 \times 10^{20}$	$1,6 \times 10^{20}$	$6,8 \times 10^{19}$
$R_0$ (см)	$8 \times 10^8$	$8 \times 10^8$	$7,3 \times 10^8$	$5,2 \times 10^8$	$3,4 \times 10^8$
$R_1$ (см)	$1,6 \times 10^8$	$1,6 \times 10^8$	$1,3 \times 10^8$	$6,2 \times 10^7$	$2,7 \times 10^7$
$\delta_1$ (г/см <sup>3</sup> )	$7,0 \times 10^{-5}$	$7,0 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-4}$
$\omega_1$	$13\Omega$	$13\Omega$	$15\Omega$	$35\Omega$	$78\Omega$

ломератов были  $\sim 10$  см. По оценке (*Heng, Kenyon, 2010*) размеры захватываемых в вихри частиц и их агломератов находятся в интервале от 1 мм до 10 см. Поскольку относительные скорости частиц внутри таких вихрей очень малы, предполагается, что при столкновениях агломератов частиц внутри вихрей может происходить их объединение, приводящее к аккумуляции крупных самогравитирующих тел размером 0,1–1 км. Однако предположение о такой аккумуляции в настоящее время не подтверждено экспериментально. Поэтому в данной работе авторами были исследованы особенности образования, эволюции и времени существования пылевых сгущений, образующихся при гравитационной неустойчивости пылевого субдиска.

## 1. Параметры пылевых сгущений, образующихся в пылевом субдиске

Пылевой субдиск образуется при оседании наиболее крупных ( $\geq 10$  см) пылевых агрегатов к средней плоскости газопылевого диска и представляет собой плотный слой пылевого вещества с массовым содержанием газа  $\sim 1\%$  от массы пыли. Образование в субдиске пылевых сгущений происходит в результате гравитационной неустойчивости при достижении некоторого критического значения плотности пыли. В работе (*Маров и др., 2008*) было показано, что наиболее вероятным механизмом уплотнения пылевого субдиска является его сжатие в радиальном направлении в процессе дрейфа частиц, находящихся внутри слоя, к центральной звезде. Расчеты показали, что

характерные времена радиального сжатия пылевого субдиска до достижения критической плотности и образования первых пылевых сгущений в области планет земной группы составляют от 0,05 млн лет (для области  $r = 0,7$  а. е.) до 0,1 млн лет (для области  $r = 2,5$  а. е.).

Были также оценены время образования и массы первичных пылевых сгущений в зависимости от размеров образующих их пылевых агрегатов. Так, при размере частиц  $\sim 1$  см, массы первичных сгущений составляют  $1 \times 10^{20} \text{ г} < M < 9 \times 10^{21} \text{ г}$ , а при размере  $\sim 10$  см —  $4 \times 10^{20} \text{ г} < M < 1 \times 10^{22} \text{ г}$ . Время образования сгущений в обоих случаях по порядку не превышает  $10^2$  лет. При этом происходило сжатие сгущения под действием собственного тяготения до тех пор, пока центробежная сила не уравнивает силу гравитации. Из этого условия получаются следующие значения радиуса сжавшегося сгущения  $R_1$  и его угловой скорости вращения  $\omega_1$ :

$$R_1 = \frac{\alpha^2 R_0^4 \Omega^2}{M_0 G}, \quad \omega_1 = \frac{M_0^2 G^2}{\alpha^3 \Omega^3 R_0^6}. \quad (1)$$

Значение коэффициента  $\alpha$  варьируется от 0,2 до 0,7 в зависимости от формы сгущения (*Сафронов, 1969*); в расчетах принималось  $\alpha = 0,5$ . Полученные результаты оценок параметров сгущений до и после их сжатия для различных размеров составляющих его агломератов пылевых частиц представлены в табл. 1.

Другой важный параметр — время существования пылевых сгущений. Для его оценки нами было рассмотрено соотношение времени радиального дрейфа сгущения к Солнцу (до  $r = 0,1$  а. е.) из-за трения об окружающий их газ и времени, за



которое сгущение уплотняется, превращаясь в твердое тело в процессе своего роста за счет поглощения пыли и столкновений с другими сгущениями. Расчеты проводились для условия  $r = 1$  а. е.

Радиальный дрейф пылевых сгущений к Солнцу происходит за счет трения об окружающий газ. Сгущения, обращающиеся вокруг Солнца с кеплеровской скоростью  $V_K$ , испытывают лобовое сопротивление газа, движущегося вокруг Солнца со скоростью меньше кеплеровской на величину  $\Delta V_g = A c_i^2 / \varepsilon V_K$  из-за частичной компенсации притяжения Солнца радиальным градиентом давления газа в пылегазовом субдиске. Величина  $c_i = (R_g T / \mu)^{1/2}$  — изотермическая скорость звука в газе,  $R_g$  — газовая постоянная,  $\mu$  — средняя молярная масса газа, параметр  $A = (p + q/2 + 3/2)/2$  содержит показатели степени в заданных радиальных распределениях поверхностной плотности и температуры газа в субдиске  $\sigma_g = \sigma_{g1} (r/1 \text{ а. е.})^{-p}$ ,  $T = T_1 (r/1 \text{ а. е.})^{-q}$ , в которых значения параметров при  $r = 1$  а. е. помечены нижним индексом 1. Параметр  $\varepsilon = \rho_d / \rho_g$  — отношение плотностей твердой и газовой фаз в субдиске. По результатам расчета модели эволюции субдиска (Маров и др., 2008) получено  $\varepsilon = 150$  в области  $r \approx 1$  а. е. В результате сопротивления газа сгущения передают ему угловой момент и, уменьшая радиус своих орбит, приближаются к Солнцу. Из решения задачи орбитального движения крупного тела, испытывающего притяжение центрального тела и силу сопротивления со стороны окружающей среды, можно рассчитать скорость радиального дрейфа сгущения с массой  $M$  и плотностью  $\rho_c$ , используя соотношение

$$V_r = -\frac{dr}{dt} = B \left( \frac{r}{1 \text{ а. е.}} \right)^{-p+q/2},$$

$$\text{где } B = 0,2 \varepsilon \frac{\sigma_{g1}}{M^{1/3} \delta_c^{2/3}} \frac{(\Delta V_g)^2}{c_{i1}}. \quad (2)$$

Для значений параметров сгущений  $M = M_0$ ,  $\delta_c = \delta_1$  из табл. 1 и параметров для газа  $\sigma_{g1} = 2500 \text{ г см}^{-2}$ ,  $T_1 = 500 \text{ К}$ ,  $\mu = 2,4$  получаем скорость  $V_r \approx 0,1 (r/1 \text{ а. е.})^{-0,75} \text{ см с}^{-1}$ , что дает время переноса от 1 а. е. до 0,1 а. е.  $\tau_r = 8 \times 10^6$  лет, что на

порядок больше времени эволюции пылевого субдиска ( $< 0,5$  млн лет (Маров, 2008)) и сравнимо со временем аккреции планетных тел. Следовательно, радиальным дрейфом пылевых сгущений можно пренебречь. Отметим, что если бы сгущения дрейфовали не в пылевом субдиске, а в газовом диске, их время дрейфа  $\tau_r$  было бы на два порядка меньше. Полученная оценка относительно эволюции пылевых сгущений, как и другие оценки, приведенные ниже, существенно зависит от значений  $\sigma_g$ ,  $T$  и других входных параметров, возможные вариации которых необходимо учесть в дальнейших исследованиях.

Как видно из выражения (2), для того, чтобы пылевые сгущения за время  $\sim 10^5$  лет не покинули зону образования Земли, необходимо увеличение их массы и/или плотности. Один из возможных механизмов увеличения масс сгущений — взаимные столкновения. Чтобы получить оценку характерного времени между столкновениями, примем в качестве типичного различия масс сгущений величину  $\Delta M = M/2$  и рассчитаем разность радиальных скоростей для тел разных масс  $\Delta V_r = V_r(M) - V_r(M/2)$ , которую примем в качестве средней относительной скорости сталкивающихся сгущений. В результате получим оценку времени столкновения сгущений, приводящих к удвоению их массы:

$$\tau_c = \frac{M^{2/3} \delta_c^{1/3}}{\beta \xi \sigma_d \Delta V_r},$$

где коэффициент  $\beta \sim 3 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-2}$  соответствует малой массовой доле пыли, изначально вошедшей в состав сгущений. Параметр  $\xi$  зависит от соотношения размеров сталкивающихся тел и эффективности слияния при соударении и варьирует в пределах  $\xi = 0,5 - 1,85$ . Как и в случае оценки  $\tau_r$ , для оценки  $\tau_c$  примем значения  $M = M_0$  и  $\delta_c = \delta_1$  при размерах частиц в сгущении  $d = 10 \text{ см}$  (см. табл. 1) и получим время удвоения массы сгущений в результате столкновений  $\tau_c = (0,1 - 1) \times 10^7 \xi^{-1}$  лет. Как видим, эта величина сравнима с характерным временем радиального дрейфа  $\tau_r$  и значительно больше времени эволюции пылевого субдиска. В отсутствие пылевого субдиска характерное время между столкновениями сгущений было бы в  $10^2 - 10^3$  раз меньше. Также к значитель-

ному уменьшению времени между столкновениями сгущений могло привести изменение входных параметров, например существенное увеличение температуры в диске.

Эффективный механизм увеличения массы сгущения, сопровождающийся его уплотнением, — это поглощение им окружающих пылевых частиц. Заметим, что при большой доле пыли, изначально не вошедшей в состав сгущений, случайные скорости сгущений определяются их взаимодействием с пылевыми частицами. Средняя орбитальная скорость пылевых частиц  $V_{d\phi}$  относительно круговой скорости определяется взаимодействием частиц с газом и приблизительно равна  $|V_{d\phi}| \approx \Delta V / \varepsilon$ . Если принять, в соответствии с (Маров и др., 2008), для  $r = 1$  а. е. на стадии образования пылевых сгущений  $\varepsilon = 150$ ,  $\Delta V = 50$  м/с, получим  $|V_{d\phi}| \approx 30$  см/с. Относительная скорость пылевой частицы и пылевого сгущения получается по формуле

$$V_{\text{rel}} \approx \sqrt{V_{d\phi}^2 + V_t^2}, \quad (3)$$

где  $V_t$  — случайная скорость пылевых частиц, возникающая при взаимодействии с турбулентным газом; для десятисантиметровых частиц  $V_t \approx 30$  см/с. Тогда из уравнения (3) следует  $V_{\text{rel}} \approx 45$  см/с.

По нашей оценке при поглощении пыли сгущением его момент количества движения относительно центра масс возрастает лишь незначительно (в пределах 1–3 %), и поэтому его можно считать постоянным. Момент количества движения сгущения  $K$ , его масса  $M$  и радиус  $R$  связаны условием равновесия частиц на орбите относительно центра масс сгущения (Сафронов, 1969):

$$K = \frac{2}{5} \kappa (\zeta GMR)^{1/2} M, \quad (4)$$

где коэффициенты  $\kappa$  и  $\zeta$  порядка единицы и зависят от распределения массы в сгущении. Полагая  $\kappa = \zeta = 1$  и возводя в квадрат соотношение (4), получаем, что при поглощении пыли сгущением

$$M^3 R = \text{const}. \quad (5)$$

Из (5) мы получаем, что при увеличении массы сгущения с сохранением момента количества движения

$$R \propto M^{-3}, \quad \delta = \frac{3}{4\pi} MR^{-3} \propto M^{10}. \quad (6)$$

Скорость роста массы сгущения за счет поглощения пыли определяется уравнением:

$$dM/dt = \zeta \pi R^2 V_{\text{rel}} \rho_d, \quad (7)$$

где параметр  $\zeta \sim 1$  определяет поправку к геометрическому сечению столкновения частицы, представляющей собой рыхлый пылевой агломерат, со сгущением из-за сопротивления газа движению частицы.

Подставив в это уравнение зависимость радиуса сгущения от массы из (6), интегрируя его, найдем  $\Delta t$  — время роста массы сгущения от  $M_0$  до  $M$ :

$$\Delta t = \frac{1}{7} \left[ \left( \frac{M}{M_0} \right)^7 - 1 \right] \tau_0, \quad \text{где } \tau_0 = \frac{M_0}{\zeta \pi R_0^2 V_{\text{rel}} \rho_d}. \quad (8)$$

Параметр  $\tau_0$  — характерное время роста массы сгущений в начальный момент (время удвоения массы при неизменном радиусе). Для него получены значения  $\tau_0 \approx 10$  лет при размере пылевых частиц  $d = 1$  см и  $\tau_0 \approx 30$  лет при размере частиц  $d = 10$  см. Поскольку начальные параметры сгущений зависят от размеров входящих в них частиц (см. табл. 1), то, согласно расчетам, увеличение плотности сгущения до  $\sim 1$  г/см<sup>3</sup> и образование твердого тела за счет пылевых частиц  $d = 1$  см достигается при увеличении массы сгущения в 3 раза, сопровождающемся одновременным уменьшением радиуса в 27 раз, за время  $\Delta t = 3500$  лет, а при размере частиц  $d = 10$  см — за время  $\Delta t = 9600$  лет. Отсюда следует, что сжатие сгущений при увеличении массы за счет поглощения частиц и мелких тел — это эффективный процесс, который мог приводить к образованию планетезималей массой  $\sim 10^{21}$ – $10^{22}$  г и радиусом 50–100 км за время  $\tau_p \sim 10^3$ – $10^4$  лет.

Существенное изменение входных параметров задачи об эволюции пылевых сгущений (в частности распределения температуры и поверхностной плотности газа и пыли в протопланетном диске и субдиске) приведет к существенному изменению значений характерных времен рассмотренных процессов ( $\tau_s$ ,  $\tau_c$  и  $\tau_p$ ) в зоне образования планет земной группы, но не изменит вывода о главной роли сжатия пылевых сгущений до превращения их в твердые тела за счет поглощения пылевых частиц. Время этого процесса  $\tau_p$  остается много меньше характерного времени между парными столкновениями сгущений  $\tau_c$  и времени их радиального дрейфа  $\tau_r$ .

Время существования пылевого субдиска определялось временем дрейфа пылевых частиц из его удаленных частей к Солнцу и составляло  $\sim(1-5) \cdot 10^5$  лет (Маров и др., 2008). В течение большей части этого времени могли одновременно существовать и пылевые сгущения, и образовавшиеся из них планетезимали, и пылевые частицы, не вошедшие в состав сгущений и планетезималей. Из приведенных выше результатов наших расчетов следует, что сгущения, прежде чем превратиться в твердые тела, вычерпывали массу пыли в несколько раз больше своей начальной массы. В этом смысле эффективность вычерпывания пыли растущими допланетными телами была высокой. С другой стороны, из результатов расчетов (Маров и др., 2008) следует, что к началу образования допланетных пылевых сгущений в зоне образования планет земной группы в составе пылевых частиц находилась приблизительно в 15 раз большая масса твердого вещества, чем суммарная масса планет земной группы. Следовательно, масса пыли, по крайней мере, на порядок большая той, которая была поглощена допланетными телами и пошла на формирование планет земной группы, была потеряна из зоны их образования. Как следует из современных моделей, пылевые частицы в результате радиального дрейфа, обусловленного трением о газ в протопланетном диске, приближались к Солнцу и испарялись вблизи него. Поскольку в диске существовали турбулентные движения газа, причем во внутренней зоне наиболее вероятным источником турбулентности была магнитно-гидродинамическая неустойчивость течения газа, то происходил эффективный перенос массы и углового момента по радиусу диска и выпадение газа на Солнце (см. ссылки в статье (Маров и др., 2008)). Испарившееся вещество пылевых частиц, смешавшись с водородом и гелием, также выпадало на Солнце, что подтверждается данными об обогащении его фотосферы тугоплавкими элементами (Chambers, 2010). Заметим, что обнаружение крупных пылевых агрегатов в дисках вокруг молодых звезд (Natta et al., 2007) позволяет предположить, что массы околозвездных дисков (или пылевой фазы этих дисков) были занижены при интерпретации наблюдательных данных об их оптической толщине, так как не было учтено присутствие крупных частиц. Вероятно, массы многих дисков могут быть на порядок больше, чем величина  $\sim 1\% M_S$ , оцененная из более

ранних наблюдений и предполагавшаяся в теории образования планет из диска «минимальной массы» (Сафронов, 1969). Новым данным наблюдений околозвездных дисков не противоречат полученные нами результаты, согласно которым лишь  $\sim 0,1\%$  всей массы пыли вошло в состав первичных пылевых сгущений, а затем еще несколько процентов массы пыли были аккумулярованы растущими сгущениями и планетезималиями и таким образом вошли в состав планет.

## 2. Численное моделирование столкновений частиц и твердых тел

При эволюции сгущений механизм укрупнения пылевых частиц и аккумуляции в них твердых тел, по-видимому, обусловлен столкновительными взаимодействиями. В предыдущих разделах мы обсуждали вопрос о физических процессах, за счет которых возможно укрупнение отдельных пылевых частиц в условиях протопланетного диска, и приводили некоторые вероятностные оценки. Теперь обратимся непосредственно к моделированию процессов столкновений, используя два модельных подхода: 1) *кластеризация конгломерата частиц, обладающих примерно одинаковыми физическими свойствами*, и 2) *физическое столкновение частиц (тел) при различных условиях взаимодействия*.

### 2.1. Численное моделирование процесса кластеризации

Изучение динамики частиц и кластерообразования при достаточно большом ( $>10^6$ ) числе модельных объектов эффективно обеспечивается методами молекулярной динамики, хорошо зарекомендовавшими себя при моделировании процессов в разреженных газах. Такой подход требует применения современных схем численного моделирования Монте-Карло с использованием метода переменных весовых множителей. Предлагаемая 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 (Берд, 1981;

Кац, 1965). Кроме того, в весовой модели введены в рассмотрение частицы с переменными массами (диаметрами), 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.

В случае, когда суммарная масса частиц становится довольно большой и появляется самосогласованное поле, использование статистических методов молекулярной динамики становится малоэффективным. Наиболее распространенными способами решения таких задач являются иерархические методы, среди которых самым простым является алгоритм Барнса–Хата, который и использовался нами для исследования эволюции кольцевой области протопланетного диска.

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  $N \sim 10^3$ . 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  $\Delta t$ , 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.

Переход к весовым схемам моделирования (Берд, 1981; Кац, 1965) позволяет существенно повысить эффективность работы данных алгоритмов.

В наиболее распространенных вычислительных схемах DSMC (Берд, 1981) все частицы имеют

одинаковые массу  $m$  и диаметр  $d$  на протяжении всего времени моделирования. Принципиально новой в рамках весового подхода является разработанная нами модифицированная расчётная схема, позволяющая моделировать процессы кластерообразования и когерентного поведения в диссипативных молекулярных потоках и уподобляемых им потоках массивных частиц. Это стало возможным при отказе от постоянных значений масс  $m$  и диаметров  $d$  для всех частиц и переходу к схеме с индивидуальными для каждого модельного представителя  $A_i$  и переменными во времени значениями  $m_i(t)$ ,  $d_i(t)$  соответственно. Таким образом, список персональных характеристик каждой модельной частицы пополнился ещё двумя и стал равен (в 3-мерном случае) шести:  $(w_i, m_i, d_i, x_i, y_i, z_i)$ . Все параметры зависят от времени  $t$ .

В дальнейшем, без ограничения общности, в случае столкновительного взаимодействия модельных частиц  $A_i$  и  $A_n$  с относительной энергией  $E_R$ , меньшей порогового значения  $E_R$ , предусмотрена возможность моделирования конденсации — объединения (слипания) двух подмножеств реальных молекул равной мощности, испарения молекул с поверхности кластера, разрушения кластера при столкновении, а также перехода кинетической энергии столкновения во внутренние степени свободы. Вводится пороговая функция  $\sigma_k$ , которая определяет условие реализации слипания:

$$\sigma_k = \begin{cases} 0, & \text{при } E_n > E_r, \\ 1, & \text{при } E_n < E_r. \end{cases}$$

В общем случае, при кластерообразовании могут реализовываться различные типы взаимодействий в зависимости от начальных условий. Например, если  $w = \min(w_1, w_n)$ , то получим реакцию типа  $2 \rightarrow 2$ . В другом возможном случае при  $w < \min(w_1, w_n)$  получаем более сложную комбинацию типа  $2 \leftrightarrow 3$ . Весовой подход позволяет реализовать все сценарии от полного слипания (тип  $2 \rightarrow 1$ ) до образования многочисленных осколков (тип  $2 \rightarrow S, S \rightarrow 2$ ).

Здесь мы ограничимся подробным рассмотрением схемы типа  $2 \rightarrow 2$ , к которой относится, в частности, процедура моделирования коалесценции частиц. Для нее принципиальным моментом является пересчёт значений масс, диаметров и скоростей вновь образованных объектов. В схему моделирования кластеров было добавлено условие потери час-

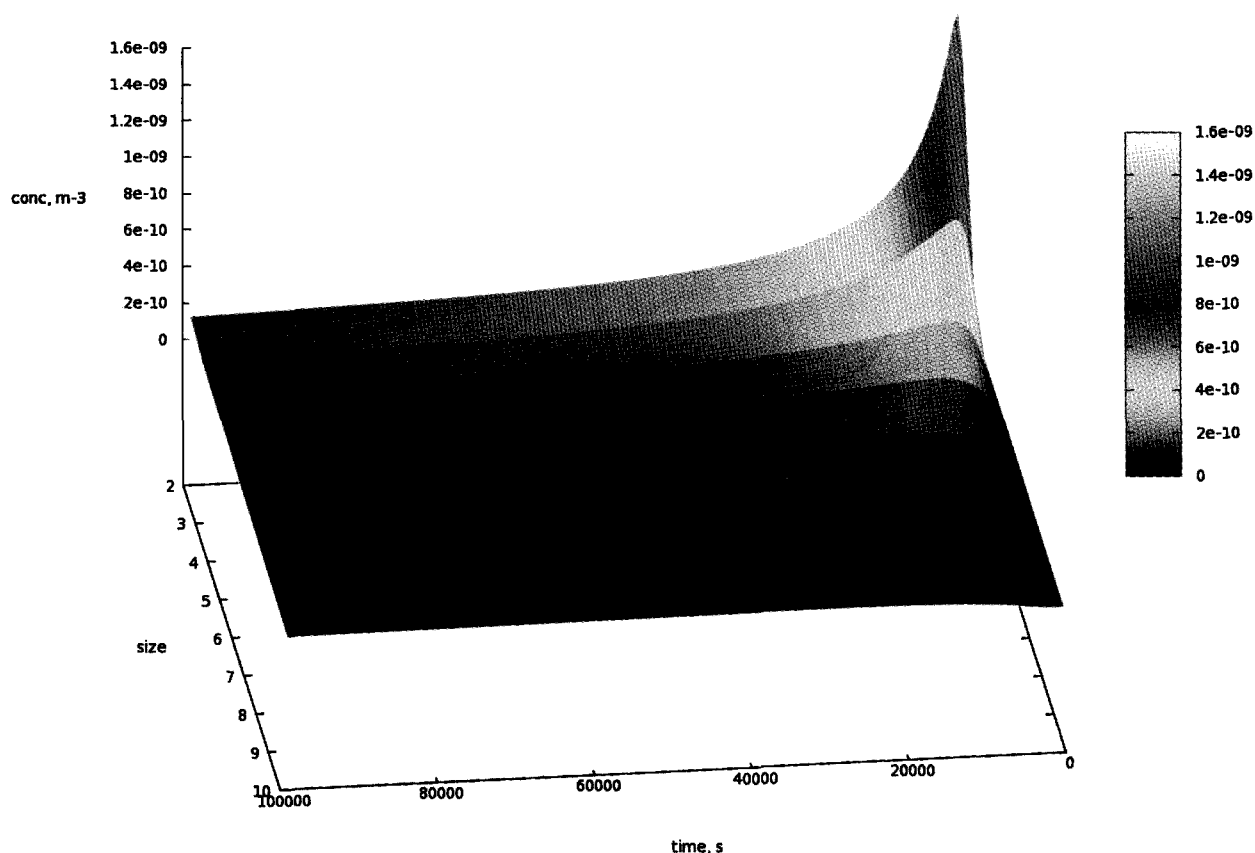


Рис. 1. Эволюция концентрации кластеров различного размера с течением времени

ти энергии частицами при слипании. Детали этого подхода можно найти в работе (Маров и др., 2010).

Метод обладает большой общностью и позволяет, вообще говоря, распространить его на моделирование взаимодействия частиц любых размеров, включая крупные твердые тела, образующиеся в течение первого миллиона лет. Здесь, в качестве примера, приведены результаты численного моделирования пространственно-однородной релаксации тел («макрочастиц») со следующими параметрами: концентрация  $n = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^{-3}$ ; масса макрочастицы  $m = 6,0 \cdot 10^{11} \text{ кг}$ ; диаметр  $d = 2750 \text{ м}$ ; дисперсия скоростей  $c_d = 300 \text{ м/с}$ . Во всех последующих расчетах данной части в начальный момент времени все частицы имеют одинаковые массы и диаметры, а скорость имеет нормальное распределение с дисперсией, равной  $c_d$ . Никаких воздействий извне не происходит, т. е. систему частиц можно отнести к закрытому типу.

Вначале рассмотрим процессы, в которых вероятность слипания двух макрочастиц постоянна и не зависит от других параметров. При вероятности слипания двух столкнувшихся частиц

равной 0,55 зависимость эволюции концентрации кластеров от их размера и времени представлена на рис. 1.

При различных вероятностях слипания эволюция концентрации кластеров, состоящих из 10 частиц, представлена на рис. 2. Из графика видно, что повышение вероятности слипания приводит не только к более быстрому росту кластеров, но и 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 перенасыщению.

Была исследована зависимость вероятности кластерообразования от относительной скорости столкновения. Показано, что кластерообразование на быстрых частицах происходит намного быстрее (рис. 3). При этом вероятность столкновения двух частиц прямо пропорциональна их относительной скорости, а выбор наиболее быстрых частиц приводит существенному ускорению кластерообразования.

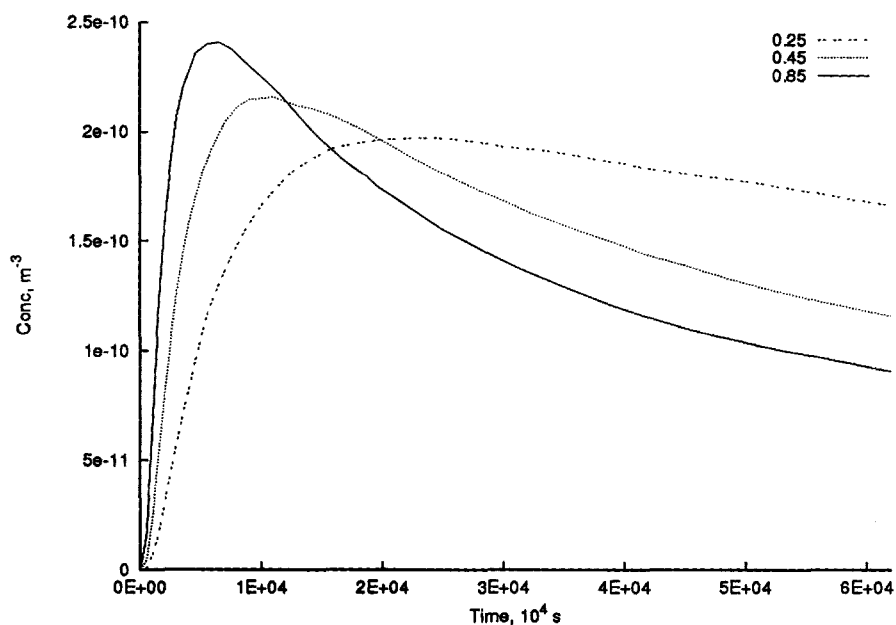


Рис. 2. Эволюция концентрации кластеров при различных вероятностях слипания

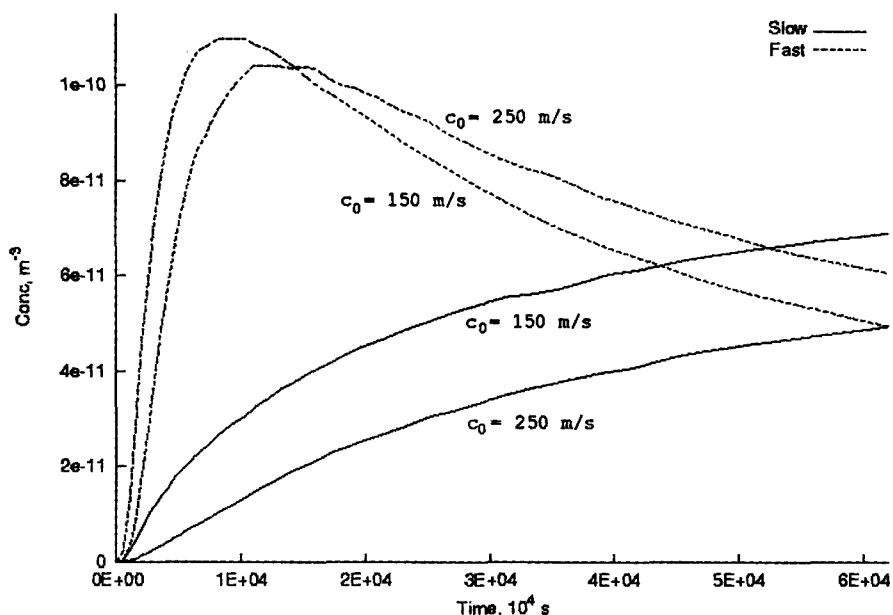


Рис. 3. Эволюция концентрации кластеров в зависимости от относительной скорости частиц

Исследовано также влияние начальной относительной скорости частиц на процесс кластерообразования. На рис. 4 показана зависимость размера максимального кластера в системе при разных дисперсиях скоростей. Из графика видно, что максимальный размер кластера прямо пропорционален начальной дисперсии системы, ее «температуре» на старте эксперимента. Таким образом, одним из существенных параметров, влияющих на ход эволюции процессов кластерообразования,

является распределение относительных скоростей частиц в системе.

С использованием данного метода было проведено исследование взаимодействия двух газопылевых облаков при их столкновении. Постановка задачи показана на рис. 5: дана двумерная область  $x = 600$  км на  $y = 300$  км, заполненная двумя облаками макрочастиц.

Без ограничения общности можно перейти в систему отсчета, в которой правое скопление поко-



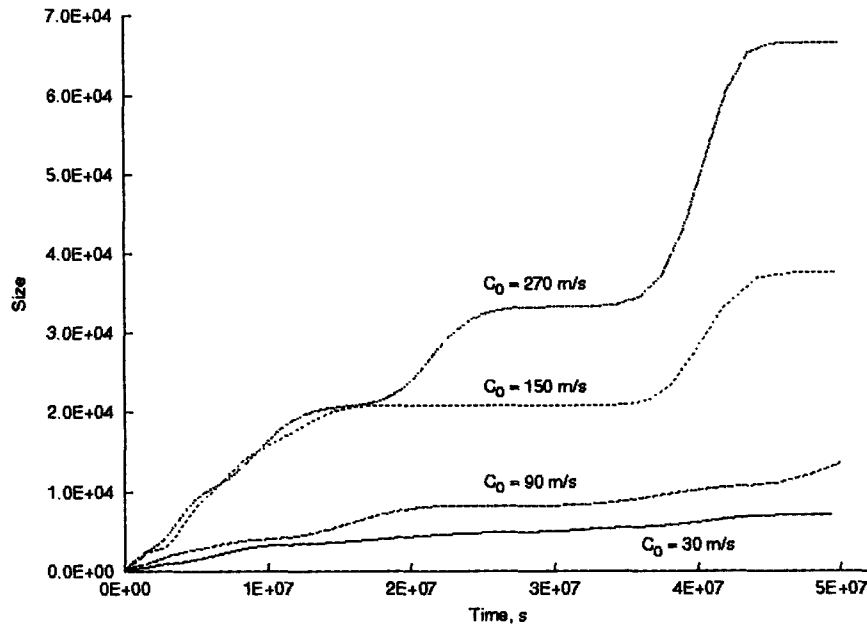


Рис. 4. Эволюция кластера наибольшего размера в системе при различной относительной скорости слипания

ится, а левое — движется со скоростью  $v \sim 20\text{--}100$  м/с. Для того чтобы полностью описать столкновение двух сгущений необходимо знать параметры макрочастиц, из которых состоит сгущение, степень пересечения сгущений при столкновении и их относительную скорость. Параметры макрочастиц, из которых состоят сгущения, и параметры самих сгущений представлены в табл. 2.]

При столкновении двух макрочастиц выделялось тепло  $Q = 1,6 \cdot 10^{13}$  Дж. Если относительная кинетическая энергия двух макрочастиц  $K = 0,5 \cdot m_r \cdot v_r^2$  была меньше, то частицы слипались. Если  $K > Q$ , то относительные скорости частиц изменялись в соответствии с механикой неупругого удара.

Общий характер взаимодействия макрочастиц можно проследить по изменению их масс (диаметров) в различные моменты времени (рис. 6).

Основной процесс, который нас интересует — как будет изменяться суммарная масса кластеров при изменении массы частиц, из которых состоит правое облако. Предполагается, что удельная и числовая плотности остаются неизменными.

На рис. 7 представлен характер изменения массы кластеров от отношения масс частиц. Нелинейный характер изменения суммарной массы кластеров объясняется тем, что уже при отношении масс частиц больше  $1/3$  суммарный вклад в массу

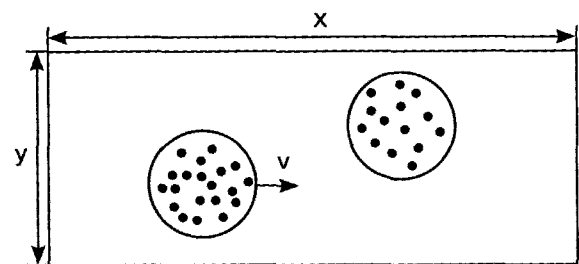


Рис. 5. Постановка задачи столкновения массивных пылевых сгущений

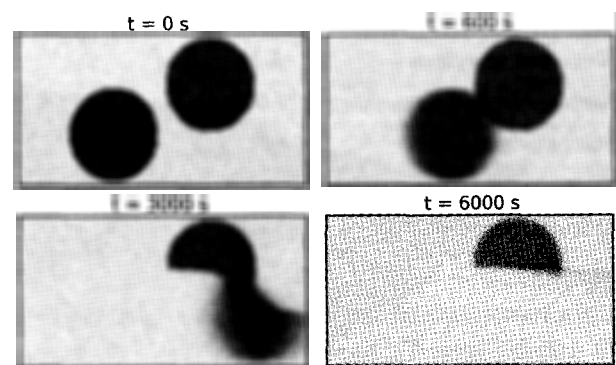


Рис. 6. Изменение формы (диаметров) двух сталкивающихся макрочастиц с течением времени

кластера начинает давать более тяжелый сорт частиц.

Теперь рассмотрим изменение массы кластеров от скорости набегающих облаков. Нас интересует, как изменяется масса кластеров при измене-

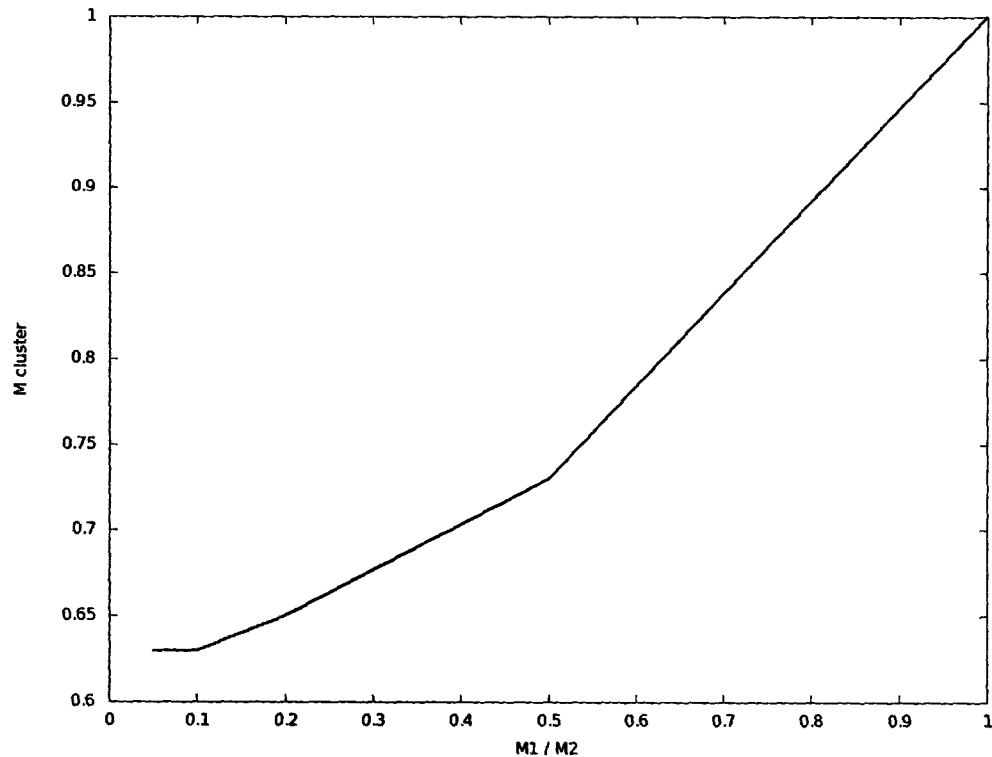


Рис. 7. Зависимость относительной массы кластеров от изменения массы частиц

Таблица 2

Параметры макрочастиц, из которых состоят скопления, и параметры каждого из облаков

Параметр	Значение
Масса макрочастицы	$8 \cdot 10^8$ кг
Диаметр макрочастицы	100 м
Удельная плотность	$5000 \text{ кг/м}^3$
Числовая плотность	$1,68 \cdot 10^{-9} \text{ шт/м}^3$
Количество макрочастиц	136 000
Масса облака	$1,08 \cdot 10^{14}$ кг
Диаметр облака	200 км
Область пересечения	100 км

нии относительной скорости облаков в диапазоне 20–100 м/с (рис. 8). Характер изменений — почти линейный.

Общий характер изменения суммарной массы кластеров в зависимости от относительной скорости и отношения масс частиц представлен на рис. 9.

Столкновение двух сгущений может задаваться также областью пересечения этих облаков. Рассмотрим два сгущения одинакового диаметра. Областью пересечения будет проекция линии, со-

единяющей центры облаков, на ось, перпендикулярную вектору относительной скорости. Зависимость массы кластеров от части пересечения выглядит следующим образом (рис. 10).

Общий характер изменения суммарной массы кластеров в зависимости от относительной скорости и области пересечения скоплений представлен на рис. 11.

Численные эксперименты привели к выводу, что при больших встречных скоростях макрочастиц (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 рассматриваемой области.

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

На рис. 12 представлены результаты исследования зависимости суммарной массы продуктов взаимодействия частиц, не покинувших расчетную

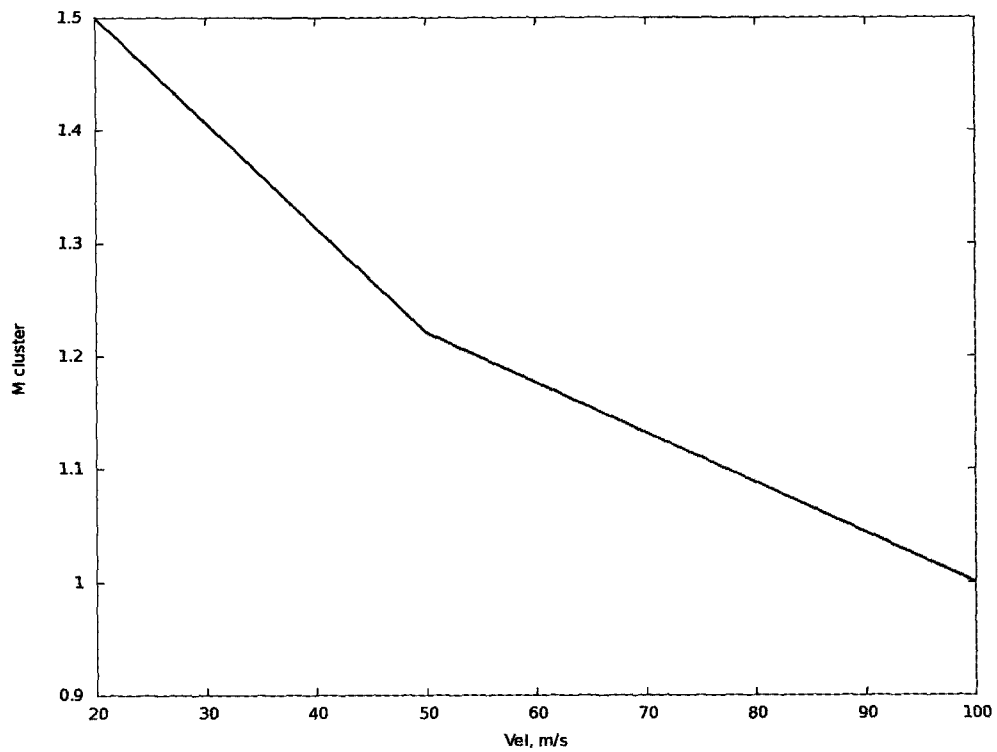


Рис. 8. Зависимость суммарной массы кластеров от относительной скорости облаков

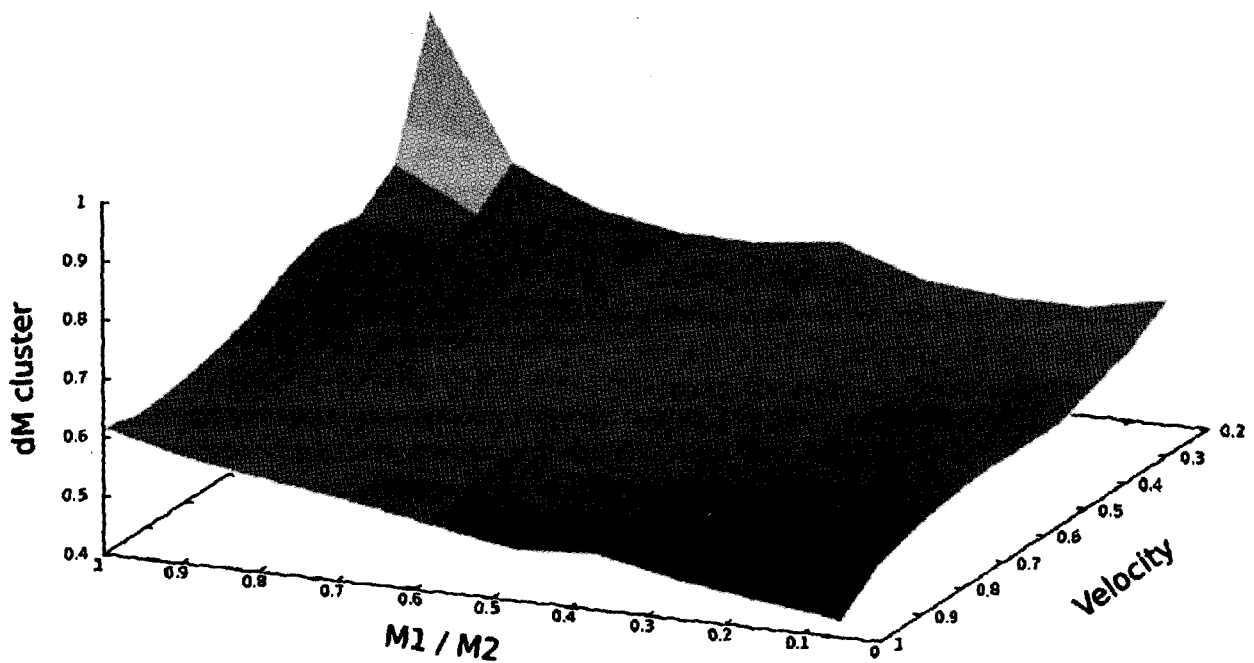


Рис. 9. Зависимость массы кластеров от относительных масс облаков и их скорости

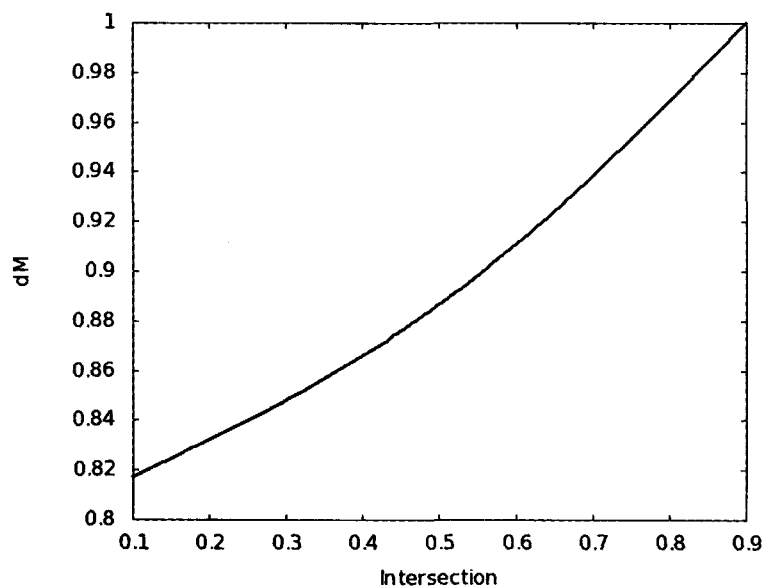


Рис. 10. Зависимость суммарной массы кластеров от степени пересечения. 1 — полное пересечение, 0 — облака не пересекаются

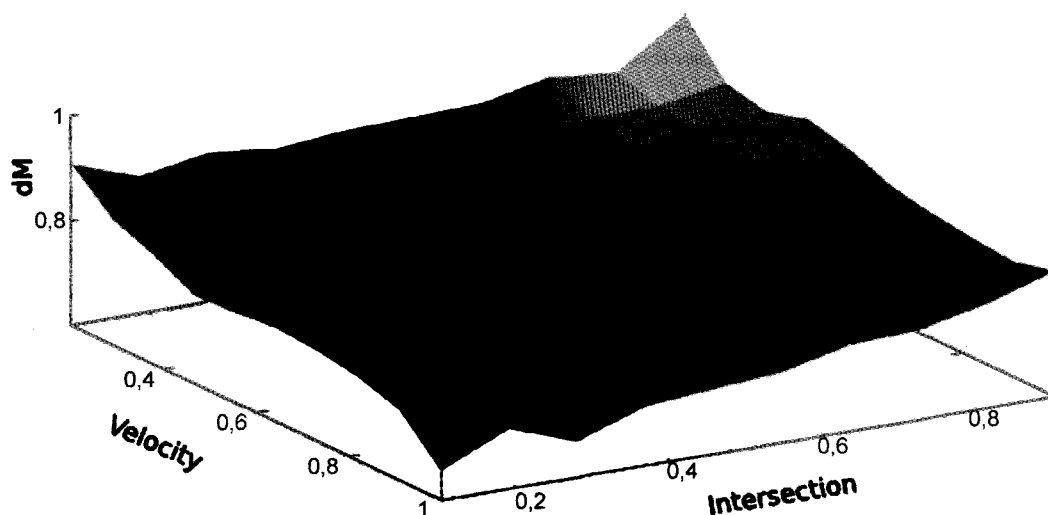


Рис. 11. Зависимость массы кластеров от относительной скорости и области пересечения

область за характерный временной интервал, равный времени пролета частиц сквозь область взаимодействия, от начальных концентраций и диаметров тел. Расчеты показали, что при определенном соотношении данных параметров линейный характер зависимости нарушается.

Как видим, результаты численных экспериментов по изучению столкновительного взаимодействия массивных пылевых сгущений в зависимости от концентрации частиц и относительных поступательных скоростей позволяют

проследить характер эволюции поля концентраций и наложить вполне определенные ограничения на условия слипания макрочастиц в сгущениях (кластерообразования). Это подкрепляет представления о начальном этапе образования зародышей планет вследствие возникновения в протопланетном диске первичных пылевых сгущений и их взаимодействий, как о значительно более вероятном механизме, чем рост пылевых частиц при непосредственных соударениях в диске.

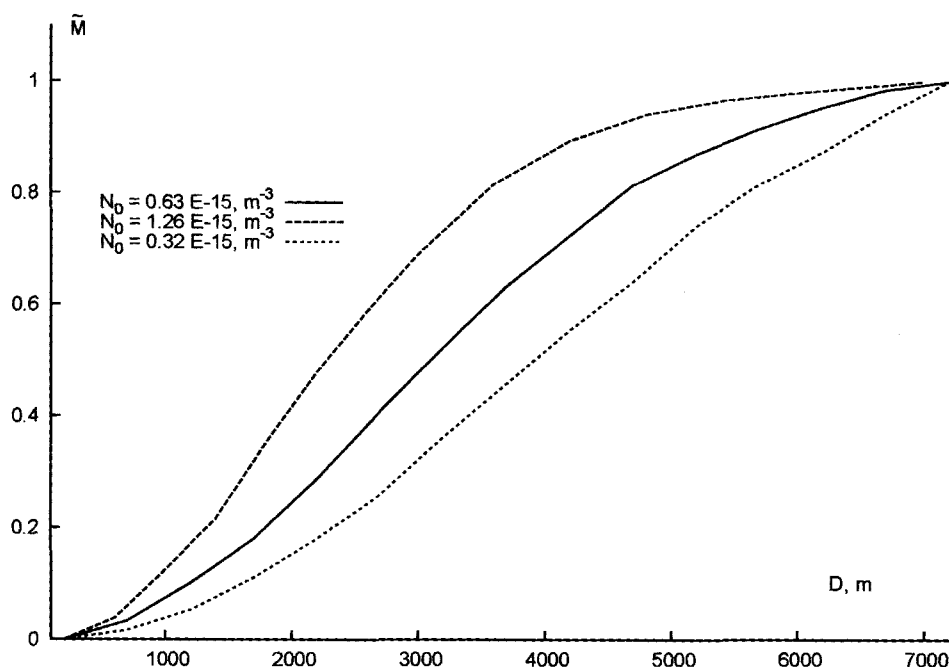


Рис. 12. Зависимость суммарной массы кластеров от диаметров при начальной концентрации частиц  $N_0 = 0,63 \cdot 10^{-15}$ ,  $1,26 \cdot 10^{-15}$ ,  $0,32 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-3}$

## 2.2. Численное моделирование физических столкновений тел

Точный учет процессов, проходящих в зоне контакта при столкновениях тел, требует решения сложной контактной задачи с учетом как геометрической, так и физической нелинейности. При моделировании столкновений с участием десятков тысяч частиц, решение такой задачи для каждой пары частиц представляется нецелесообразным, а в некоторых случаях — невозможным.

В рамках данной модели ударное взаимодействие тел в зависимости от скорости соударения и внутренней структуры объектов, а также свойств образующих их частиц может приводить к полному или частичному разрушению одного или обоих объектов с последующим рассеиванием их фрагментов либо полному или частичному разрушению одного или обоих объектов с последующим частичным восстановлением (аккумуляцией всех или большинства фрагментов в единое тело). Входными параметрами модели являются характеристики моделируемых тел (строение — дифференцированные или нет, плотности недифференцированных тел, распределение плотностей по глубине дифференцированных тел, относительные скорости тел в пространстве) и характеристики

частиц, формирующих моделируемые тела (диапазоны диаметров и плотностей частиц).

Моделируемые тела представляются одной или несколькими совокупностями  $N$  частиц. Частицы, принадлежащие совокупностям с разными физическими свойствами, могут быть локализованы, моделируя многослойный объект, или располагаться хаотически во всем его объеме. Математическая реализация модели потребовала существенной модификации широко используемого в молекулярной динамике метода частиц (см., напр., (Хокни, Иствед, 1987)), оперирующего либо жесткими частицами, которые не могут проникать друг в друга, либо жидкими частицами, которые объединяются при контакте, но не учитывающего эффектов внутреннего строения и перераспределения энергии в зоне контакта частиц.

Для обеспечения адекватности численной модели физическому поведению частиц при столкновениях без существенного увеличения вычислительной сложности нами использовано феноменологическое описание перераспределения энергии в зоне контакта. В настоящий момент реализована зависимость количества расходуемой энергии от плотности и размера частиц, а также от относительной скорости столкновений. Такой механизм позволит в дальнейшем произвести пропорцио-

нальное распределение энергии по процессам в зоне контакта: тепловой выход, фазовые переходы, деформирование, разрушение.

Предложенный метод проницаемых частиц, являющийся модификацией метода частиц, позволил учесть внутреннюю структуру объектов и сложный характер их взаимодействия. Суть предлагаемого подхода заключается в том, что при формировании начальных конфигураций, а также при постоянном шаге по времени частицы при взаимодействии могут образовывать пересечения. Исходя из физических свойств частиц, а также относительных скоростей, вычисляется коэффициент восстановления для моделирования процесса столкновений. Для численного моделирования процессов столкновения предложено построение аппроксимирующих зависимостей для коэффициента восстановления, которые позволяют учесть физико-механические эффекты в зоне контакта.

За основу модели столкновений принята классическая модель Ньютона (Пановко, 1976), однако в отличие от нее, в нашу модель введен коэффициент восстановления  $k$ , зависящий от расстояния между центрами частиц и от скорости столкновения и учитывающий физическую природу частиц:

$$k(r_{ij}, v_{ij}) = \begin{cases} \left( K_v(v_{ij}) \cdot \frac{2}{\rho_{\max}} \cdot \frac{\rho_i \cdot \rho_j}{\rho_i + \rho_j} \right)^{n_1}, & 0,95 \cdot r_{col} < r_{ij} \leq r_{col}; \\ \left( K_v(v_{ij}) \cdot \frac{2}{\rho_{\max}} \cdot \frac{\rho_i \cdot \rho_j}{\rho_i + \rho_j} \right)^{n_2}, & 0,75 \cdot r_{col} < r_{ij} \leq 0,95 \cdot r_{col}; \\ \left( K_v(v_{ij}) \cdot \frac{2}{\rho_{\max}} \cdot \frac{\rho_i \cdot \rho_j}{\rho_i + \rho_j} \right)^{n_3}, & 0,5 \cdot r_{col} < r_{ij} \leq 0,75 \cdot r_{col}; \\ \left( K_v(v_{ij}) \cdot \frac{2}{\rho_{\max}} \cdot \frac{\rho_i \cdot \rho_j}{\rho_i + \rho_j} \right)^{n_4}, & 0,25 \cdot r_{col} < r_{ij} \leq 0,5 \cdot r_{col}; \\ \left( K_v(v_{ij}) \cdot \frac{2}{\rho_{\max}} \cdot \frac{\rho_i \cdot \rho_j}{\rho_i + \rho_j} \right)^{n_5}, & r_{ij} \leq 0,25 \cdot r_{col}. \end{cases} \quad (9)$$

Здесь  $\rho_i, \rho_j, \rho_{\max}$  — плотности соударяющихся частиц и максимальная плотность, допускаемая моделью;  $r_{ij}$  — расстояние между центрами частиц;  $r_{col}$  — расстояние равное сумме радиусов частиц;  $K_v$  — параметр, зависящий от скорости. В дальнейшем, при проведении моделирования

для набора параметров  $n_i$  в соотношениях (9) приняты значения  $\{1, 2, 3, 4, 5\}$ .

Параметр  $K_v$ , входящий в (9), описывает зависимость коэффициента восстановления от скорости соударения и в данной модели вычисляется следующим образом:

$$K_v(v_{ij}) = 1 - e^{\frac{1 - v_{cr}^2}{v_{ij}^2}}, \quad (10)$$

где  $v$  — скорость соударения частиц;  $v_{cr}$  — некоторая критическая скорость, зависящая от механических свойств частиц.

В качестве критической скорости  $v_{cr}$ , входящей в соотношения (10), могут быть приняты некоторые характерные скорости, например, скорость звука в материале с приведенной плотностью или скорость, при которой кинетическая энергия сталкивающихся частиц становится сравнимой с энергией необходимой для начала пластического деформирования или хрупкого разрушения частиц.

Взаимодействие частиц описывается системой  $N$  уравнений:

$$m_i \cdot a_i = \sum_{j \neq i=1}^N G \cdot m_i \cdot m_j \cdot \frac{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|^3} \quad (11)$$

где  $N$  — число частиц, моделирующих сталкивающиеся тела;  $m_i, m_j$  — масса  $i$ -й и  $j$ -й частиц, соответственно;  $a_i$  — ускорение  $i$ -й частицы;  $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$  — радиус-вектор  $i$ -й и  $j$ -й частиц соответственно;  $G$  — гравитационная постоянная. При решении задачи соударений  $N$  тел необходимо удовлетворить ряду специальных требований, касающихся алгоритма вычисления сил, скоростей и перемещений, в частности, получать на каждом временном шаге данные о быстротекущих процессах, происходящих в зоне контакта. Соответственно, метод интегрирования уравнений движения должен обеспечить требуемую точность расчетов на коротких временных интервалах. В методе проницаемых частиц критерий выбора величины шага по времени учитывает размеры наименьших частиц, входящих в модель, и диапазон заданных скоростей с целью обеспечения физической непротиворечивости получаемых результатов.

Из существующих методов быстрого интегрирования уравнений движения наиболее эффективным, но и наименее точным, является алгоритм Верле (Куниин, 1992; Рит, 2005). Для уменьшения



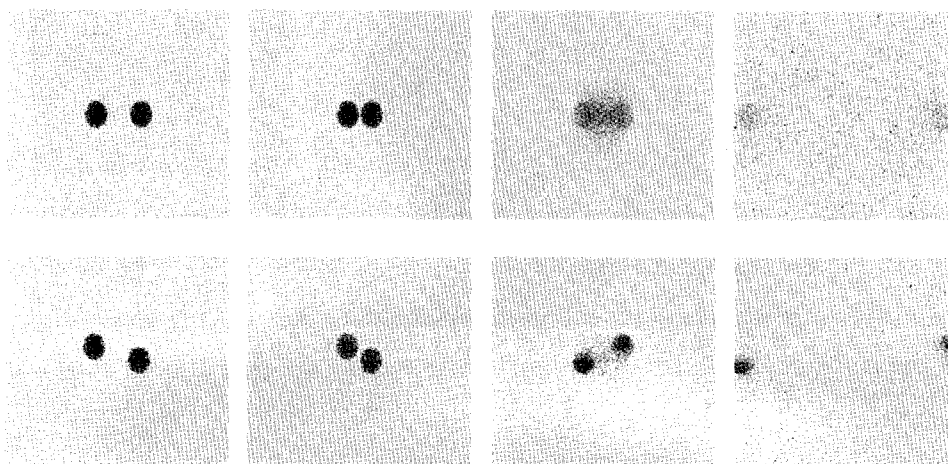


Рис. 13. Столкновение кластеров плотностью  $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  на скорости 5 м/сек: (а) — лобовое; (б) — со смещением

погрешности алгоритма Верле нами использована одна из его модификаций — схема с перешагиванием (leapfrog).

Для проведения верификации предложенной модели, с учетом вышеописанных этапов эволюции, было проведено моделирование объектов, отдельные этапы эволюции которых связаны с ударными процессами, а набор характеристик, являющихся входными параметрами модели, можно корректно оценить. Наилучшим образом этим условиям удовлетворяют:

- пылевые кластеры с характерным размером порядка десятков сантиметров;
- крупные пылевые сгущения диаметром до 10 000 км;
- недифференцированные тела, при столкновении которых могут образовываться семейства астероидов;
- дифференцированные тела астероидных размеров и образование кратеров на них;
- дифференцированные тела, попадающие в предел Роша крупных планет, где в результате приливных разрушений могут образовывать кольца.

С использованием данного метода было проведено численное моделирование взаимодействия разреженных и уплотненных пылевых кластеров. Рассмотрены два случая столкновения: лобовое и со смещением. Разреженные кластеры имеют плотности  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  и  $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ . Пример расчета для второй модели показан на рис. 13.

Оказалось, что при взаимодействии существенно разреженных кластеров (плотность менее

$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ ) они практически не «замечают» друг друга из-за отсутствия парных столкновений. При увеличении плотности до  $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$  возрастает число парных столкновений, что приводит к потере кластерами до половины их массы.

Для случая уплотненных пылевых кластеров с плотностями 1,4, 2,8 и  $3,7 \text{ г/см}^3$  и размером 2 и 20 см было рассмотрено их лобовое столкновение. Проведенные расчеты показывают, что при взаимодействии уплотнившихся кластеров  $D \sim 2 \text{ см}$  происходит их полное разрушение, если их плотность  $< 3,0 \text{ г/см}^3$ .

При росте размера кластеров размером  $\sim 20 \text{ см}$  по мере увеличения их плотности происходит качественное изменение характера ударного взаимодействия (рис. 14). При плотности кластеров  $1,4 \text{ г/см}^3$  столкновение на скорости 5 м/сек приводит к их разрушению. При достижении пылевыми кластерами плотности  $3,7 \text{ г/см}^3$  они начинают проявлять свойства «сверхпластичности». При столкновении происходит закрытие пор в кластере, что приводит к большим деформациям и существенному увеличению плотности образующегося тела.

Для верификации предложенной модели в случае соударений твердых массивных тел был использован подход, связанный с реконструкцией образования семейств астероидов в Главном поясе. С этой целью были использованы данные по конкретным объектам астероидного пояса, в частности по семейству Коронид, насчитывающему более 300 членов, 20 из которых имеют размеры более 20 км. Предполагается, что члены семейства образовались при фрагментации в результате столкновения

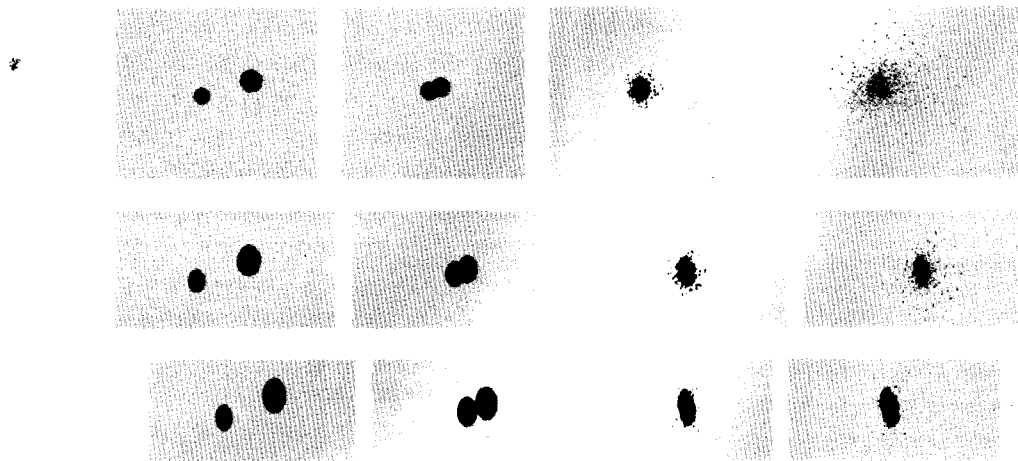


Рис. 14. Лобовое столкновение уплотненных кластеров на скорости 5 м/сек: (а) — плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ; (б) — плотность  $2,8 \text{ г/см}^3$ ; (в) — плотность  $3,7 \text{ г/см}^3$



Рис. 15. Результат лобового столкновения недифференцированных тел ( $D=100 \text{ км}$ ) со скоростью 3 км/сек

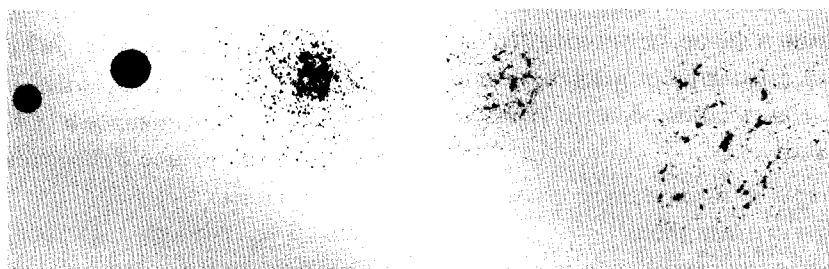


Рис. 16. Результат лобового столкновения недифференцированных тел ( $D=100 \text{ км}$ ) со скоростью 5 км/сек, образование семейства астероидов

родительских тел размером  $\sim 90\text{--}100 \text{ км}$  при скоростях столкновений  $\sim 0,5\text{--}1,0 \text{ км/с}$ .

При проведении численных расчетов в качестве родительских тел были приняты недифференцированные тела диаметром  $100 \text{ км}$ , плотностью  $3,5 \text{ г/см}^3$  и рассмотрены лобовое и касательное столкновения при относительных скоростях 3, 5 и  $8 \text{ км/сек}$ . Примеры расчетов показаны на рис. 15 и 16.

Как видим, при лобовом столкновении на скорости  $3 \text{ км/сек}$  образовавшиеся крупные обломки не приобретают достаточной кинетической энергии для покидания области родительских тел и собираются в «груды», в то время как при скорости  $5 \text{ км/сек}$  образовавшиеся крупные обломки имеют близкий к необходимому размер и приобретают достаточно кинетической энергии для покидания области родительских тел. При лобовом столкно-

влении на скорости  $8 \text{ км/сек}$  обломки, образующие семейство, имеют слишком малые размеры. Полученные результаты хорошо согласуются с наблюдаемой фрагментацией родительских тел, породивших семейство астероидов Корониды, и не противоречат современным представлениям о столкновительной эволюции тел пояса астероидов.

Предложенная модель была применена также к численной реконструкции процесса образования гигантского кратера на астероиде Веста недифференцированным железо-силикатным ударником диаметром  $36 \text{ км}$  при скорости  $8 \text{ км/сек}$ . Такое катастрофическое соударение должно было породить целое семейство сравнительно мелких астероидов (рис. 17). Оно отвечает представлениям о множественных столкновениях твердых тел различных размеров в процессе эволюции протопланетного диска.

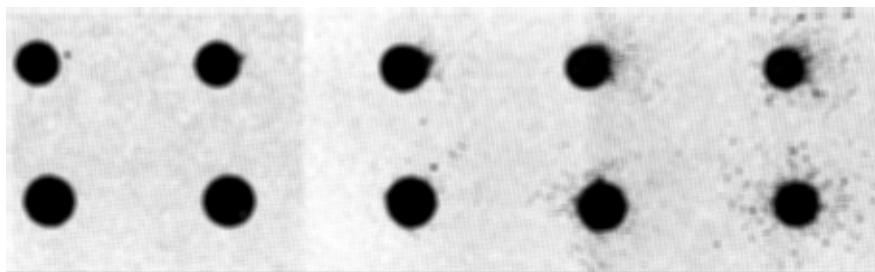


Рис. 17. Реконструкция образования крупного кратера на астероиде Веста

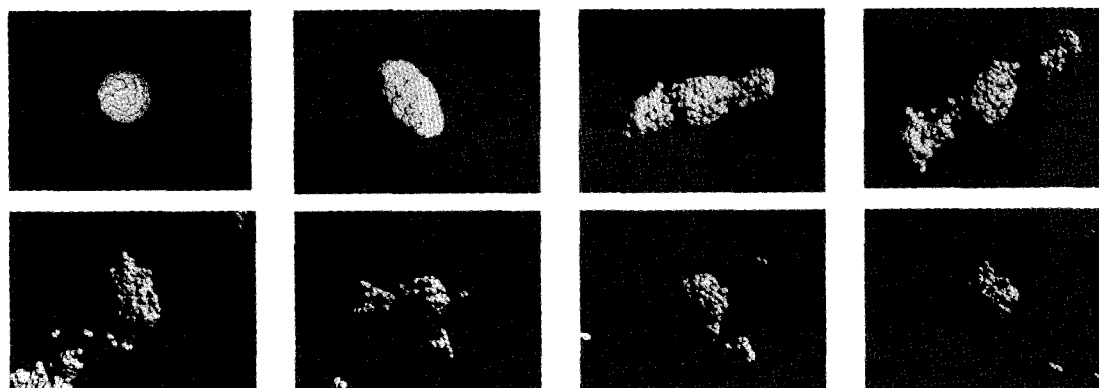


Рис. 18. Реконструкция пролета тела внутри предела Роша на параболической скорости

Было проведено также моделирование приливного разрушения дифференцированных тел внутри предела Роша для скоростей входа тел меньше, больше или близкой к круговой, а в предельном случае — порядка параболической. Такая модель также представляет большой интерес в качестве одного из важных механизмов взаимодействия остатков планетезималей с растущей планетой. Показано, в частности, что если скорость тела больше круговой, но меньше параболической, то фрагменты разрушившегося тела распределяются по эллиптической орбите, параметры которой зависят от конечной приобретенной скорости. При пролете внутри предела Роша на параболической скорости тело быстро покидает окрестности планеты. Однако начавшееся приливное разрушение продолжается и на удаленных участках орбиты. Пример такого разрушения для одного из вариантов расчетов показан на рис. 18.

### 3. Моделирование устойчивости области кольцевого сжатия в диске

Наконец, нами была промоделирована эволюция кольцевой области протопланетного диска с целью определения устойчивости данного

образования. Данное исследование носит сугубо модельный характер, однако оно важно для понимания характера формирования планетных тел внутри области кольцевого сжатия. Для упрощения модели можно вначале выделить в диске кольцевую область и изучить, какие параметры и как влияют на эволюцию планетезималей внутри заданной области, а затем перейти ко всему диску.

Наиболее сложной частью исследуемой системы является большое количество объектов и, в особенности, их взаимодействие. В случае, когда суммарная масса планетезималей становится довольно большой и появляется самосогласованное поле, использование статистических методов молекулярной динамики становится малоэффективным. Наиболее распространенными способами решения таких задач являются иерархические методы, наиболее простым и распространенным среди которых является алгоритм Барнса—Хата. Моделируемый объем представляется в виде октодерева (дерево с 8 узлами) из кубических ячеек. Взаимодействие частиц из соседних ячеек осуществляется напрямую, а удаленные области рассматриваются как одна большая частица, расположенная в центре масс этой области.

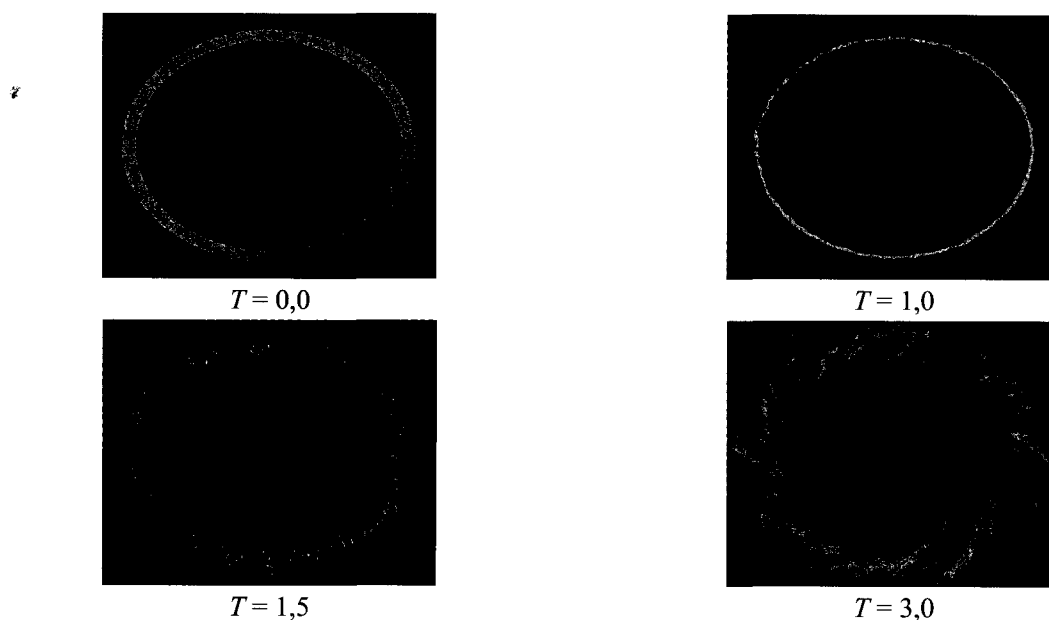
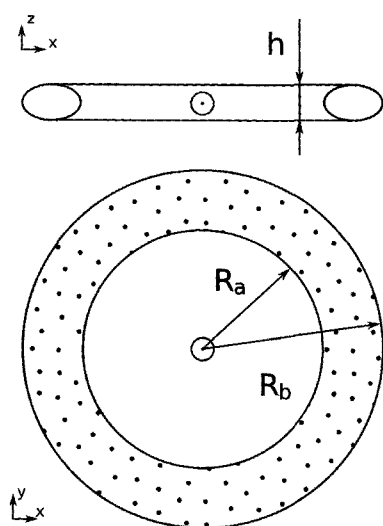


Рис. 19. Гравитационная неустойчивость кольца тел

Постановка задачи выглядит следующим образом:

Параметр	Значение
Масса солнца	1,0
Количество частиц	$10^5$
Суммарная масса частиц	$10^{-3}-10^{-5}$
Внешний радиус кольца	1,05
Внутренний радиус кольца	0,95
толщина кольца	0,03
Гравитационная постоянная	1



Функция распределения скоростей частиц внутри кольца — максвелловская. Средняя скорость — кеплерова для каждой частицы, а дисперсия составляет 1 % от кеплеровой скорости. Система рассматривается в первом приближении как бесстолкновительная. Ключевым параметром является отношение суммарной массы тел, составляющих кольцо, к массе солнца. В случае, когда этот параметр порядка 1 %, возникает гравитационная неустойчивость (рис. 19). В случае, когда суммарная масса астероидов в кольце меньше 1 % массы центрального тела, неустойчивость не наблюдается (рис. 20).

Изменение геометрических параметров кольцевой области (толщины, внутреннего или внешнего радиусов) не приводит к образованию вихревых структур.

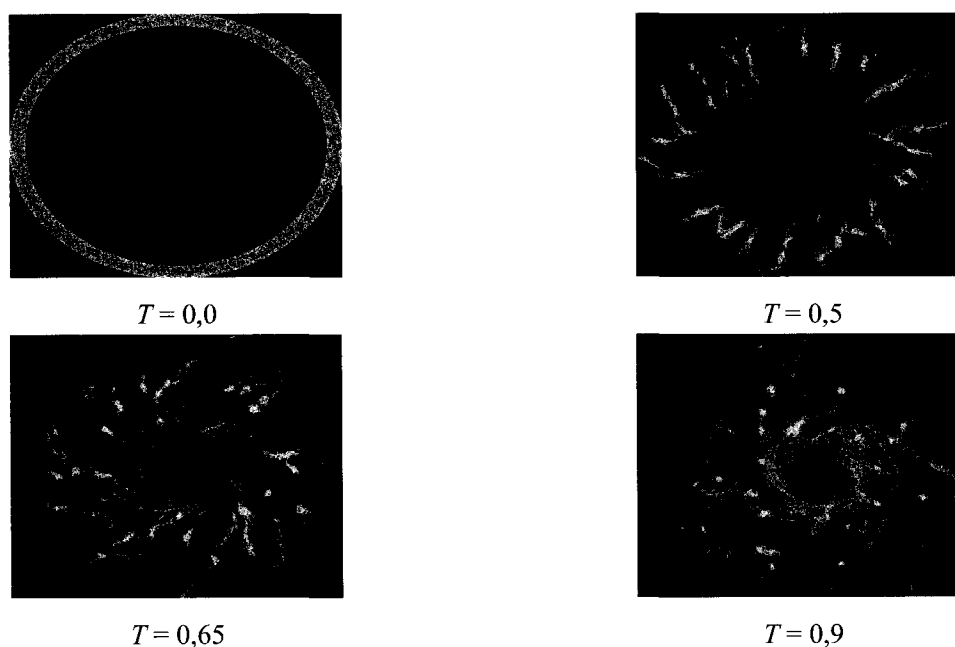
При уменьшении дисперсии скоростей до 0,1 % в диске образуются не вихревые, а сферические сгущения (рис. 21).

## Заключение

Проблемы, связанные с формированием Солнечной системы и планетных систем у других звезд, находятся на самых передовых рубежах современной науки. Прогрессу в этом направлении исследований способствовали достижения, в первую очередь, в областях астрофизики, космохимии,



Рис. 20. Масса кольца = 0,1 % массы центрального тела

Рис. 21. Дисперсия скоростей 0,1 %  $V_K$ 

вычислительной математики. В наших предыдущих работах по планетной космогонии мы уделяли основное внимание вопросам структуры и динамики аккреционного газопылевого протопланетного диска, в том числе, подробному изучению его термодинамических свойств с целью получения космохимических следствий относительно природы допланетного вещества. В данной работе, развивающей наши предыдущие исследования, внимание сосредоточено на математическом моделировании эволюции пылевой составляющей диска, включая модели кластерообразования и столкновительного взаимодействия пылевых сгустков и плотных тел в широком диапазоне параметров, что позволило существенно расширить представления о ключевых механизмах, лежащих в основе формирования планет. Это открывает возможности дальнейшего углубления знаний в

этом важном направлении исследований, с которым напрямую связаны проблемы происхождения и ранней эволюцией Земли и зарождения ее биосферы.

## Литература

- Берд Г. (1981) Молекулярная газовая динамика. М.: Наука.
- Кац М. (1965) Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир.
- Колесниченко А. В., Маров М. Я. (2006) Основы механики гетерогенных сред в околосолнечном допланетном облаке: влияние твердых частиц на турбулентность в диске // Астрон. вестн. Т. 40. № 1. С. 1–62.
- Колесниченко А. В., Маров М. Я. (2009) Турбулентность и самоорганизация: Проблемы моделирования космических и природных сред. М.: Бином. Лаборатория знаний. 701 с.

- Кунин С. (1992) Вычислительная физика. М.: Мир.
- Маров М. Я., Колесниченко А. В., Макалкин А. Б., Дорофеева В. А., Зиглина И. Н., Чернов А. В. (2008) От протосолнечного облака к планетной системе: Модель ранней эволюции газопылевого диска // Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Ред. Э. М. Галимов. М.: URSS. С. 223–273.
- Маров М. Я., Королев А. Е., Осипов В. П., Самылкин А. А. (2009) Имитационное моделирование струйных течений и диссипативных потоков методом переменных весовых множителей // Мат. Моделирование. Т. 21. № 9. С. 34–42.
- Маров М. Я., Королев А. Е., Осипов В. П., Самылкин А. А. (2010) Численное стохастическое моделирование образования кластеров // Доклады Академии наук. Т. 432. № 4. С. 1–4.
- Пановко Я. Г. (1976) Основы прикладной теории колебаний и удара. Л.: Машиностроение.
- Рит М. (2005) Наноконструирование науке и технике. М.: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 160 с.
- Сафронов В. С. (1969) Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука. 244 с.
- Хокни Р., Иствуд Дж. (1987) Численное моделирование методом частиц. М.: Мир.
- Chambers J. E. (2010) Stellar elemental abundance patterns: implications for planet formation // *Astrophys. J.* V. 724. P. 92–97.
- Heng K., Kenyon S. J. (2010) Vortices as nurseries for planetesimal formation in protoplanetary disks // *Mon. Not. Astron. Soc.* V. 408. P. 1476–1493.
- Ipatov S. I. (2010) The angular momentum of colliding rarefied preplanetesimals and the formation of binaries // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* V. 403. P. 405–414.
- Klahr H. H., Bodenheimer P. (2003) Turbulence in accretion disks: vorticity generation and angular momentum transport via the global baroclinic instability // *Astrophys. J.* V. 582. P. 869–892.
- Natta A., Testi L., Calvet N. et al. (2007) Dust in protoplanetary disks: properties and evolution // *Protostars and Planets V* / Eds B. Reipurth, D. Jewitt, K. Keil. Tucson: Univ. of Arizona Press. 951 p. P. 767–781.

---

## К ВОПРОСУ ОБ ЭВОЛЮЦИИ ПРОТОПЛАНЕТНОГО ДИСКА СОЛНЦА

---

К. В. Брушлинский, Г. В. Долголева, В. Т. Жуков,  
Е. А. Забродина, М. С. Легкоступов, И. С. Меньшов,  
Л. А. Плинер

Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН.  
vic.zhukov@gmail.com

Рассмотрены приближенные численные модели описания протопланетного диска Солнца на начальной стадии его эволюции в двумерном и одномерном приближениях. На основе предложенных моделей выполнены численные расчеты эволюции протопланетного диска Солнца с учетом его собственного гравитационного поля. Приведены результаты расчетов и их анализ. Показано, что при учете собственного гравитационного поля диска в нем возникают нарастающие со временем кольцеобразные возмущения плотности, которые имеют характер распространяющейся по диску волны. Эти возмущения не только приводят к перераспределению вещества в диске, но также меняют его геометрическую форму.

### Введение

Настоящая работа является продолжением исследований, выполненных в Институте прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 25 и представленных в публикациях (*Численное моделирование эволюции протопланетного диска Солнца на начальной ее стадии*, 2005, 2006, 2009; *Влияние начальных условий на характеристики и эволюцию протопланетного диска*, 2007; *Некоторые приближенные модели для численного решения задачи об эволюции протопланетного диска Солнца*, 2008; *Забродин А. В. и др.*, 2008).

Первый раздел работы посвящен двумерным расчетам эволюции протопланетного диска. Во втором разделе представлены более простые приближения, сводящиеся к одномерным расчетам и дающие возможность проследить за некоторыми характерными особенностями эволюции протопланетного диска, многократно сократив при этом время расчетов.

### 1. Численное моделирование эволюции протопланетного диска Солнца в двумерном приближении

В общем случае задача об эволюции протопланетного диска является трехмерной. В такой постановке реализация задачи даже на современных суперкомпьютерах требует весьма больших затрат машинного времени. В работах (*Забродин А. В. и др.*, 2006; *Забродин А. В. и др.*, 2008) было показано, что возможно изучение некоторых аспектов эволюции протопланетного диска Солнца в двумерном приближении. В разделе 1 приводятся результаты численного моделирования эволюции протопланетного диска в осесимметричной постановке, которая и сводится к двумерному приближению.

#### 1.1. Постановка задачи численного моделирования эволюции протопланетного диска Солнца в двумерном приближении

Начальное состояние протопланетного диска Солнца задавалось с помощью аналитического решения в приближении Роша (*Забродин А. В. и др.*,



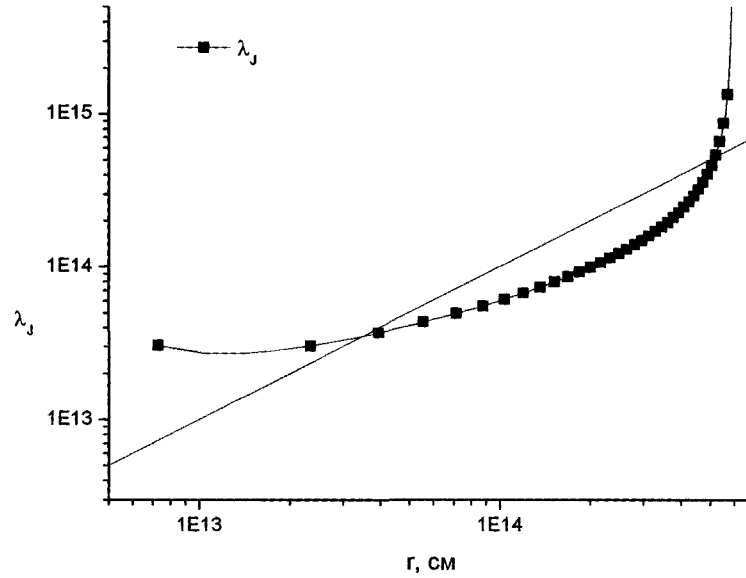


Рис. 1. Распределение длины волны Джинса для  $\alpha = 0,005$

2006; Забродин А. В. и др., 2008; Мануковский К. В., 2005). Газовая среда диска подчинялась политропному уравнению состояния  $p(\rho) = K\rho^\gamma$ . Закон вращения среды протопланетного диска был принят в форме, близкой к закону Кеплера  $\left(\Omega^2 \approx \frac{GM_s}{r^3}\right)$ .

В этом случае решение задачи в сферической системе координат имеет следующий вид:

$$K \frac{\gamma}{\gamma-1} \rho^{\gamma-1} = GM_s \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{\text{ex}}} \right) + GM_s \frac{1/r_{\text{ex}} - 1/r_{\text{in}}}{1/r_{\text{ex}}^{1+\alpha} - 1/r_{\text{in}}^{1+\alpha}} \left( \frac{1}{r_{\text{ex}}^{1+\alpha}} - \frac{1}{(r \sin \theta)^{1+\alpha}} \right), \quad (1.1)$$

$$\Omega^2 = \frac{(1+\alpha)(1/r_{\text{ex}} - 1/r_{\text{in}})}{1/r_{\text{ex}}^{1+\alpha} - 1/r_{\text{in}}^{1+\alpha}} \frac{GM_s}{(r \sin \theta)^{3+\alpha}} \quad (1.2)$$

где  $\alpha$  — малый параметр,  $M_s$  — масса Солнца,  $r_{\text{in}}$  и  $r_{\text{ex}}$  — внутренние и внешние радиусы протопланетного диска.

Это решение описывает некоторое стационарное состояние диска. В данном разделе исследования проводились при следующих параметрах аналитического решения:

$$\gamma = 1,43,$$

$$G = 6,673 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{сек}^2),$$

$$M_s = 1,989 \cdot 10^{33} \text{ г},$$

$$r_{\text{in}} = 0,449 \cdot 10^{13} \text{ см},$$

$$r_{\text{ex}} = 0,591 \cdot 10^{15} \text{ см},$$

$$K = 9,7446 \cdot 10^{13},$$

$$\alpha = 0,005,$$

полная масса протопланетного диска Солнца при  $\alpha = 0,005$  составляет  $M_d \approx 0,096 M_s$ .

Оценки показывают, что в диске при заданных параметрах существует область гравитационной неустойчивости, которая обусловлена наличием собственного гравитационного поля. В соответствии с критерием Джинса критическая длина волны может быть вычислена по локальному значению плотности в соответствии с выражением

$$\lambda_J = c \sqrt{\frac{\pi}{G\rho}}, \quad (1.3)$$

в котором  $c$  обозначает скорость звука, а  $G$  — гравитационную постоянную. Из сравнения этой величины с характерным размером протопланетного диска можно легко судить о подверженности протопланетного диска гравитационной неустойчивости в тех его областях, где выполняется условие  $\lambda_G < \lambda'_G = r$ , т. е. длина волны Джинса оказывается меньше характерного радиуса. Зависимость длины волны Джинса от радиуса диска при  $\alpha = 0,005$  имеет вид, представленный на рис. 1.

## 1.2. Метод численного моделирования эволюции протопланетного диска

Описать с достаточной точностью эволюцию протопланетного диска Солнца можно только с помощью адекватных многомерных численных моделей. Построена численная двумерная газодинамическая модель, которая соответствует осесимметричному движению газовой среды в гравитационном поле Солнца. Эта модель может использоваться на начальной стадии эволюции протопланетного диска, когда пылевая компонента распределена относительно равномерно по объему диска.

### 1.2.1. Уравнения газовой динамики с учетом гравитационного поля среды при осевой симметрии задачи

Будем предполагать, что задача эволюции протопланетного диска Солнца имеет осевую симметрию. В этом случае трехмерная задача сводится к двумерной, которая в цилиндрической системе координат  $(x, r, \theta)$  описывается следующими уравнениями:

$$\frac{\partial(\rho r)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u r)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v r)}{\partial r} = 0, \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial(\rho u r)}{\partial t} + \frac{\partial(p + \rho u^2)r}{\partial x} + \frac{\partial(\rho u v r)}{\partial r} = \rho r \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho v r)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u v r)}{\partial x} + \frac{\partial(p + \rho v^2)r}{\partial r} = \\ = p + \rho w^2 + \rho r \frac{\partial \varphi}{\partial r}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial(\rho w r)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u w r)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v w r)}{\partial r} = -\rho v w, \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(e r)}{\partial t} + \frac{\partial[(e + p)u r]}{\partial x} + \frac{\partial[(e + p)v r]}{\partial r} = \\ = \frac{\partial(\rho u r \varphi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v r \varphi)}{\partial r} + \varphi \frac{\partial(\rho r)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Ось  $x$  направлена по оси вращения газового диска;  $u, v, w$  — составляющие вектора скорости  $\vec{U}$ , осевая, радиальная и угловая, соответственно:

$$|\vec{U}|^2 = u^2 + v^2 + w^2; \quad (1.9)$$

- $\rho = \rho(x, r, t)$  — плотность газа;
- $p = p(x, r, t)$  — давление газа;
- $e = \rho[\varepsilon + (u^2 + v^2 + w^2)/2]$  — энергия единицы объема газа;
- $\varepsilon = \varepsilon(x, r, t)$  — внутренняя энергия единицы массы газа;
- $\varphi = \varphi(x, r, t)$  — гравитационный потенциал.

Гравитационный потенциал может складываться из двух частей:  $\varphi = \varphi_s + \varphi_d$ . Первое слагаемое обусловлено гравитационным полем, создаваемым внешним источником. В представленных расчетах внешним источником является Солнце, помещенное в начало координат:  $\varphi_s = \frac{GM_s}{\sqrt{x^2 + r^2}}$ .

Второе слагаемое связано с собственным гравитационным полем протопланетного диска. В этом случае потенциал  $\varphi_d$  может быть представлен в следующем виде:

$$\varphi_d(x, r, t) = G \int_{V(t)} \frac{\rho(x_T, r_T, t)}{R} r_T dx_T dr_T d\theta_T, \quad (1.10)$$

где

$$\begin{aligned} R = \\ = \sqrt{(x - x_T)^2 + (r \cos \theta - r_T \cos \theta_T)^2 + (r \sin \theta - r_T \sin \theta_T)^2}, \end{aligned} \quad (1.11)$$

$x_T, r_T, \theta_T$  — текущие цилиндрические координаты, по которым ведется интегрирование в (1.10). В интеграле (1.10) в силу симметрии может быть выполнено интегрирование по координате  $\theta_T$ .

Внутри газового диска в фиксированный момент времени гравитационный потенциал (1.10) удовлетворяет уравнению Пуассона:

$$\Delta \varphi_d(x, r, t) \equiv \frac{\partial^2 \varphi_d}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \varphi_d}{\partial r} \right) = -4\pi G \rho(x, r, t), \quad (1.12)$$

а вне газового диска — уравнению Лапласа:

$$\Delta \varphi_d(x, r, t) = 0. \quad (1.13)$$

Уравнения (1.4)–(1.13) для численных расчетов были записаны в безразмерных переменных.

### 1.2.2. Численная методика

Используемая численная методика (Алалыкин Г. Б. и др., 2004) является вариантом методики

для численного решения двумерных газодинамических течений в областях сложной формы с подвижными границами, разработанной Годуновым С. К. и Забродиним А. В. с соавторами (Годунов С. К. и др., 1976). Преимущества данного метода заключаются в том, что он позволяет выделить границы областей газа с разными физическими свойствами (например, контактные границы, ударные волны, ввести эйлерову границу и т. д.) и проследить за сложным движением этих границ.

По положению границ, рассматриваемых как топологический «четырёхугольник», строятся два семейства координатных линий, разбивающих всю область течения на криволинейные четырёхугольники — ячейки счетной сетки. Сетка изменяется во времени, подстраиваясь под характер движения границ. Поэтому ее конфигурация может быть достаточно сложной, а стороны ячеек существенно криволинейными.

#### Расчетные сетки

Расчеты по численному моделированию эволюции протопланетного диска предъявляют очень высокие требования к структуре расчетной сетки и размерам ее ячеек. Это объясняется строением протопланетного диска и распределением в нем вещества.

Протопланетный диск имеет форму плоского тора, внутренняя часть которого сужается по направлению к центру (*Некоторые приближенные модели для численного решения задачи об эволюции протопланетного диска Солнца, 2008*). Сильное гравитационное поле Солнца притягивает газопылевую среду протопланетного диска к центру, и за счет этого эффекта плотность пылевой среды достигает максимума у внутреннего края диска. Это создает очень значительные градиенты плотности. Для того чтобы с достаточной точностью проследивать динамику всех участков протопланетного диска, вся расчетная область была разбита на подобласти — ярусы. Такая структура сетки с выделенными границами ярусов позволяет достаточно аккуратно описывать динамику движения отдельных участков среды протопланетного диска.

На рис. 2 представлена расчетная область протопланетного диска, разбитая на ярусы неподвижными эйлеровыми границами. В расчетах были использованы несколько вариантов расчетных се-

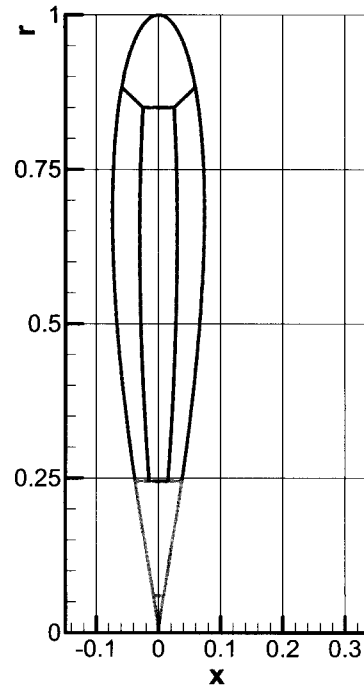


Рис. 2. Расчетная область с границами подобластей

ток, в том числе с разным количеством ячеек. Расчетная сетка с максимальным разбиением содержит 124 800 ячеек.

#### Граничные условия

Естественным условием на внешней границе протопланетного диска является  $p = 0$ . При его реализации встретились значительные трудности. Поэтому на данном этапе расчетов динамики распределения среды в протопланетном диске было предложено использовать граничное условие в виде жесткой стенки. Все результаты, представленные в данном разделе, были получены при этом граничном условии.

#### Тестовые и проверочные расчеты

Для проверки и отладки разработанного программного комплекса были проведены тестовые расчеты следующих задач:

- задачи Эмдена (Крат В. А., 1950);
- задач Лидова (Лидов М. Л., 1950);
- задачи о вихре газа (Men'shov I., Nakamura Y., 2005).

Эти расчеты показали, что результаты, полученные с помощью разработанного численного метода, достаточно хорошо согласуются с решениями вышеуказанных задач.

### 1.3. Результаты численного моделирования эволюции протопланетного диска Солнца в двумерном приближении

Разработанный алгоритм программного комплекса позволяет проводить расчеты как в приближении Роша, когда собственным гравитационным полем протопланетного диска пренебрегаем, так и с его учетом. При учете гравитационного поля диска используется разностный метод расчета гравитационного потенциала, разработанный Жуковым В. Т. с соавторами (Жуков В. Т., 2010), адаптированный к данной структуре сеток (Забродин А. В. и др., 2006; Численное моделирование эволюции протопланетного диска Солнца, 2009). Сравнение двух картин, описывающих состояния протопланетного диска как при действии только гравитационного поля Солнца, так и при совместном действии гравитационного поля Солнца и собственного гравитационного поля диска, дает наглядное представление о влиянии собственного гравитационного поля протопланетного диска на его эволюцию.

#### 1.3.1. Численное моделирование стационарного состояния протопланетного диска

Начальное состояние протопланетного диска, как уже отмечалось, задавалось с помощью аналитического решения в приближении Роша. На рис. 3 показано распределение плотности среды диска, описываемое формулой (1.1), задаваемое в качестве начальных данных для  $\alpha = 0,005$ . На рис. 4 дополнительно приведено распределение плотности среды диска в зависимости от координаты  $r$  при  $x = 0$  (в экваториальной плоскости). На этом же рисунке показано распределение плотности среды диска в зависимости от координаты  $x$  при  $r = 0,02$ , соответствующем максимуму плотности. Из представленных графиков видно, что в масштабе рисунка  $\rho(r)$  кривая  $\rho(x)$  выглядит как дельта-функция. При численном моделировании эволюции протопланетного диска стационарное состояние, задаваемое в качестве начальных данных, при «выключенном» собственном гравитационном поле диска необходимо «удерживать» длительное время. Расчеты таких задач с показанным на рис. 4 распределением плотности крайне

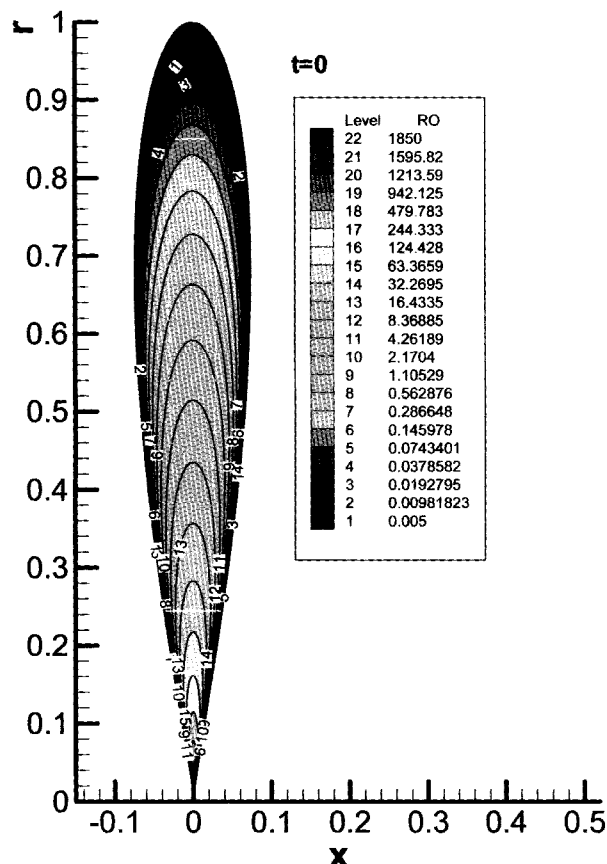


Рис. 3. Изолинии плотности среды диска на момент времени  $t = 0$

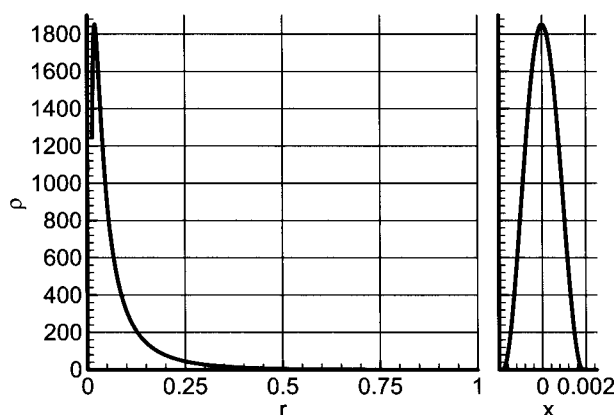


Рис. 4. Зависимость плотности среды диска от координаты  $r$  при  $x = 0$  (слева) и от координаты  $x$  при  $r = 0,02$  (справа)

сложны. Стационарное состояние диска, заданное в начальных условиях, удалось «удержать», только значительно увеличив количество ячеек расчетной сетки.

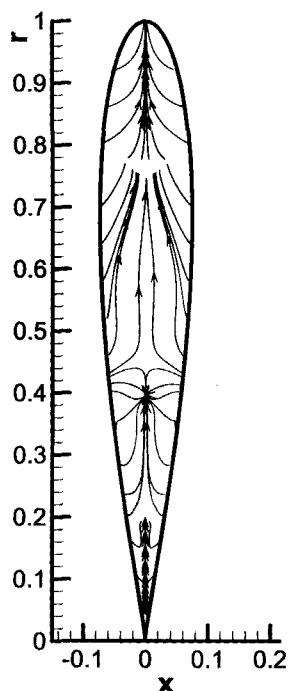


Рис. 5. Линии тока среды диска в расчете без учета собственного гравитационного поля на грубой сетке

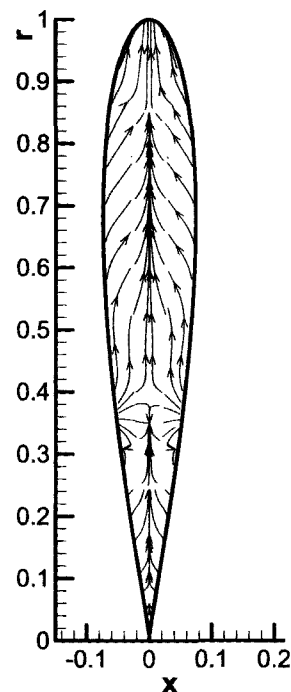


Рис. 6. Линии тока среды диска в расчете без учета собственного гравитационного поля на мелкой сетке

### 1.3.2. Перестройка структуры протопланетного диска Солнца при «включении» его собственного гравитационного поля

Анализ результатов расчетов эволюции протопланетного диска с заданными начальными характеристиками показывает, что при «включении» собственного гравитационного поля диска происходит перестройка структуры диска с появлением кольцевых областей, в которых течения среды развиваются таким образом, что они приводят к увеличению плотности вещества в определенных сечениях этих областей. Несмотря на то, что собственное гравитационное поле протопланетного диска составляет 0,007-0,1 от гравитационного поля Солнца, влияние его на распределение вещества в диске не является малым. Наблюдаемый эффект виден даже при расчетах на грубой сетке на фоне изменяющегося во времени стационарного состояния диска, задаваемого начальными данными.

Наиболее показательны картины линий тока среды в протопланетном диске при сравнении расчетов с включенным собственным гравитационным полем и без него.

На рис. 5 и 6 показаны линии тока среды без собственного гравитационного поля диска на гру-

бой сетке и на сетке с максимальным разбиением, соответственно. Следует отметить, что в этом случае скорости должны быть равны нулю, а наблюдаемые скорости есть погрешности численного расчета. Для проводимого нами анализа они служат лишь нулевой (реперной) точкой отсчета. Видно, что линии тока направлены вверх за исключением одной точки в районе  $r = 0,3-0,4$ .

Результаты расчетов с «включенным» собственным гравитационным полем диска для времени 1,45 ( $\approx 72$  года) представлены в виде линий тока. На рис. 7 показаны результаты расчета, проведенного на грубой сетке, а на рис. 8 — на сетке с максимальным разбиением. Из этих рисунков видно, что течение среды меняется кардинальным образом. На рис. 7, 8 можно выделить три области течений. В каждой из этих областей газ как бы стягивается к одному определенному сечению области. При этом течение в верхних частях этих областей, а именно частях, расположенных выше этого сечения, меняется на противоположное по сравнению с картиной течения в отсутствии собственного гравитационного поля.

Следует также отметить, что без собственного гравитационного поля диска скорости среды в диске, обусловленные счетными погрешностями, в основном составляют 0,2–0,3 от скорости звука,

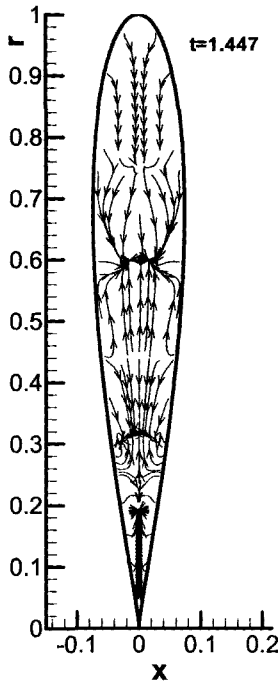


Рис. 7. Линии тока среды диска в расчете с учетом собственного гравитационного поля на грубой сетке

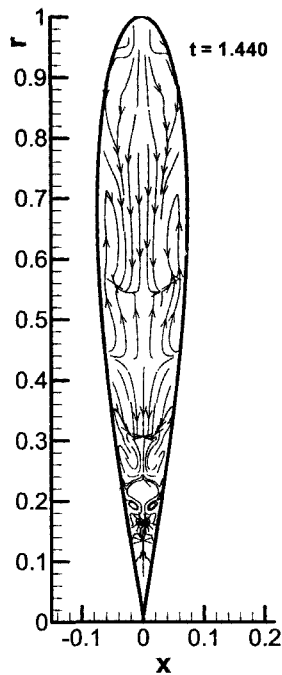


Рис. 8. Линии тока среды диска в расчете с учетом собственного гравитационного поля на мелкой сетке

в то время как скорости среды при «включении» поля оказываются примерно на порядок выше и в некоторых областях могут становиться сверхзвуковыми. Точность данных расчетов позволяет очень уверенно фиксировать наблюдаемые эффекты.

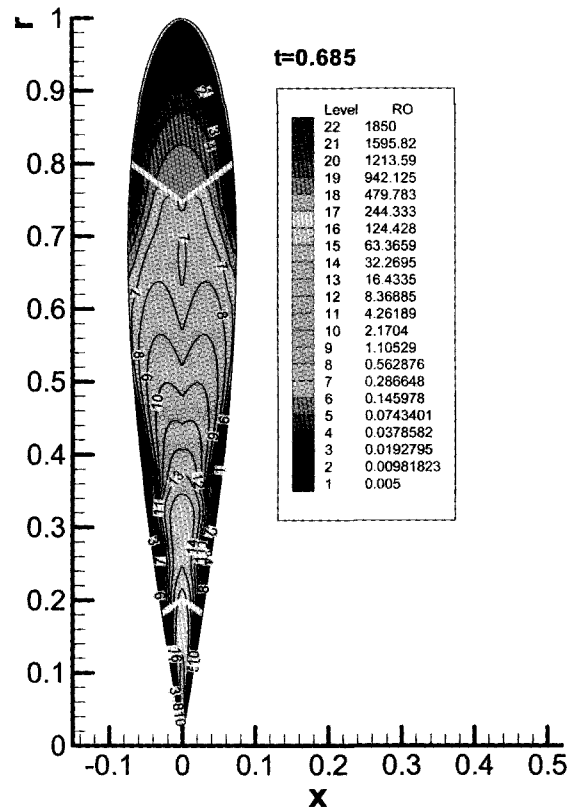


Рис. 9. Изолинии плотности среды диска в расчете с учетом собственного гравитационного поля на грубой сетке

В соответствии с изменением линий тока меняются и изолинии плотности в протопланетном диске. При «включении» собственного гравитационного поля в распределении плотности появляются характерные особенности. На изолиниях плотности становятся видны как бы «пережатия» — темные участки в районе  $0,2 \leq r \leq 0,45$  (рис. 9 — грубая сетка, рис. 10 — сетка с максимальным количеством ячеек), в то время как в отсутствие собственного гравитационного поля эти особенности не наблюдаются.

Более детальный анализ изолиний плотности показывает, что в протопланетном диске при включении собственного гравитационного поля могут зарождаться неустойчивости в виде колец плотности (рис. 11 — грубая сетка, рис. 12 — сетка с максимальным количеством ячеек). На рис. 11 и 12 отчетливо видны локальные максимумы и характерное «пережатие» изолиний плотности протопланетного диска. Естественно, что показанные на изолиниях кольца плотности точно коррелируют с локальными максимумами на зависимостях  $\rho(x=0, r, t)$ .

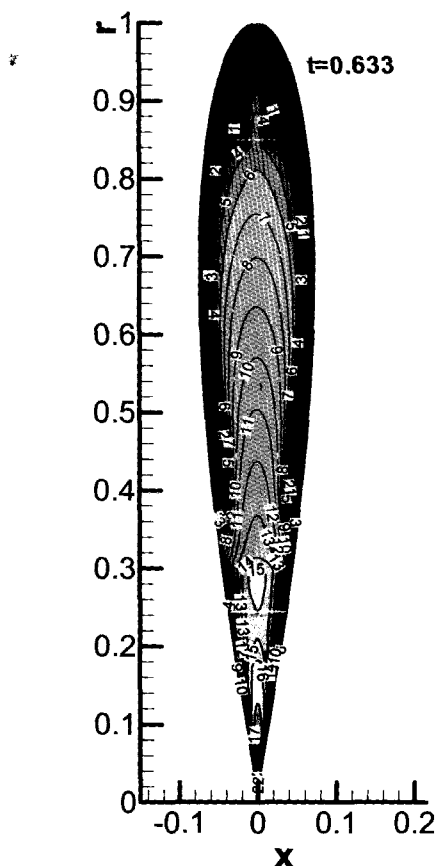


Рис. 10. Изолинии плотности среды диска в расчете с учетом собственного гравитационного поля на мелкой сетке

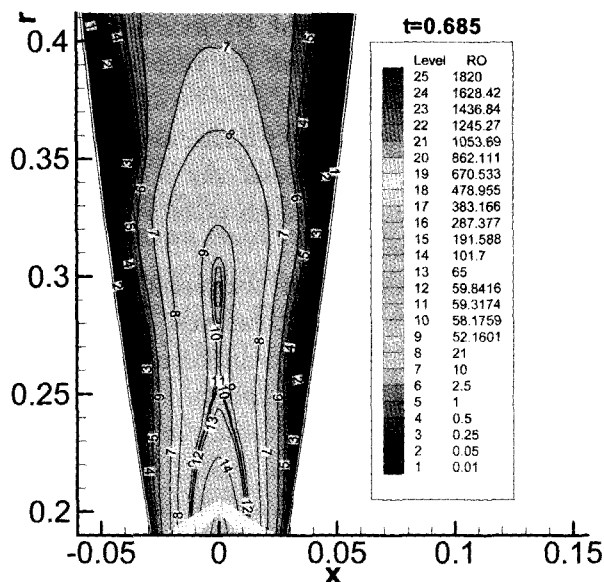


Рис. 11. Изолинии плотности среды диска в районе «перезатяжки» в расчете на грубой сетке

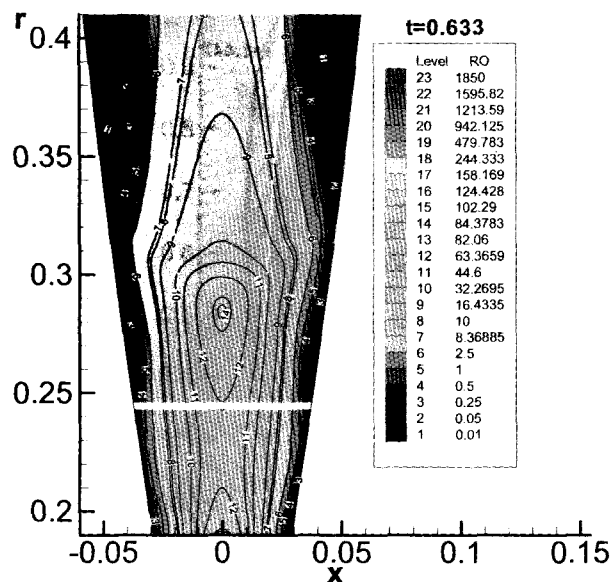


Рис. 12. Изолинии плотности среды диска в районе «перезатяжки» в расчете на мелкой сетке

## 2. Некоторые упрощенные численные модели эволюции протопланетного диска Солнца, сводящиеся к одномерным приближениям

Так как численное решение задачи эволюции протопланетного диска Солнца в 2D и 3D постановках наталкивается на значительные сложности, а также требует больших затрат машинного времени, то представляют интерес более простые численные модели, дающие возможность исследовать некоторые характерные особенности эволюции протопланетного диска.

### 2.1. Уравнения газовой динамики для описания движения среды в экваториальной плоскости протопланетного диска Солнца

Экваториальная плоскость протопланетного диска имеет определенную симметрию, которая позволяет свести уравнения газовой динамики при описании среды в этой плоскости к более простому виду.

#### Эйлеровы координаты

В экваториальной плоскости в силу симметрии в системе уравнений (1.4)–(1.8) имеют место

соотношения  $\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial x} = 0$ ,  $u = 0$ . В этом случае эта система преобразуется в следующую:

$$\frac{\partial(\rho r)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v r)}{\partial r} = 0, \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial(\rho v r)}{\partial t} + \frac{\partial(p + \rho v^2)}{\partial r} = p + \rho w^2 + \rho r \frac{\partial \varphi}{\partial r}, \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial(\rho w r)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v w r)}{\partial r} = -\rho v w, \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial(e r)}{\partial t} + \frac{\partial[(e + p) v r]}{\partial r} = \frac{\partial(\rho v r \varphi)}{\partial r} + \varphi \frac{\partial(\rho r)}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Ось  $x$  направлена по оси вращения газового диска;  $v$ ,  $w$  — радиальная и угловая составляющие вектора скорости  $\vec{U}$ :

$$|\vec{U}|^2 = v^2 + w^2; \quad (2.5)$$

- $\rho = \rho(r, t)$  — плотность газа;
- $p = p(r, t)$  — давление газа;
- $e = \rho[\varepsilon + (v^2 + w^2)/2]$  — энергия единицы объема газа;
- $\varepsilon = \varepsilon(r, t)$  — внутренняя энергия единицы массы газа.

Система уравнений (2.1)–(2.4) является одномерной.

#### Лагранжевы координаты

Система уравнений (2.1)–(2.4) для описания движения среды в экваториальной плоскости диска в лагранжевых координатах имеет вид:

$$\frac{du}{dt} = -r \frac{\partial(p + \eta)}{\partial m} + \frac{w^2}{r} + \frac{\partial \varphi}{\partial r}, \quad (2.6)$$

( $\eta$  — математическая вязкость),

$$\frac{dw}{dt} = -\frac{uw}{r}, \quad (2.7)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\rho} \right) = \frac{\partial}{\partial m} (ru), \quad (2.8)$$

$$\frac{dr}{dt} = u, \quad (2.9)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -(p + \eta) \frac{\partial}{\partial m} (ru), \quad (2.10)$$

$$m = \rho r^2 / 2. \quad (2.11)$$

Гравитационный потенциал имеет вид:

$$\varphi = \varphi_s + \varphi_d,$$

где

$$\varphi_s = G \frac{M_s}{r},$$

$$\varphi_d = \frac{1}{4\pi} \int_{V(t)} \frac{\rho(x_T, r_T, t)}{R} r_T dx_T dr_T d\Theta_T,$$

$V(t)$  — объем газа, создающий гравитационное поле.

#### 2.2. Движение среды в экваториальной плоскости протопланетного диска Солнца в приближении Роша

Для задачи о протопланетном диске Солнца в приближении Роша будем использовать, как и выше, аналитическое решение (1.1), (1.2). Это решение в экваториальной плоскости диска в цилиндрических координатах имеет вид:

$$K \frac{\gamma}{\gamma - 1} \rho^{\gamma - 1} = G M_s \left( \frac{1}{r_{\text{и}}} - \frac{1}{r_{\text{ex}}} \right) + G M_s \frac{1/r_{\text{ex}} - 1/r_{\text{и}}}{1/r_{\text{ex}}^{1+\alpha} - 1/r_{\text{и}}^{1+\alpha}} \left( \frac{1}{r_{\text{ex}}^{1+\alpha}} - \frac{1}{r_{\text{и}}^{1+\alpha}} \right), \quad (2.12)$$

$$\Omega^2 = \frac{(1 + \alpha)(1/r_{\text{ex}} - 1/r_{\text{и}})}{1/r_{\text{ex}}^{1+\alpha} - 1/r_{\text{и}}^{1+\alpha}} \frac{G M_s}{r_{\text{и}}^{3+\alpha}}, \quad (2.13)$$

где  $r_{\text{и}}$  — радиус в цилиндрической системе координат. Уравнение состояния задается в виде  $p = K \rho^\gamma$ .

Численные одномерные расчеты показали, что методика, базирующаяся на методе Лагранжа (Долголева Г. В., 1983), дает более точные результаты по сравнению с используемым вариантом метода Годунова (Алалыкин Г. Б. и др., 2004) для рассматриваемых одномерных задач. По этой причине далее будут приводиться в основном результаты, полученные в расчетах с использованием уравнений (2.6)–(2.11).

Аналитическое решение (2.12), (2.13) есть стационарное решение. В этом случае численное решение на основе уравнений (2.6)–(2.11) с начальными данными (2.12), (2.13) должно приводить к решению, не зависящему от времени, при условии, что аналитическое решение является устойчивым (устойчивость решения данной аналитической задачи рассматривалась в работе (Забродин А. В. и др., 2006)).



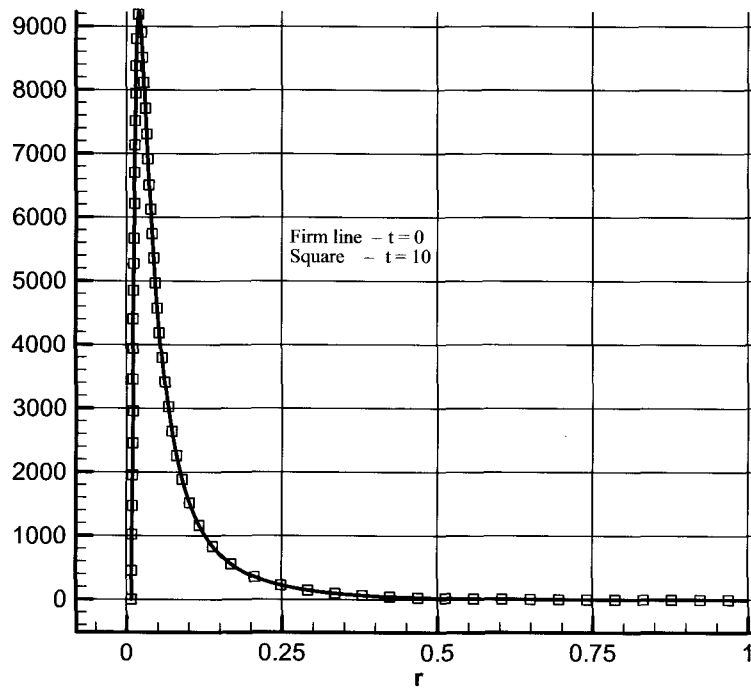


Рис. 13. Распределение плотности в одномерной модели на моменты времени  $t = 0$  и  $t = 10$  в расчете без учета собственного гравитационного поля для  $\alpha = 0,01$

Численные расчеты с использованием решений (2.12)–(2.13) проводились для значений  $\alpha = 0,002, 0,005, 0,01$ . Соответственно, масса диска  $M_d$  составляла  $7,168 \cdot 10^{-3} M_s, 0,096 M_s, 0,667 M_s$ , где  $M_s$  — масса Солнца.

Результаты расчетов представлены на рис. 13 распределением плотности газа  $\rho$  в зависимости от расстояния  $r$  на разные моменты времени для  $\alpha = 0,01$  (без учета собственного гравитационного поля диска).

Максимальные отклонения зависимостей  $\rho(r, t)$  от начальной зависимости исходных данных  $\rho(r, t = 0)$  на временах  $t \leq 10$  не превышает десятых долей процента, т. е. решение аналитической задачи в постановке Роша и соответствующее численное решение действительно являются устойчивыми.

### 2.3. Численные расчеты с «включенным» собственным гравитационным полем диска

Численные расчеты движения среды диска в экваториальной плоскости с «включенным» его гравитационным полем являются приближенными, так как это движение зависит от течений во всем объеме диска. Тем не менее, такие расчеты

могут дать представления о развитии возмущений в диске при наложении его собственного гравитационного поля.

Были проведены две серии численных расчетов. Одна серия проводилась с «включением» полного гравитационного поля диска, которое в дальнейшем не менялось во времени. Вторая серия проводилась с «включением» гравитационного поля, создаваемого только частью массы диска, находящейся в его экваториальной плоскости. В последнем случае была реализована возможность расчета гравитационного поля на каждом временном шаге численного расчета.

Для первой серии расчет полного гравитационного поля диска проводился по двумерной методике (раздел 1).

Расчет гравитационного поля диска в его экваториальной плоскости проводился путем вычисления интеграла (1.10) либо прямым методом, либо методом с использованием формул, предложенных Дубошиным Г. Н. (Дубошин Г. Н., 1961).

На рис. 14 приведены зависимости плотности от расстояния  $r$  в разные моменты времени для  $\alpha = 0,01$ . Этот расчет был проведен с «включенным» полным гравитационным полем диска, которое не менялось во времени.

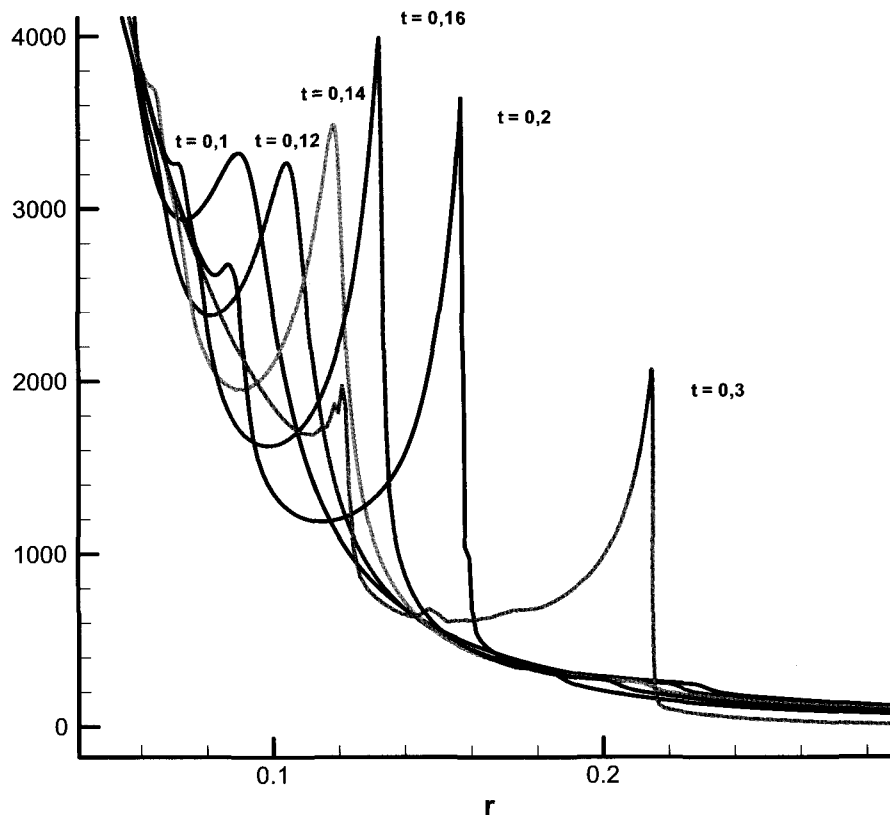


Рис. 14. Распределение плотности в одномерной модели на разные моменты времени в расчете с учетом собственного гравитационного поля для  $\alpha = 0,01$

Как видно из этого рисунка, величина возмущения плотности в протопланетном диске массой  $0,667 M_s$  ( $\alpha = 0,01$ ) при наложении его собственного гравитационного поля может достигать нескольких десятков процентов от максимума начального распределения его плотности.

Расчеты, проведенные для дисков с массами  $0,096 M_s$  ( $\alpha = 0,005$ ),  $7,168 \cdot 10^{-3} M_s$  ( $\alpha = 0,002$ ), показали, что величина наблюдаемых возмущений плотности при наложении собственного гравитационного поля диска резко убывает с уменьшением его массы. Максимальная величина возмущений плотности дисков для  $\alpha = 0,01$ ,  $0,005$ ,  $0,002$  составляет соответственно 2500, 43, 0,9, а отношение максимальной величины возмущений к максимальной начальной плотности диска есть соответственно 0,27, 0,022, 0,004.

Анализ результатов численных расчетов показывает, что при всех значениях  $\alpha$ , для которых проводился расчет ( $\alpha = 0,002$ ,  $\alpha = 0,005$ ,  $\alpha = 0,01$ ), в диске наблюдаются кольцеобразные возмущения плотности, которые со временем смещаются в сторону внешнего края диска. Однако величина

этих возмущений быстро убывает с уменьшением массы диска.

Наряду с представленными выше расчетами была также проведена серия расчетов с «включением» лишь части гравитационного поля диска, находящегося в его экваториальной плоскости. В этом случае в экваториальной плоскости диска выделялась полоска шириной 0,00048, которая «создавала» гравитационное поле.

На рис. 15, 16, 17 представлены зависимости  $\Delta\rho(r)$  соответственно для  $\alpha = 0,002$ ,  $\alpha = 0,005$  и  $\alpha = 0,01$  в разные моменты времени, где  $\Delta\rho(r) = \rho(r, t) - \rho(r, t = 0)$ .

Анализ результатов, полученных в серии одномерных расчетов, показывает, что кольцеобразные возмущения плотности наблюдаются как в случае «включения» полного гравитационного поля диска, так и в случае «включения» только малой части гравитационного поля диска, находящегося в его экваториальной плоскости. Однако в последнем случае величина возмущений становится значительно меньше, чем в случае «вклю-

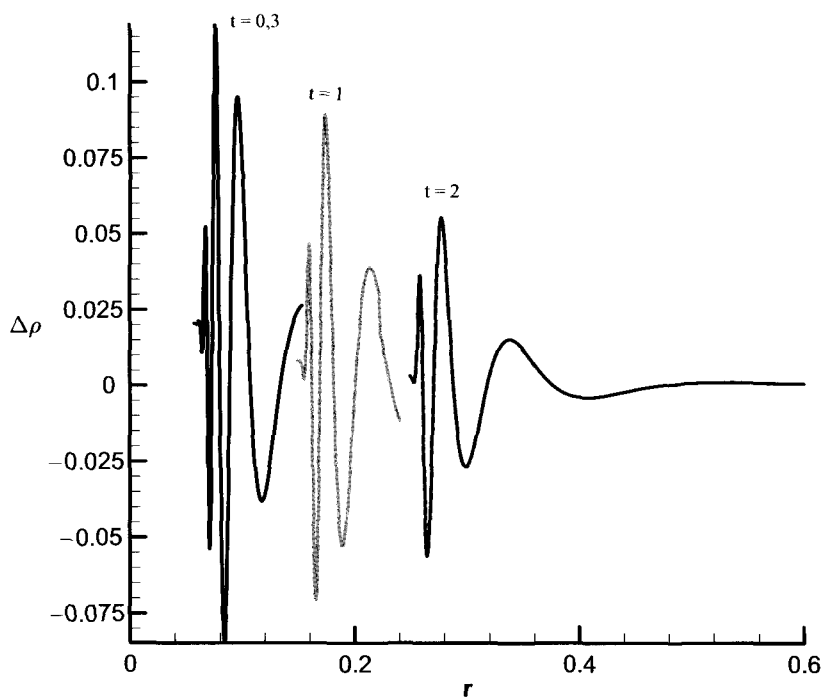


Рис. 15. Распределение приращения плотности в одномерной модели на разные моменты времени в расчете с учетом части гравитационного поля для  $\alpha = 0,002$

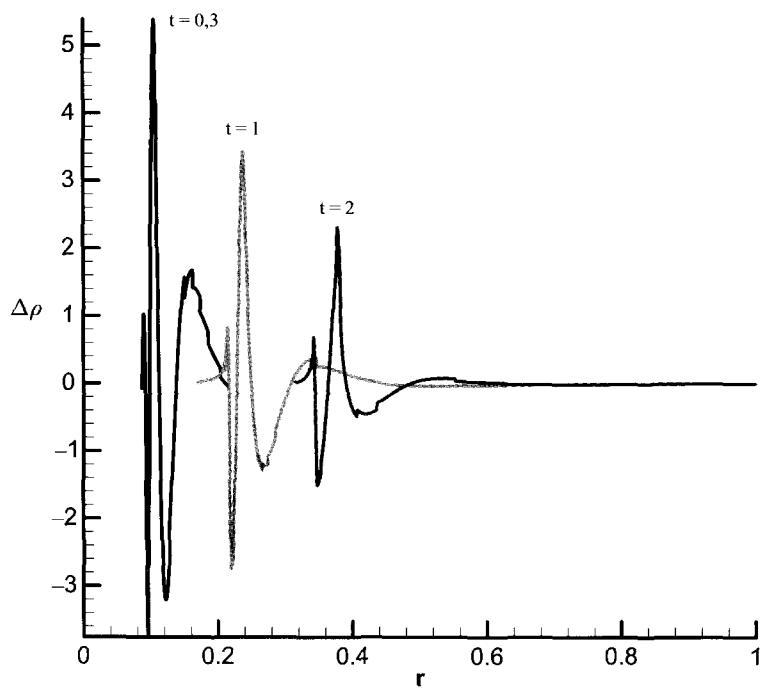


Рис. 16. Распределение приращения плотности в одномерной модели на разные моменты времени в расчете с учетом части гравитационного поля для  $\alpha = 0,005$

чения» полного гравитационного поля диска. Так, в расчетах при  $\alpha = 0,01$  максимальная величина возмущений для случаев «включения» полного гравитационного поля и только части гравитационного поля диска, находящегося в его экватори-

альной плоскости, составляет соответственно 2500 и 148. Наблюдаемые кольцеобразных возмущения плотности в одномерных расчетах подобны кольцеобразным возмущениям плотности в двумерных расчетах.

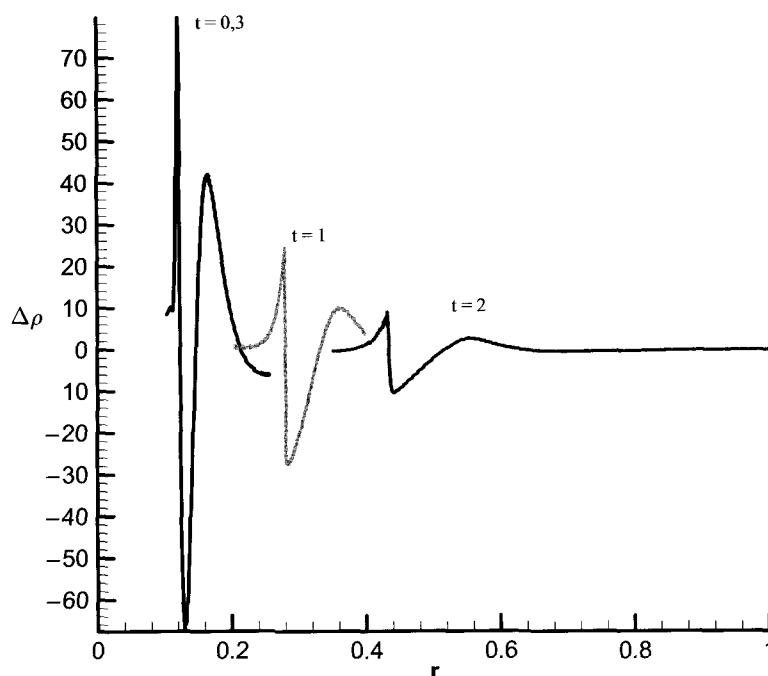


Рис. 17. Распределение приращения плотности в одномерной модели на разные моменты времени в расчете с учетом части гравитационного поля для  $\alpha = 0,01$

## Заключение

В настоящей работе представлены результаты расчетов по численному моделированию эволюции протопланетного диска Солнца на ее начальной стадии. Предложены приближенные модели протопланетного диска в двумерном и одномерном приближениях. Численные расчеты в двумерной постановке, требующие больших вычислительных мощностей, осуществлялись с помощью модифицированного программного комплекса на вычислительной системе МВС-1000 Института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН.

В проведенных численных экспериментах как в двумерной, так и в одномерной постановках наблюдалась перестройка структуры протопланетного диска Солнца с появлением кольцевых областей, в которых течения среды развиваются таким образом, что они приводят к концентрации вещества (увеличению плотности вещества) в определенных сечениях этих областей.

Одна из гипотез, которая может объяснить наблюдаемые эффекты при перестройке протопланетного диска Солнца, есть гравитационная неустойчивость диска, в результате которой могут образовываться кольцевые неустойчивости. Эта

гипотеза не является новой. Возможности образования планетной системы Солнца в процессе развития кольцеобразных неустойчивостей посвящен ряд работ, например, Эберта Р., Поляченко В. Л., Фридмана А. М. (*Мессел Л., 1976; Ebert R., 1964*). Представленные результаты численного эксперимента наиболее близки к выводам работы Поляченко В. Л. и Фридмана А. М. (*Поляченко В. Л., Фридман А. М., 1972*), в которой они предсказали возможность образования нарастающих со временем кольцеобразных возмущений плотности достаточно плоского диска в условиях его гравитационной неустойчивости. В отличие от цитируемой работы в представленных исследованиях характеристики диска были более близки к реальным. Численное моделирование эволюции протопланетного диска показало, что нарастающие со временем кольцеобразные возмущения плотности имеют характер волны возмущений, распространяющейся по диску, причем возмущения затрагивают не только плотность вещества, но и форму (геометрические размеры) диска. Достаточно высокая точность численного эксперимента дает возможность проследить зарождающиеся неустойчивости, когда они еще практически не проявляются в изменениях плотности, но уже видны на линиях тока среды диска.

## Литература

- Алалыкин Г. Б., Жуков В. Т., Забродин А. В., Забродина Е. А., Новожилова Г. Н., Плинер Л. А., Прокопов Г. П., Феодоритова О. Б. (2004) Методика численного моделирования двумерных нестационарных течений теплопроводного газа в трехтемпературном приближении в областях сложной формы с подвижными границами (НЗТ). М.: ИПМ им. М. В. Келдыша РАН. Отчет НИР № 8–1-04. 244 с.
- Влияние начальных условий на характеристики и эволюцию протопланетного диска. (2007) Отчет по Программе фундаментальных исследований РАН № 18 «Проблема зарождения биосферы Земли и ее эволюции», подпрограмма № 1, пункт 1.1.2. М.
- Годунов С. К., Забродин А. В., Иванов М. Я., Крайко А. М., Прокопов Г. П. (1976) Численное решение многомерных задач газовой динамики. М.: Наука. 400 с.
- Долголева Г. В. (1983) Методы расчета движения двухтемпературного излучающего газа // ВАНТ. Сер. Методики и программы численного решения задач математической физики. Вып. 2/13/. С. 29–33.
- Дубошин Г. Н. (1961) Теория притяжения. М.: Физматгиз. С. 113–120.
- Жуков В. Т. (2010) О явных методах численного интегрирования для параболических уравнений // Математическое моделирование. Т. 22. № 10. С. 127–158.
- Забродин А. В., Забродина Е. А., Легкоступов М. С., Мануковский К. В., Плинер Л. А. (2006) Некоторые модели описания протопланетного диска Солнца на начальной стадии его эволюции // Препринт ИПМ им. М. В. Келдыша РАН. № 70.
- Забродин А. В., Забродина Е. А., Легкоступов М. С., Мануковский К. В., Плинер Л. А. (2008) Некоторые модели описания протопланетного диска Солнца на начальной стадии его эволюции // Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Под ред. Э. М. Галимова. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS. С. 297–316.
- Крат В. А. (1950) Фигуры равновесия небесных тел. М.: ГТТИ.
- Лидов М. Л. (1954) Точные решения уравнений одномерных неустановившихся движений газа с учетом сил ньютоновского тяготения // ДАН СССР. Т. 97. № 3. С. 409.
- Мануковский К. В. (2005) Гидродинамические процессы в тороидальной атмосфере вращающегося коллпсара: Дис. ... к. ф.-м. н. М.
- Местел Л. (1976) Магнитная гидродинамика, гидродинамика, динамика солнечной системы в различных моделях // Происхождение солнечной системы / Под ред. Г. Ривса. М.: Мир. С. 39–49.
- Некоторые приближенные модели для численного решения задачи об эволюции протопланетного диска Солнца. (2008) Отчет по Программе фундаментальных исследований РАН № 18 «Проблема зарождения биосферы Земли и ее эволюции», подпрограмма № 1, пункт 1.1.2. М.
- Поляченко В. Л., Фридман А. М. (1972) О законе планетных расстояний // Астр. ж. Т. 49. № 1. С. 157–164.
- Численное моделирование эволюции протопланетного диска Солнца на начальной ее стадии. (2005) Отчет по Программе фундаментальных исследований РАН № 25 «Проблема зарождения биосферы Земли и ее эволюции», подпрограмма № 1, пункт 1.1.2. М.
- Численное моделирование эволюции протопланетного диска Солнца на начальной ее стадии. (2006) Отчет по Программе фундаментальных исследований РАН № 25 «Проблема зарождения биосферы Земли и ее эволюции», подпрограмма № 1, пункт 1.1.2. М.
- Численное моделирование эволюции протопланетного диска Солнца. (2009) Отчет по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 15 «Происхождение биосферы и эволюция геобиологических систем», подпрограмма № 1. М.
- Men'shov I., Nakamura Y. (2005) Instability of isolated compressible entropy-stratified vortices // Physics of Fluids. V. 17. P. 1–15.

---

## АНАЛИЗ ИЗОТОПНЫХ СИСТЕМ (Hf–W, Rb–Sr, J–Pu–Xe, U–Pb) ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОБЛЕМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАНЕТ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ ЗЕМЛЯ—ЛУНА

---

Э. М. Галимов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.  
galimov@geokhi.ru

Анализ изотопных систем приводит к следующим заключениям, которые должны быть учтены в качестве геохимических ограничений при создании моделей аккумуляции планет, в том числе системы Земля—Луна.

Анализ  $^{182}\text{Hf}$ – $^{184}\text{W}$  системы показывает, что Луна не могла образоваться раньше 50 млн лет, отсчитывая от времени возникновения Солнечной системы. Поскольку, с другой стороны, на Луне имеются породы, возраст которых определен приблизительно в 70 млн лет с момента образования Солнечной системы, Hf–W система указывает на вероятный интервал образования Луны 50–70 млн лет.

Из анализа Rb–Sr системы следует, что прежде, чем Луна сформировалась как конденсированное тело, она должна была развиваться в среде с более высоким отношением Rb/Sr. Рубидий мог быть утрачен как высоко летучий элемент. Но вследствие большого атомного веса его убегание невозможно с поверхности Луны, а возможно лишь с нагретой поверхности небольших тел или частиц. Следовательно, наиболее вероятно, что вещество, исходное для Луны первые 50 млн лет (как следует из Hf–W системы), пребывало в диспергированном состоянии, например, в виде газопылевого скопления.

В отношении Земли известен Xe-парадокс, суть которого в том, что атмосферный земной ксенон содержит существенно меньше изотопов  $^{129}\text{Xe}$  и  $^{134}\text{Xe}$ , образующихся из  $^{129}\text{J}$  и  $^{244}\text{Pu}$ , чем следовало бы ожидать. Изотопный состав земного Xe выглядит так, как если бы Xe, образовавшийся в первые 120 млн лет существования вещества Земли, был утрачен. Xe — атмофильный элемент, концентрирующийся в атмосфере планеты. Но вследствие высокого атомного веса убегание его с поверхности планеты невозможно. Он мог быть утрачен либо при катастрофической потере атмосферы планеты, либо если исходное вещество Земли находилось первые 120 млн лет в диспергированном состоянии в виде частиц или небольших тел.

Аналогичная ситуация с дефицитом свинца имеет место в U–Pb системе. Французский ученый К. Аллегр и другие исследователи показали, что существует дефицит радиогенных изотопов свинца  $^{206}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}$ , как если бы первичный свинец на Земле был утрачен. Одна из возможностей, которую поддерживают К. Аллегр с соавторами, состоит в том, что дефицит свинца вызван его вовлечением в земное ядро. Однако Pb — высоко-летучий элемент. В силу высокого атомного веса он не может быть утрачен с поверхности планеты, даже если она представляла собой раскаленную магму. Но он мог быть утрачен с поверхности нагретых частиц и небольших тел. Совместное решение уравнений для систем  $^{238}\text{U}$ – $^{206}\text{Pb}$  и  $^{235}\text{U}$ – $^{207}\text{Pb}$ , показывает, что согласованное решение получается, если исходное вещество Земли первые ~ 120 млн лет пребывало в диспергированном состоянии.

Таким образом, рассмотренные изотопные системы согласуются с моделью, согласно которой формирование планет происходит за счет аккумуляции и последующей конденсации крупных газопылевых сгущений. Это не исключает частичную твердотельную аккумуляцию. В отношении системы Земля—Луна можно предположить, что ко времени ~ 50–70 млн лет произошла фрагментация исходного облака, приведшая к обособлению и формированию Луны, а полная конденсация его завершилась к ~ 120 млн лет, когда планета Земля сформировалась как консолидированное тело.

### Введение

Современная, так называемая стандартная теория планетообразования, предусматривает твердотельную аккумуляцию планет, по крайней мере, внутренних планет солнечной системы (Wetherill, 1980; Chambers, 2004).

Твердотельная аккумуляция предполагает, что в протопланетной небуле, окружавшей ранее Солнце, происходило слипание пылевых частиц, образование тел (планетезималей) все более крупного размера: от сантиметрового до многокилометрового. Столкновение планетезималей в конечном счете привело к формированию четырех

внутренних планет Солнечной системы: Меркурия, Венеры, Земли, Марса.

В русле этой логики находится и гипотеза мегаимпакта: формирования Луны в результате столкновения Земли с другим небесным телом планетного размера (*Hartmann, Davis 1975; Melosh, 2000; Canap, 2004*).

Мы полагаем, что образование консолидированных тел в Солнечной системе происходило двумя путями. Часть вещества протопланетной небулы достаточно быстро, в течение от 1 до 10 млн лет, консолидировалось в твердые тела (планетезимали) размером до десятков километров. Другая (большая) часть образовывала растущие крупные газопылевые сгущения. Формирование планет происходило за счет сжатия супрапланетных газопылевых сгущений, формировавшихся в первичной протопланетной небуле параллельно с образованием твердых тел (*Галимов и др., 2005; Галимов, 2011*).

В этой работе мы не рассматриваем механизм возникновения газопылевых сгущений, а интересуемся вопросом, насколько эволюция таких газопылевых сгущений согласуется с геохимическими ограничениями.

## 1. Модель

В качестве примера возьмем систему Земля—Луна, для которой мы располагаем наибольшим количеством данных.

Из внутренних планет Солнечной системы только Земля имеет крупный спутник. Два спутника Марса, Фобос и Деймос, представляют собой небольшие обломки неизвестного происхождения. Венера и Меркурий не имеют спутников.

Фрагментация газопылевого облака и образование спутников зависит от величины первичного вращательного момента облака. Существенно, что система Земля—Луна имеет наибольший момент количества движения среди внутренних планет.

Для исследования процесса сжатия газопылевого облака был привлечен метод динамики частиц (*Hockney, Eastwood, 1988; Кривцов, Кривцова, 2002; Ле-Захаров, Кривцов, 2008*). Ансамбль частиц описывался классическим уравнением Ньютоновской динамики. Газопылевому облаку для конкретного случая был приписан угловой

момент, отвечающий угловому моменту системы Земля—Луна.

Для каждой частицы составлялся баланс действующих на нее сил. Это сила гравитации, т. е. притяжения между частицами, упругие силы, возникающие при столкновении частиц, наконец, это сила, учитывающая потерю энергии частицей в связи с переходом ее в тепло. Внутри облака должно происходить адиабатическое увеличение температуры. Соответствующие уравнения были переведены на язык компьютерной программы. Затем на суперкомпьютере решалась задача коллективного поведения сотен тысяч таких частиц, имитирующих газопылевое облако.

При компьютерном моделировании действительно происходило сжатие облака частиц, увеличение температуры во внутренней части облака, но не происходила фрагментация, т. е. раздельное образование зародышей Земли и Луны. Фрагментация ожидается вследствие увеличения скорости вращения в процессе сжатия облака. Заложенный в условия задачи суммарный вращательный момент облака, отвечающий суммарному вращательному моменту Земли и Луны, оказался недостаточным для фрагментации.

Следовало однако учесть, что в процессе сжатия облака происходило испарение частиц. Поток пара с поверхности испаряющейся частицы образует силу отталкивания, направленную против силы гравитации и частично компенсирующую ее. Тогда фрагментация становится возможной при меньшей величине вращательного момента. Учет этой силы в уравнениях баланса сил привел к решению задачи. Сжатие облака теперь на определенном этапе процесса приводило к его фрагментации. Рисунок 1 показывает фазы развития фрагментации, полученные при численном компьютерном моделировании процесса сжатия с учетом процесса испарения частиц. Более подробно смотрите в (*Галимов и др., 2005; Ле-Захаров, Кривцов, 2008*).

Испарение оказывает влияние не только на динамическое поведение газопылевого облака, но и приводит к изменению химического состава пылевых частиц.

Луна, как известно, обеднена Fe и обогащена оксидами Ca, Al, Ti. Необходимость объяснить обедненность Луны железом всегда была главным требованием к предлагаемым моделям происхож-

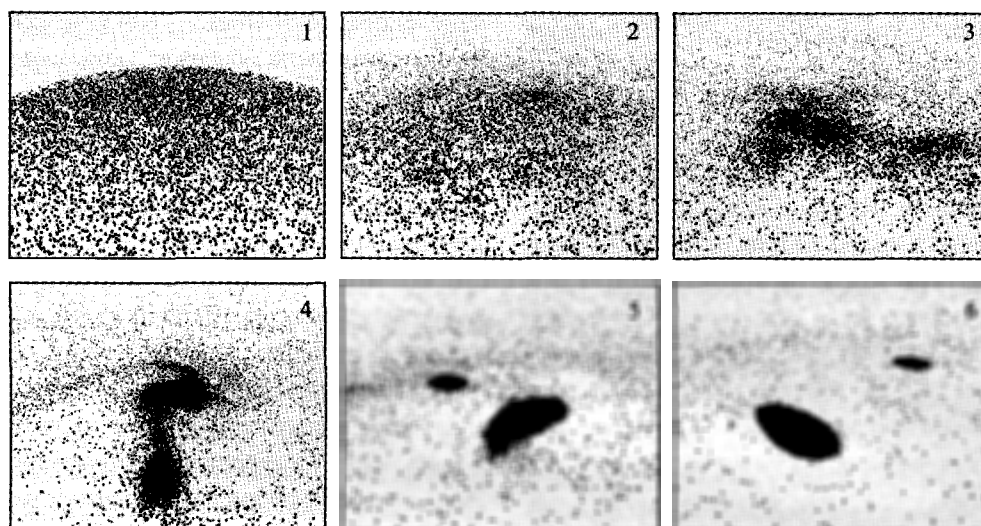


Рис. 1. Фазы фрагментации газопылевого сгущения родоначального для Земли и Луны, полученные с помощью компьютерного моделирования (Галимов и др., 2005)

дения Луны. Земля, как известно, имеет массивное железное ядро, составляющее более 30 % ее массы, в то время как Луна, исходя из ее плотности и момента инерции, не может иметь железное ядро, превосходящее 5 % ее массы.

Эффект испарения позволяет одновременно объяснить как наблюдаемый дефицит Fe так и обогащенность Луны тугоплавкими окислами Ca, Al и Ti.

Основные породообразующие окислы образуют ряд от наиболее летучих к наиболее тугоплавким. Окислы Ca, Al и Ti — наиболее тугоплавкие окислы, входящие в состав пород. Если взять любую породу, расплавить ее и начать испарять, то первыми уйдут в виде пара так называемые щелочные элементы: окислы K и Na, затем окисел железа (FeO). Потом настанет очередь более тугоплавких окислов Si и Mg. После этого в расплаве останутся в основном окислы Ca, Al и Ti (Hashimoto, 1983). Железо в форме FeO, в которой оно присутствует в первичном веществе, обнаруживает относительную летучесть. Расчеты, основанные на экспериментальных данных, показали, что если взять вещество первичного космического состава (его называют хондритовым), то после испарения приблизительно 40 % этого первичного вещества, состав остатка почти точно соответствует составу материала Луны (Галимов, 2004).

Таким образом, химический состав Луны, в том числе наблюдаемый дефицит железа, может

возникнуть в процессе сжатия газопылевого облака первичного космического состава.

Возникает, однако, вопрос — почему только Луна обнаруживает высокотемпературные свойства, а Земля имеет состав, практически неизменный по отношению к первичному космическому составу. Ведь в момент фрагментации оба фрагмента, и будущая Луна, и будущая Земля, являются одинаково высокотемпературными образованиями. Дело в том, что при фрагментации образуются лишь зародыши Земли и Луны. Большая часть материала газопылевого облака продолжает оставаться в окрестностях образовавшихся конденсированных тел. Компьютерное моделирование показывает, что если возникшие фрагменты имеют неодинаковую массу, то больший из них растет гораздо быстрее (Vasilyev et al, 2004, Васильев и др. 2011). Если фрагмент, которому предстояло стать Землей, имел большую массу, чем фрагмент, которому предстояло стать Луной, подавляющая часть окружающего вещества была поглощена зародышем Земли, и лишь незначительная часть выпала на протолуну. Компьютерное моделирование показывает, что если зародыш Земли был в 4 раза больше зародыша Луны, то Земля в ходе последующей аккреции окружающего материала вырастет в 26 раз, в то время как Луна вырастет только на 30 %. Поэтому состав Земли, аккумулировавшей большую часть исходного материала, приблизился к первичному космическому составу, в то время как Луна практиче-



ски сохранила свой высокотемпературный облик и состав.

Протопланетное газопылевое сгущение, в том числе родоначальное для Земли и Луны газопылевое сгущение, имело состав, близкий к составу солнечной небулы. Соответственно, пылевая компонента имела состав, подобный составу углистых хондритов CI, а газовая среда, как и в солнечной небуле, была представлена в основном водородом. Причем ресурс водорода был огромен. Масса его в составе супрапланетного сгущения первоначально должна была более чем на порядок превосходить суммарную массу остальных частиц.

Водород выполняет две функции. Во-первых, это газ-носитель, обеспечивающий в процессе сжатия газопылевого сгущения гидродинамический вынос соединений и элементов, вышедших в газовую фазу. Во-вторых, это эффективный восстановитель.

В центральной фрагментирующей части облака будут достигнуты температуры, достаточные для испарения FeO.

Испарение FeO происходит инконгруэнтно. Фактически в паре присутствуют  $\text{Fe} + \text{O}_2$ . Кислород связывается водородом, а металлическое железо выделяется в диспергированном виде.

Зародыши Луны и Земли обеднены железом в результате утраты его в виде FeO. Однако в ходе продолжающейся аккреции Земли, протекающей в среде водорода, диспергированное железо будет конденсироваться в металлические частицы.

Твердые металлические частицы могут осаждаться против газового потока к центру масс. Таким образом, материал будущего ядра Земли начинает формироваться за счет осаждения металлического железа сквозь парогазовую фазу.

Луна сохранила остаточное железо в основном в виде FeO, в то время как Земля в ходе дальнейшей аккреции наращивала содержание металлического железа.

Осуществление такого сценария влечет за собой несколько важных следствий (Галимов, 2011).

Всегда представляло собой проблему объяснение того факта, что Земля и другие планеты содержат массивные металлические ядра, в то время как первичное вещество содержит железо в окисленной форме. В исходном веществе состава углистых хондритов железо содержится только в

окисленном состоянии — в форме FeO. Обыкновенные хондриты содержат металлическое железо, но лишь в подчиненном количестве.

Образование при этом массивного металлического ядра требует удаления эквивалентной массы кислорода. Приемлемого механизма для этого никогда не было предложено.

Процесс восстановления железа первичным водородом в ходе сжатия облака частиц дает естественное решение этой проблемы. Вода, выделяющаяся в этом процессе, выжимается вместе с водородом в парогазовой фазе из сжимающегося облака частиц и покидает протоземное сгущение. Это — процесс гидродинамического выноса.

В этой связи важно отметить, что новую интерпретацию приобретает вообще проблема дегазации Земли. Земля утратила не только летучие соединения легких элементов, такие как воду, азот, метан,  $\text{CO}_2$ , но она обеднена тяжелыми летучими. Их она должна была удерживать. Гидродинамический режим в потоке водорода обеспечивает вынос летучих тяжелых элементов, таких как Xe и другие благородные газы, а также неатомфильных тяжелых элементов, таких как Rb, Pb и других, находящихся при РТ-условиях газопылевой среды в фазе пара. Такой вынос невозможен с поверхности планеты и невозможен без огромного ресурса газа-носителя.

Утрата летучих, в том числе тяжелых элементов, естественно вписывается в сценарий, в котором формирующаяся планета имела протяженную оболочку, представленную смесью частиц и газовой фазы, в которой доминировал водород.

Общность источника вещества Земли и Луны делает естественным и необходимым совпадение изотопных составов элементов. Это — один из труднообъяснимых фактов гипотезы мегаимпакта.

Прежде всего, это относится к совпадению линий изотопного фракционирования кислорода:  $^{16}\text{O}$ – $^{17}\text{O}$ – $^{18}\text{O}$ . Линии изотопного фракционирования кислорода весьма индивидуальны для разных тел Солнечной системы. На этом фоне совпадающие линии фракционирования Луны и Земли являются сильным свидетельством генетического сходства их вещества.

Компьютерные расчеты показали, что расплавленное вещество, выбрасываемое согласно гипотезе мегаимпакта на околоземную орбиту, про-

исходит не из земной мантии, а, по крайней мере, на 80 % за счет вещества ударника (*Melosh, 2000; Canap, 2004*). Но тогда имеющиеся черты сходства состава Луны и Земли оказывались скорее контраргументами к гипотезе мегаимпакта. Совпадение трех-изотопно-кислородной характеристики Луны и Земли маловероятно для случайно столкнувшихся тел. Чтобы спасти гипотезу, выдвигались разные предположения, например, что вещество, формировавшее Луну, пребывало в атмосфере силикатного пара Земли, вызванного мегаимпактом. При этом якобы произошло переуравновешивание и выравнивание изотопного состава кислорода Луны и Земли (*Stevenson, 2005; Pahlevan, Stevenson, 2008*). Если даже допустить возможность переуравновешивания изотопов кислорода в атмосфере пара, что крайне маловероятно, то это совершенно исключено для тугоплавких элементов, таких как Ti и W, которые в пар не переходят.

Недавно было показано, что изотопные составы Ti Луны и Земли совпадают в пределах 0,1 единицы  $\epsilon^{50}\text{Ti}$ , в то время как для разных космических тел диапазон вариаций  $\delta^{50}\text{Ti}$  превосходит 7 единиц (*Zhang et al., 2011*). Аналогичным образом установлено, что изотопные составы W совпадают для Земли и Луны, хотя величины  $\epsilon^{182}\text{W}$  заметно варьируют в разных небесных телах. На этом мы подробно остановимся ниже в связи с анализом Hf–W системы.

Наблюдаемая картина распределения стабильных изотопов в системе Земля—Луна в деталях согласуется рассматриваемой гипотезой и не согласуется с гипотезой мегаимпакта (*Галимов, 2004, 2011*).

Рассмотрим теперь некоторые изотопные системы, включающие радиогенные изотопы, с целью анализа временной эволюции протопланетного газопылевого облака. Начнем с системы Hf–W.

## 2. Hf–W

Как известно,  $^{182}\text{Hf}$  — короткоживущий изотоп, который с периодом полураспада 8,9 млн лет переходит в  $^{182}\text{W}$ . Гафний и вольфрам разделяются при сепарации железа из силикатов. Hf — литофил, удерживающийся в силикатах, W — преимущественно сидорофил, уходящий в металли-

ческую фазу. Так как источник  $^{182}\text{W}$ , радиоизотоп  $^{182}\text{Hf}$ , остается в силикатной части, отношение  $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$  там увеличивается по сравнению с недифференцированным веществом (хондритового состава). Чем раньше произошла дифференциация, тем больше будет величина сдвига ( $\epsilon_w$ ). Дифференциация должна произойти в первые десятки миллионов лет, пока короткоживущий  $^{182}\text{Hf}$  полностью не вымер. Вначале были обнаружены довольно заметные позитивные сдвиги  $\epsilon_w$  для Луны и отсутствие таковых для Земли (*Lee, Halliday, 1995; Lee et al., 1997; Halliday, Lee, 1999*). Позже были опубликованы работы (*Schoenberg et al., 2002; Yin et al., 2002*), ставящие под сомнение аналитическую методику, использованную в ранних работах. Ревизия изотопных данных привела к переоценке времени формирования ядра Земли и возникновения Луны (*Yin et al., 2002*). Неопределенность породил также тот факт, что, как выяснилось, заметный вклад в продукцию избыточного  $^{182}\text{W}$  может вносить реакция взаимодействия тантала с космическими нейтронами ( $^{181}\text{Ta}(n) \rightarrow \text{Ta}^{182}(\beta) \rightarrow ^{182}\text{W}$ ) (*Leya et al., 2000*). Недавние исследования изотопии вольфрама в лунных металлах, которые не содержат Ta, показали, что в этом случае избыток  $^{182}\text{W}$  вообще отсутствует (*Kleine et al., 2005; Touboul et al., 2007*).

В конечном счете, после внесения коррективов в предшествующие исследования был достигнут консенсус и сформулированы следующие положения (*Kleine et al., 2009*):

- 1) отношения Hf/W различны для современных Земли и Луны:  $17 \pm 5$  и  $26 \pm 2$  соответственно;
- 2) изотопный состав W практически одинаков для Земли и Луны в пределах

$$\Delta\epsilon^{182}\text{W} = 0,09 \pm 0,1;$$

- 3) изотопные составы W Земли и Луны незначительно отличаются от хондритового

$$\epsilon^{182}\text{W} = +1,9.$$

Что из этого следует в рамках гипотезы мегаимпакта с одной стороны и гипотезы фрагментации — с другой?

Поскольку изотопный состав Луны и Земли одинаков, а Hf/W отношение различно, это значит, что наблюдаемое различие возникло после того, как источник радиогенного  $^{182}\text{W}$ , т. е.  $^{182}\text{Hf}$ , практически полностью вымер.

Авторы (*Kleine et al., 2009*) произвели такую оценку. Для того, чтобы величина  $\Delta\epsilon^{182}\text{W}$  оказалась\* в пределах  $0,09 \pm 0,1$  (если величина  $+0,09$  значима!), возраст события должен быть  $\sim 60$  млн лет после возникновения Солнечной системы. Во всяком случае, Луна не могла образоваться раньше 50 млн лет.

Эта величина представляет важное временное ограничение для событий в обеих гипотезах. В гипотезе фрагментации — это время фрагментации, когда геохимическая история Луны и Земли разделились. До этого момента они представляли общее вещество, и естественно, изотопный состав их вольфрама был одинаков. После  $\sim 60$  млн лет соотношение  $\text{Hf}/\text{W}$  стало различным, но оно уже не могло заметно изменить изотопный состав  $\text{W}$  ни в Луне, ни в Земле.

В гипотезе мегаимпакта это должно означать время мегаимпакта. Но здесь ситуация гораздо хуже. Во время мегаимпакта встретились тела, имевшие к тому времени разную геохимическую историю. Поэтому они либо случайно должны иметь совпадающие изотопные составы вольфрама, либо процесс мегаимпакта должен привести к гомогенизации изотопного состава всей возникшей общей массы. Эта проблема аналогична проблеме, которую ставит перед гипотезой мегаимпакта наблюдаемое совпадение линий фракционирования изотопов кислорода для Луны и Земли.

В любом случае, это противоречит динамической модели мегаимпакта, которая утверждает, что более 80 % вещества выброса и, следовательно, гипотетической Луны, происходит за счет вещества импактора.

Авторы статьи это понимают. Я цитирую: «То, что такие разные объекты как протоземля и импактор, эволюционировали бы к идентичному изотопному составу  $\text{W}$  в их мантиях, кажется весьма маловероятным ...идентичные изотопные составы  $\text{W}$  лунной и земной мантий могли бы указывать на то, что Луна произошла главным образом из вещества земной мантии ...но это не согласуется с результатами численного моделирования, которые во всех случаях указывают, что Луна состоит преимущественно из материала импактора» (*Kleine et al., 2009*).

Данные  $\text{Hf}-\text{W}$  изотопного анализа ставят перед гипотезой мегаимпакта трудные, я думаю, непреодолимые проблемы. В то же время в гипотезе

фрагментации одинаковость изотопного состава вольфрама Луны и Земли естественны. При этом мы получаем численную оценку времени фрагментации: приблизительно 60 млн лет после зарождения Солнечной системы.

В предшествующих работах различие  $\epsilon_{\text{W}}$  между хондритовым (исходным) и земным изотопным составом вольфрама связывали с процессом формирования ядра. Действительно, это — наиболее очевидная возможность, вытекающая из склонности  $\text{Hf}$  и  $\text{W}$  к разделению в системе силикат/металл. Между тем, сдвиг  $\epsilon_{\text{W}}$  возникает, если просто имело место различие отношений  $\text{Hf}/\text{W}$  для принятого хондритового и исходного для протоземного (лунного)  $\text{Hf}/\text{W}$  отношения. Расчет показывает, что наблюдаемое  $\epsilon_{\text{W}} = +1,9$  возникает, если за 50–60 млн лет  $\text{Hf}/\text{W}$  отношение для протоземного газопылевого тела в среднем в 2,2 раза превосходило хондритовое. Заметим, что отношение  $\text{Hf}/\text{W}$  для углистых хондритов,  $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W} = 1,21 \pm 0,06$ , в 2 раза отличается от  $\text{H}$ -хондритового:  $^{180}\text{Hf}/^{184}\text{W} = 0,63 \pm 0,20$  (*Kleine et al., 2008*).

Ограничивающим критерием для любой гипотезы является экспериментально измеренный возраст древнейших пород Луны. Если нижняя граница образования Луны составляет 50 млн лет, то верхняя граница определяется возрастом самых ранних пород.

Из табл. 1 видно, что возраст изученных древнейших пород составляет 4,44–4,50 млрд лет, т. е. даже при случайном отборе образцов астронавтами экспедиции «Аполлон» в коллекции оказались образцы, для которых определен возраст 70–110 миллионов лет. Вполне возможно, что это не самые древние образцы. Следовательно, Луна образовалась, скорее всего, в период, не выходящий за пределы 50–70 млн лет после образования Солнечной системы.

### 3. Rb–Sr

$^{87}\text{Rb}$  — долгоживущий изотоп с очень длительным периодом полураспада:  $T_{1/2} = 48,8 \cdot 10^9$  лет, постоянная распада  $\lambda_{87} = 1,42 \cdot 10^{-11}$  лет $^{-1}$ .

Особенность  $\text{Rb}-\text{Sr}$  системы применительно к рассматриваемой модели состоит в том, что  $\text{Rb}$  — весьма летучий элемент. Очевидно, что Луна должна быть существенно обеднена  $\text{Rb}$ .

Таблица 1

Оценка возраста древнейших пород Луны

Объект анализа	Возраст		Изотопная система	Авторы
	от сегодняшнего дня (млрд лет)	от начала Солнечной системы (млн лет)		
Ферроанортозит 60025	$4,5 \pm 0,01$	$67 \pm 10$	$^{206}\text{Pb}-^{207}\text{Pb}$	<i>Hanan, Tilton, 1987</i>
	$4,45 \pm 0,1$	$117 \pm 100$	Перерасчет данных ( <i>Hanan, Tilton, 1987</i> )	<i>Halliday, 2008</i>
Лунная кора Descartes breccia 67215	$4,46 \pm 0,04$	$107 \pm 40$		<i>Norman et al. 2003</i>
	$4,47 \pm 0,02$	$97 \pm 20$	U–Pb	<i>Tera et al., 1973</i>
Ферроанортозит 67016	$> 4,5 (*)$	$< 70$	$^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$	<i>Alibert et al., 1994</i>
Ферроанортозит 62236	$4,29 \pm 0,03$	$277 \pm 30$	$^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ Sm–Nd	<i>Borg et al., 1999</i>
	$4,45 \pm 0,01$			
KREEP	$4,42 \pm 0,07$	$137 \pm 70$		<i>Nyquist, Shih, 1992</i>
Норит обломочный 15445	$4,46 \pm 0,07$	$107 \pm 60$	Sm–Nd	<i>Shih et al., 1993</i>
Ферроанортозит 60025	$4,44 \pm 0,02$	$127 \pm 20$	Sm–Nd	<i>Carlson and Lugmair, 1988</i>

\*  $4,562 \pm 0,068$ 

Нулевая точка эволюции Rb–Sr системы определяется исходным (солнечным) отношением  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0,92$  (*Grevese et al., 1998*) и начальным отношением изотопов стронция в самых ранних образованиях CAI:  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0,69892$  (*Carlson, Lugmair, 1988*). У Луны  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0,018$ . Начальное отношение изотопов стронция для Луны  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{L-Moon}} = 0,69906$  (*Carlson, Lugmair, 1988*).

При наблюдаемой величине отношения  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  для Луны (0,018) через 60 млн лет отношение изотопов Sr достигло бы только величины 0,69893 — меньшей, чем присущее Луне 0,69906. Следовательно, исходное для Луны вещество находилось до образования Луны в среде с более высоким содержанием Rb.

В нашей модели это — родоначальное газопылевое тело. Изменение изотопного состава стронция в газопылевом теле, постепенно теряющем рубидий, можно описать следующим образом.

Изотопный состав стронция в некоторый данный момент  $t$  определяется соотношением:

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \left[ e^{\lambda_{87}T_0} - e^{\lambda_{87}(T_0-t)} \right], \quad (1)$$

где  $T_0$  — время, прошедшее с момента возникновения Солнечной системы до сегодняшнего дня,

т. е. 4,568 млрд лет.  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  относится к моменту времени  $t$ .

Если отношение Rb/Sr изменяется вследствие утраты Rb, можно, сохранив структуру выражения (1), рассматривать некоторое эффективное отношение  $(\text{Rb}/\text{Sr})_{\text{eff}}$ :

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{eff}} \cdot e^{\lambda_{87}(T_0-t)} (e^{\lambda_{87}t} - 1). \quad (2)$$

Экспоненциальный множитель  $e^{\lambda_{87}(T_0-t)}$  обозначим  $a_{87}$ . При  $t = 0,06$  млрд лет и  $T_0 = 4,568$  млрд лет,  $a_{87} = 1,07$ .

Эффективное отношение  $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{eff}}$  представляет собой интегрально усредненное значение функции  $\Phi_{\text{Rb}}(t)$ , определенное следующим образом:

$$[\Phi_{\text{Rb}}(t)]_{cp} = 1,07 \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{eff}} = \frac{1}{t} \int_0^t \Phi_{\text{Rb}}(t) \cdot dt. \quad (3)$$

Здесь есть аналогия с величиной  $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{TIR}}$  (time integrated ratio), которую применяли Халлидей и Порцели (*Halliday, Porcelli 2001*), хотя и с другим смысловым содержанием.

$\Phi_{\text{Rb}}(t)$  — закон, по которому происходит изменение Rb/Sr отношения в исходном газопылевом супрапланетном сгущении.

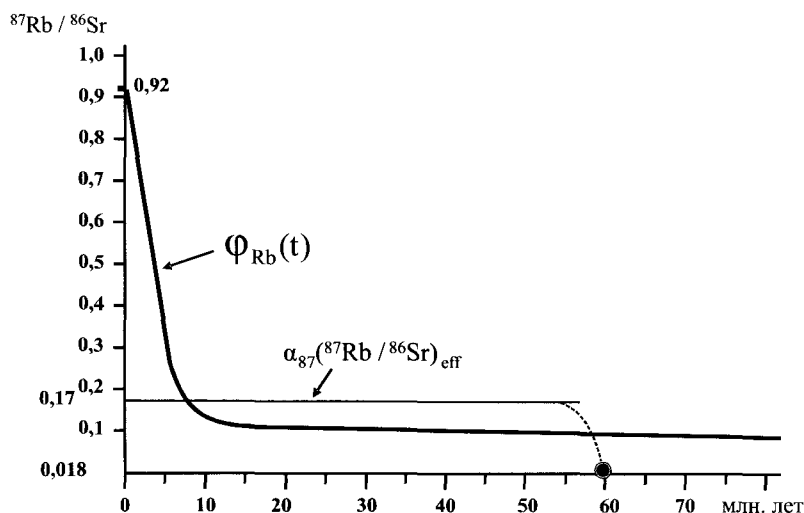


Рис. 2. Кривая, приблизительно аппроксимирующая функцию  $\Phi_{Rb}(t)$  при ее начальном значении 0,92 и среднем значении 0,17 в интервале от 0 до 60 млн лет

Если отождествить  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{0,06}$  с  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{i-\text{Moon}}$ , т. е. 0,69906, то получим значение для  $[\Phi_{Rb}(t)]_{cp} = 0,17$ . Эта величина характеризует интегрально усредненное значение отношения Rb/Sr от начала Солнечной системы ( $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0,92$ ) до момента фрагментации (выделения Луны). Значение  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  в момент фрагментации не определено. Его можно вычислить, если известна функция  $\Phi_{Rb}(t)$ .

Точный вид этой функции остается неизвестным. Но приблизительно ее ход можно построить по правилам построения усредняющих функций. Возникнет семейство кривых, удовлетворяющих одной и той же средней величине 0,17. На рис. 2 показана кривая, качественно отвечающая характеру зависимости  $\Phi_{Rb}(t)$  в интервале от 0 до 60 млн лет. Она соответствует изменению величины потока летучего компонента (Rb) из сжимающегося облака.

Отношение  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ , характерное собственно для Луны ( $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0,018$ ), возникло в результате быстрой утраты Rb в относительно коротком и высокотемпературном процессе фрагментации, который не повлиял существенно на достигнутое к этому времени отношение  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{i-\text{Moon}}$ .

Применить анализ Rb–Sr системы к случаю мегаимпакта, строго говоря, невозможно, так как речь идет о теле (импакторе), геохимический облик которого неизвестен.

#### 4. $^{129}\text{I}$ – $^{129}\text{Xe}$ , $^{244}\text{Pu}$ – $^{136}\text{Xe}$

В изотопии ксенона существует проблема, которую иногда называют ксеноновым парадок-

сом (Podosek, Ozima, 2000; Swindle, Podosek, 1988; Allegre, et al., 1995). Парадокс состоит в том, что судя по изотопному составу земного Xe, Земля утратила ксенон, образовавшийся в первые 110–130 млн лет, хотя гравитационно она должна была его удерживать.

Содержание радиогенного  $^{129}\text{Xe}$ , источником которого является  $^{129}\text{I}$  и  $^{136}\text{Xe}$ , источником которого является  $^{244}\text{Pu}$ , в атмосферном Xe, гораздо меньше, чем можно было бы ожидать.  $^{129}\text{I}$  и  $^{244}\text{Pu}$  являются относительно короткоживущими изотопами с периодами полураспада 17 и 81 млн лет соответственно. Было показано (Podosek, Ozima, 2000), что как в случае системы  $^{129}\text{I}$ – $^{129}\text{Xe}$ , так и в случае системы  $^{244}\text{Pu}$ – $^{136}\text{Xe}$  наблюдаемые соотношения изотопов ксенона отвечают ксенону такого состава, который Земля начала удерживать после 110–130 млн лет (Podosek, Ozima, 2000; Allegre et al., 2008).

Дефициты  $^{129}\text{Xe}$  и  $^{136}\text{Xe}$  проявляются несмотря на то, что источником этих радиогенных изотопов могут быть не только  $^{129}\text{I}$  и  $^{244}\text{Pu}$  (Шуколюков, Мешик, 1994).

Объяснение этого факта, помимо некоторых экзотических гипотез (Porcelli et al., 2001), сводится к предположению, что первичная атмосфера Земли, накопившаяся за счет ее дегазации в процессе аккреции (имеется в виду столкновительная, ударная аккумуляция), была потеряна в результате какого-то катастрофического события, приходящегося на время  $\sim 110$ –130 млн лет.

Халлидей (Halliday, 2008) предположил, что это как раз было событием мегаимпакта, привед-

шего к образованию Луны. Но этому, по меньшей мере, противоречит наличие лунных пород, имеющих время образования ранее 110 млн лет (см. табл. 1). Если же мегаимпакт, приведший к образованию Луны, произошел раньше, то это исключает последующие крупные удары, которые могли бы привести к утрате атмосферы (Canap, Asphaug, 2001).

В рамках рассматриваемой концепции утрата раннего ксенона является следствием удаления выделившихся летучих в гидродинамическом потоке в процессе сжатия газопылевого тела, как это описано выше. Тогда величина  $\sim 120$  млн лет — это время завершения газодинамического лифтинга. Иначе говоря, рубеж  $\sim 120$  млн лет является возрастом закрытия ксеноновой системы. С этого момента завершается процесс аккреции и начинается история Земли как консолидированного тела.

Замечу, что, как известно, земной ксенон фракционирован относительно метеоритного ксенона (Podosek, Ozima, 2000). Подобное фракционирование возможно в результате гравитационного разделения при газодинамическом выносе (Hunten et al., 1987). Это хорошо согласуется с аргументируемой здесь моделью. Но подобный эффект исключается при одномоментной утрате атмосферы.

## 5. U–Pb

Подобно Xe и Rb Земля утратила около 97 % первичного свинца. Первичный (солнечный) свинец характеризуется отношением  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  (так называемым  $\mu$ ) равным 0,27 (Anders, Grevesse, 1889), а земной свинец имеет  $^{238}\mu = 8\text{--}10$  (Allegre et al., 1995).

К. Аллегр (Allegre et al., 2008) связывает потерю раннего Xe и потерю раннего Pb, полагая, что они отражают общее крупное событие в дифференциации Земли  $\sim 4,45$  млрд лет назад ( $\sim 117$  млн лет с начала Солнечной системы). В случае свинца речь идет о возможном удалении его в ядро в сульфидной форме. Предполагается, что случившаяся в это время сегрегация ядра сопровождалась огромным энерговыделением, вызвавшим возникновение океана магмы и утрату атмосферы.

Идея удаления свинца в ядро не объясняет, почему Луна истощена свинцом сильнее, чем Земля, хотя имеет гораздо меньшее ядро. Вообще Pb

является скорее литофильным, чем сидерофильным элементом, хотя при низком редокс-потенциале и сульфидной форме может проявлять сидерофильные свойства. Но вряд ли достаточные, чтобы объяснить 30-кратную обедненность им земной мантии, большую, чем для некоторых сидерофильных элементов, таких как W, Co.

Логичным представляется удаление Pb, так же как и Xe и Rb, в газодинамическом потоке. Свинец — один из наиболее летучих элементов. Обоеднение им Земли и в еще большей степени Луны логично вписываются в излагаемую модель.

Предположим, что при  $t_*$  произошло закрытие газодинамического лифтинга и прекратилась утрата свинца. Тогда в случае системы  $^{238}\text{U}\text{--}^{206}\text{Pb}$  имеет место следующее соотношение:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{present}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_* + ^{238}\mu \left[ e^{\lambda_{238}(4,568-t_*)} - 1 \right], \quad (4)$$

где  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_*$  — изотопный состав свинца ко времени закрытия процесса утраты свинца.

Если бы система оставалась закрытой, то ко времени  $t_*$  имело бы место при  $^{238}\mu$  следующее соотношение:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_* = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + ^{238}\mu \cdot e^{\lambda_{238}(4,568-t_*)} (e^{\lambda_{238}t_*} - 1). \quad (5)$$

Но поскольку на этапе сжатия происходит газодинамический вынос свинца, то величину  $^{238}\mu$  следует заменить на некоторое эффективное значение  $\mu_{\text{эфф}}$ . Обозначим  $e^{\lambda_{238}(4,568-t_*)} = a_{238}$ . Тогда

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_* = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \mu_{\text{эфф}} \cdot a_{238} (e^{\lambda_{238}t_*} - 1). \quad (6)$$

По аналогии с Rb–Sr системой определим  $\mu_{\text{эфф}} \cdot a_{238}$  как интегрально усредненную величину, меняющуюся от  $(^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb})_0 = 0,27$  до  $\mu \cdot a_{238}$ :

$$\mu_{\text{эфф}} \cdot a_{238} = \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \Phi_{238}(t) dt. \quad (7)$$

Аналогично для системы  $^{235}\text{U}\text{--}^{207}\text{Pb}$  имеем

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{\text{present}} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_* + \frac{^{238}\mu}{137,88} \left[ e^{\lambda_{235}(4,568-t_*)} - 1 \right] \quad (8)$$

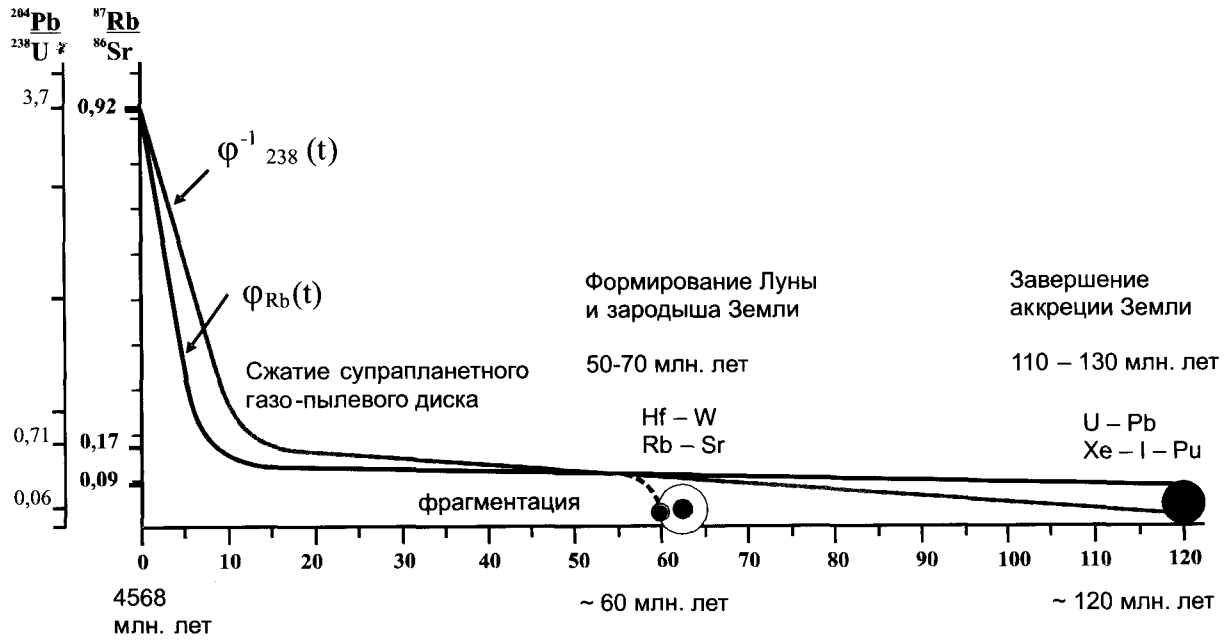


Рис. 3. Эволюция протоземного супрапланетного газопылевого сгущения, оцениваемая по изменению Rb/Sr и Pb/U отношений

и

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_* = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{\mu_{\text{eff}}}{137,88} e^{\lambda_{235}(4,568-t_*)} (e^{\lambda_{235}t_*} - 1). \quad (9)$$

Обозначим  $a_{235} = \frac{1}{137,88} e^{\lambda_{235}(4,568-t_*)}$ , тогда

$$\mu_{\text{eff}} \cdot a_{235} = \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \phi_{235}(t) dt. \quad (10)$$

Выразив  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_*$  в (4) через (6) и  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_*$  в (8) через (9) и используя известные числовые значения  $\lambda_{238} = 0,155125$  (млрд лет) $^{-1}$ ;  $\lambda_{235} = 0,98485$  (млрд лет) $^{-1}$ ;  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{present}} = 18,279$ ;  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{present}} = 15,491$ ; начальные для Солнечной системы (метеорит Canion Diablo) отношения  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 = 9,307$  и  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 = 10,294$ , получим:

$$18,279 = 9,307 + \mu_{\text{eff}} e^{\lambda_{238}(4,568-t_*)} (e^{0,155125t_*} - 1) + {}^{238}\mu \left[ e^{0,155125(4,568-t_*)} - 1 \right], \quad (11)$$

$$15,491 = 10,294 + \frac{\mu_{\text{eff}}}{137,88} e^{\lambda_{238}(4,568-t_*)} \times \left( e^{0,98485t_*} - 1 \right) + \frac{{}^{238}\mu}{137,88} \left[ e^{0,98485(4,568-t_*)} - 1 \right]. \quad (12)$$

При известной величине  ${}^{238}\mu$  из уравнений (11) и (12), можно определить  $\mu_{\text{эфф}}$  и  $t_*$ . При вариациях оценок  ${}^{238}\mu$  в диапазоне 8–10 время завершения аккреции из среды «газ — частицы» оказывается варьирующим в диапазоне приблизительно 110–130 млн лет.

При  $\mu = 9$  получаем  $t_* = 120$  млн лет и  $\mu_{\text{эфф}} = 0,7$ ,  $a_{238} = 1,99$  и  $a_{235} = 0,41$ , соответственно *средние* величины функций  $(\phi_{238})_{\text{cp}} = 1,4$  и  $(\phi_{235})_{\text{cp}} = 0,29$ .

Поскольку в отличие от Rb–Sr системы в U–Pb системе улетающий компонент находится в знаменателе, функцию  $\phi_{\text{Rb}}(t)$  следует сопоставлять с функцией  $\phi_{238}^{-1}(t)$ .

Соответственно шкала величин для  ${}^{204}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$  значений приобретет вид:  $({}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb})_0^{-1} = 0,27^{-1} = 3,7$ ,  $(\phi_{238})_{\text{cp}}^{-1} = 0,71$ ,  $({}^{238}\mu \cdot a_{238})^{-1} = 0,06$ ; а для  ${}^{204}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$ :  $({}^{235}\text{U}/{}^{204}\text{Pb})_0^{-1} = 0,085^{-1} = 11,72$ ;  $(\phi_{235})_{\text{cp}}^{-1} = 2,43$  и  $({}^{235}\mu \cdot a_{235})^{-1} = 0,19$ . В приведенных к одному масштабу ход кривых  $(\phi_{238})_{\text{cp}}^{-1}$  и  $(\phi_{235})_{\text{cp}}^{-1}$  совпадают.

На рис. 3 показана кривая, построенная для случая  $\phi_{238}^{-1}(t)$  по тому же принципу, что и кривая  $\phi_{\text{Rb}}(t)$  на рис. 2. Она характеризует общий ход эволюции системы Pb–U при указанных выше параметрах.

Получив время завершения аккреции Земли (~120 млн лет), можно продолжать линию эволюции  ${}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}$ , так чтобы к этому времени функция  $\phi_{\text{Rb}}(t)$  приобрела значение, соответствующее от-

ношению  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ , характерному для Земли, т. е. 0,09.

Утрата Rb, Pb и Xe, если она происходит за счет газодинамического выноса, должна следовать зависимостям сходного типа, т. е. кривые  $\varphi_{\text{Rb/Sr}}(t)$  и  $\varphi_{\text{Pb/U}}^{-1}(t)$  должны быть более или менее конформны. Как видно из рис. 3, такое подобие присутствует.

Таким образом, мы получаем время завершения эволюции исходного для Земли и Луны супрапланетного газопылевого тела в интервале 110–130 млн лет, с наиболее вероятным временем  $\sim 120$  млн лет, а по данным Hf–W и Rb–Sr систем время фрагментации и выделения Луны 50–70 млн с наиболее вероятным временем  $\sim 60$  млн лет.

Из числа основных изотопных систем мы оставляем без рассмотрения системы  $^{143}\text{Nd}$ – $^{147}\text{Sm}$  и  $^{142}\text{Nd}$ – $^{146}\text{Sm}$ . Эти системы важны для понимания ранней дифференциации Луны и планет как конденсированных тел. Для случая предполагаемой эволюции протопланетного вещества в газопылевом состоянии, что является целью настоящего анализа, эти системы не информативны.

## Заключение

Итак, рассмотрение эволюции протопланетного облака на примере газопылевого сгущения родоначального для Земли — Луны, показывает, что эта гипотеза согласуется с геохимическими ограничениями.

Сжатие супрапланетного газопылевого образования приводит к адиабатическому повышению температуры его внутренних частей, испарению летучих с поверхности частиц, в том числе железа. На определенном этапе, в пределах периода 50–70 млн лет с начала возникновения Солнечной системы, происходит фрагментация супрапланетного газопылевого диска, отделение Луны и образование зародыша Земли. Аккреция оставшейся части газопылевого материала осуществляется преимущественно Землей. В ходе этого процесса газ, представленный первичным водородом, выжимается из диска. С водородом выносятся из межчастичного пространства пар. Газодинамический лифтинг приводит к утрате летучих, в том числе Rb, Xe, Pb, что находит отражение в изотопных системах Rb–Sr, Xe–I–Pu, U–Pb. Газопы-

левая аккреция завершается в период 110–130 млн лет (наиболее вероятно  $\sim 120$  млн лет) с начала возникновения Солнечной системы. С этого момента прекращается газодинамический лифтинг, утрата летучих, и начинается история Земли как конденсированного тела.

Гипотеза предлагает обоснованную альтернативу гипотезе мегаимпакта и лишена основных трудностей этой гипотезы. Общность источника Луны и Земли решает проблему совпадения линий изотопного фракционирования  $\text{O}^{-17}\text{O}^{-18}$  для Земли и Луны. Естественным является также совпадение изотопного состава вольфрама  $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$  Луны и Земли, что фатально осложняет интерпретацию данных Hf–W системы в рамках гипотезы мегаимпакта. Предлагаемая гипотеза объясняет наблюдаемый дефицит железа на Луне. Показано, что утрата Fe численно коррелирована с обогащенностью Луны трудно летучими элементами (Al, Ca, Ti). Изотопный обмен в системе «пар — частица» объясняет, почему утрата Луной летучих не сопровождается изотопным фракционированием. Это трудно объяснимый факт в гипотезе мегаимпакта. Зависимость вероятности фрагментации от величины углового момента газопылевого диска объясняет, почему Земля имеет спутник, а Венера — нет.

Происхождение планеты из газопылевого сгущения предполагает длительное существование протяженной оболочки, состоящей из частиц и газа. Газодинамический режим, связанный с восходящим потоком водорода (газодинамический лифтинг), решает проблему утраты Землей в течение первых 100–130 млн лет целого ряда легколетучих элементов, в том числе, Rb, Xe, Pb. Это явление пытались объяснить разными причинами: катастрофическим импактным удалением первичной атмосферы (в случае Xe), удалением Pb в ядро и другими причинами. Но каждое из этих объяснений противоречило определенным фактам.

Из предложенной гипотезы вытекает представление о формировании ядра путём сегрегации железа из парогазового состояния, т. е. путём механизма, имитирующего гетерогенную аккрецию. При этом решается всегда представлявшая трудности проблема возникновения металлического ядра из исходного FeO-состояния, т. е. удаления с Земли огромного эквивалентного количества кислорода.



Взаимосогласованное поведение основных изотопных систем при рассмотрении эволюции протопланетного газопылевого образования дает основание предполагать, что гипотеза формирования планетных тел из газопылевого сгущения в рассмотренном приближении приемлема. Она не противоречит известным геохимическим фактам и ограничениям.

Если гипотеза верна, то наиболее трудно воспринимаемый ее аспект — длительное время жизни, порядка  $10^8$  лет, газопылевого образования до его конденсации в твердое тело. В случае Земли — это время порядка 120 миллионов лет.

Исследование внесолнечных планетных систем показывает, что процесс планетообразования не универсален (Cumming A. et al., 2002; Cassen P. et al., 2006). Среди тысяч исследованных планетных систем лишь немногие напоминают Солнечную систему. Поэтому, вероятно, и по отношению к Солнечной системе принятый в современной космологии механизм исключительно твердотельной аккумуляции планет может оказаться не универсальным.

## Литература

- Васильев С. В., Кривцов А. М., Галимов Э. М. (2011) Исследование процесса роста системы планета—спутник в результате аккумуляции вещества пылевого облака // *Астрономический Вестник*. Т. 45. № 5. С. 420–429.
- Галимов Э. М. (2011) Образование Луны и Земли из общего супрапланетного газопылевого сгущения // *Геохимия*. № 6. С. 563–580.
- Галимов Э. М., Кривцов А. М., Забродин А. В., Легкоступов М. С., Эннеев Т. М., Сидоров Ю. И. (2005) Динамическая модель образования системы Земля—Луна // *Геохимия*. № 11. С. 1139–1150.
- Галимов Э. М. (2004) О происхождении вещества Луны // *Геохимия* № 7. С. 691–706.
- Кривцов А. М., Кривцова Н. В. (2002) Метод частиц и его использование в механике деформируемого твердого тела // *Дальневосточный математический журнал*. Т. 3. № 2. С. 254–276.
- Ле-Захаров А. А., Кривцов А. М. (2008) Разработка алгоритмов расчета столкновительной динамики гравитирующих частиц для моделирования образования системы Земля—Луна в результате гравитационного коллапса пылевого облака // *Проблемы зарождения и эволюции биосферы* / Ред. Э. М. Галимов. М.: URSS. С. 329–344.
- Шуколюков Ю. А., Мешик А. П. (1994) Химически фракционированный ксенон деления урана в мантийных породах, газах и земной атмосфере // *Геохимия*. № 8. С. 1072–1092.
- Alibert C., Norman M. D., McCulloch M. T. (1994) An ancient Sm–Nd age for a ferroan noritic anorthosite clast from lunar breccia 67016 // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 58. P. 2921–2926.
- Allègre C. J., Manhès G., Göpel C. (1995) The age of the Earth // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 59. P. 1445–1456.
- Allègre C. J., Manhès G., Göpel C. (2008) The major differentiation of the Earth at 4.45 Ga // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 267. P. 368–398.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: meteoritic and solar // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 53. P. 197–214.
- Borg L. E., Norman M., Nyquist L., Bogard D., Snyder G., Taylor L., and Lindstrom M. (1999) Isotopic studies of ferroan anorthosite 62236: a young lunar crustal rock from a light-rare-earth-element-depleted source // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 63. P. 2679–2691.
- Boss A. P. (2010) Planet formation processes in a marginally gravitationally unstable disc around a solar mass protostar // *Ap J*. 725. L145.
- Canap R. M. (2004) Simulations of a late lunar forming impact // *Icarus*. V. 168. P. 433–456.
- Canap R. M., Asphaug E. (2001) Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation // *Nature*. V. 412 (6848). P. 708–712.
- Carlson R. W., Lugmair G. W. (1988) The age of ferroan anorthosite 60025: Oldest crust on a young Moon? // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 90. P. 119–130.
- Cassen P., Guillot T., Quirrenbach A. (2006) *Extrasolar Planets*. Springer-Verlag. P. 450.
- Chambers J. E. (2004) Planetary accretion in the inner Solar system // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 223. P. 241–252.
- Cumming A., Marcy G. W., Butler B. P., Vogt S. S. (2002) The statistics of extrasolar planets: results from the Keck survey // *Scientific Frontiers in Research on Extrasolar Planets* / Eds. D. Deming and S. Seager. ASP Conf. Ser. 294. P. 27–30.
- Grevesse N., Sauval A. J. (1998) Standard solar composition. Solar composition and evolution — from core to corona / Eds. C. Frohlich, M. C. E. Huber, S. K. Solanki. *Space Sci. Rev.* V. 85. P. 161–174.
- Halliday A. N. (2008) A young Moon-forming giant impact at 70–110 million years accompanied by late-stage mixing, core formation and degassing of the Earth // *Phil. Trans. R. Soc. A*. V. 366. P. 4163–4181.
- Halliday A. N., Lee D.-C. (1999) Tungsten isotopes and the early development of the Earth and Moon // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 63. P. 4157–4179.

- Halliday A. N., Porcelly D. (2001) In search of lost planets — the paleocosmochemistry of the inner solar system // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 192. P. 545–559.
- Hanan B. B., Tilton G. R. (1987) 60025: relict of primitive lunar crust? // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 84. P. 15–21.
- Hartmann W. K., Davis D. R. (1975) Satellite-sized planetesimals and lunar origin // *Icarus*. V. 24. P. 504–515.
- Hashimoto A. (1983) Evaporation metamorphism in the early solar nebula-evaporation experiments on the melt FeO–MgO–SiO<sub>2</sub>–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and chemical fractionations of primitive materials // *Geochem. Jour.* V. 17. P. 111–145.
- Hockney R. W., Eastwood J. W. (1988) Computer simulation using particles. Inst. Phys. Adam Hilger. Bristol. P. 564.
- Hunten D. M., Pepin R. O., Walker J. C. G. (1987) Mass fractionation in hydrodynamic escape // *Icarus*. V. 69. P. 532–549.
- Kleine T., Palme H., Hezger K., Halliday A. N. (2005) Hf–W chronology of lunar metal and the age and early differentiation of the Moon // *Science*. V. 310. P. 1671–1674.
- Kleine T., Touboul M., Bourdon B., Nimmo F., Mezger K., Palme N., Jacobsen S., Yin Q.-Z., Halliday A. N. (2009) Hf–W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 73. P. 5150–5188.
- Kleine T., Touboul M., Orman J. A. van, Bourdon B., Maden C., Mezger K., Halliday A. N. (2008) Hf–W thermochronometry: Closure temperature and constraints on the accretion and cooling history of H chondrites parent body // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 270. P. 106–118.
- Lee D.-C., Halliday A. N. (1995) Hafnium-tungsten chronometry and the timing of terrestrial core formation // *Nature*. V. 378. P. 771–774.
- Lee D.-C., Halliday A. N., Snyder G. A. and Taylor L. A. (1997) Age and origin of the Moon // *Science*. V. 278. P. 1098–1103.
- Leya I., Rainer W., Halliday A. N. (2000) Cosmic-ray production of tungsten isotopes in lunar samples and meteorites and its implications for Hf–W cosmochemistry // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 175. P. 1–12.
- Melosh H. J. (2000) A new and improved equation of state for impact computations. *Lunar Planet. Conf.* 31<sup>st</sup>. P. 1903.
- Norman M. D., Borg L. E., Nyquist L. E., Bogard D. D. (2003) Chronology, geochemistry and petrology of a ferroan noritic anorthosite clast from Descartes breccia 67215: clues to the age, origin, structure, and impact history of the lunar crust // *Meteorit. Planet. Sci.* V. 38. P. 645–661.
- Nyquist L. E., Shih C.-Y. (1992) The isotopic record of lunar volcanism // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 56. P. 2213–2234.
- Pahlevan K., Stevenson D. J. (2008) Volatile loss Following the Moon-forming giant impact // *Goldschmidt Conference Abstracts*. July 13–18. Vancouver, Canada. A716.
- Podosek F. A., Ozima M. (2000) The Xenon Age of the Earth // *Origin of the Earth and Moon* / Eds. R. M. Canap, K. Righter. Univ. Arizona Press. P. 63–74.
- Porcelli D., Wollum D., Cassen P. (2001) Deep Earth rare gases: initial inventories, capture from the solar nebula, and losses during Moon formation // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 193. P. 237–251.
- Schoenberg R., Kamber B. S., Collerson K. D. and Eugster O. (2002) New W-isotope evidence for rapid terrestrial accretion and very early core formation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 66. P. 3151–3160.
- Shih C.-Y., Nyquist L. E., Dasch E. J., Bogard D. D., Bansal B. M., Wiesmann H. (1993) Age of pristine noritic clasts from lunar breccias 15445 and 15455 // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 57. P. 915–931.
- Stevenson D. (2005) Earth formation: Combining physical models with isotopic and elemental constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 15<sup>th</sup> Goldschmidt Conference Abstract Volume. May 2005. Moscow—Idaho. A382.
- Swindle T. D., Podosek F. A. (1988) Iodine-xenon dating // *Meteorites and the Early Solar System* / Eds. J. F. Kerridge and M. S. Matthews. Tucson, Arizona: Univ. Arizona Press. P. 1127–1146.
- Tera F., Papanastassiou D. A., Wasserburg G. J. (1973) A lunar cataclysm at ~ 3.95 AE and the structure of the lunar crust // *Proc. Lunar. Conf.* 4<sup>th</sup>. Houston. P. 723–725.
- Touboul M., Kleine T., Bourdon B., Palme H., Wieler R. (2007) Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals // *Letters, Nature*. V. 450. P. 1206–1209.
- Vasilyev S. V., Krivtsov A. M., Galimov E. M. (2004) Modeling space bodies growth by accumulation of space dust material // *Proc. XXXII Summer School — Conference “Advanced Problem in Mechanics”*. St. Petersburg. P. 425–428.
- Wetherill G. W. (1980) Formation of the terrestrial planets // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* V. 18. P. 77–113.
- Yin Q., Jacobsen S. B., Yamashita K., Blichert-Toff J., Telouk P., Albarede F. (2002) A short timescale for terrestrial planet formation from Hf–W chronometry of meteorites // *Nature*. V. 418. P. 949–952.
- Zhang J., Dauphas N., Davis A. M. (2011) Titanium isotope homogeneity in the Earth-Moon system: evidence for complete mixing between the impactor and protoearth // 42<sup>nd</sup> Lunar and Planet Conf. Abstract 1515.

---

## РАСЧЕТ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ ГРАВИТИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ «ЗЕМЛЯ—ЛУНА» В РЕЗУЛЬТАТЕ ГРАВИТАЦИОННОГО КОЛЛАПСА ПЫЛЕВОГО ОБЛАКА

---

А. А. Ле-Захаров, А. М. Кривцов

Институт проблем машиноведения РАН.  
lezah@mail.ru, akrivtsov@bk.ru

Данная работа является частью проекта по разработке альтернативной гипотезы формирования системы Земля—Луна. В настоящее время наиболее распространенной является гипотеза мегаимпакта (*Hartmann W. K., Davis D. R., 1975; Cameron A. G. W., Ward W., 1976; Canup R. M., 2004*), однако она во многом расходится с геохимическими данными о составе планет (*Галимов Э. М., 1995; Galimov E. M., 2004*). Новая модель, свободная от ряда трудностей гипотезы мегаимпакта, предполагает образование Земли—Луны в результате ротационного коллапса пылевого облака (*Галимов Э. М. и др., 2005*). В данной работе существующая модель ротационного коллапса была доработана для проведения трехмерного моделирования. Определена область значений параметров, приводящих к формированию двойной системы. Для эффективных расчетов была разработана модификация численного метода Барнса—Хата (*Barnes J., Hut P., 1986*) учета далекодействующих и близкодействующих сил при моделировании методом динамики частиц. В отличие от оригинального метода он позволяет проводить эффективные вычисления в задачах с существенно неоднородным распределением частиц в пространстве. Метод был реализован в виде комплекса программ для многопроцессорных вычислительных систем и за время исследований показал свою высокую эффективность.

### Введение

Гипотеза мегаимпакта (*Hartmann W. K., Davis D. R., 1975; Cameron A. G. W., Ward W., 1976; Canup R. M., 2004*), принимаемая в качестве основной в западной литературе, встречает серьезные трудности в объяснении ряда геохимических особенностей строения Земли и Луны (*Галимов Э. М., 1995; Galimov E. M., 2004*). В связи с этим было выдвинуто новое предположение о совместном формировании Земли и Луны в результате гравитационного коллапса пылевого облака (*Галимов Э. М., 1995*), позднее была разработана модель, подтвердившая реализуемость данного сценария с точки зрения космической механики (*Галимов Э. М. и др., 2005*). В данной статье представлены результаты дальнейших исследований в рамках развития этой модели. Произведен переход к трехмерной поста-

новке, исследовано влияние различных параметров на процесс эволюции облака, рассмотрены различные аспекты компьютерного моделирования. В данной статье мы опускаем многие детали новой гипотезы, связанные с вопросами геохимии, полная постановка задачи описана в работах (*Галимов Э. М. и др., 2005; Галимов Э. М., 2011*). Отметим, однако, что новая гипотеза свободна от ряда трудностей гипотезы мегаимпакта, в частности, она объясняет данные об изотопном составе Земли и Луны.

Согласно рассматриваемой гипотезе предполагается одновременное формирование Земли и Луны в результате эволюции газопылевого сгущения. Выдувание солнечным ветром газовой составляющей приводит к неустойчивости, гравитационному коллапсу и формированию двух протопланет. После достаточно быстрого коллапса происходит длительный процесс роста образовавшихся тел путем аккумуляции оставшегося вещества из межпланетного пространства (*Васильев С. В., Кривцов А. М., Галимов Э. М., 2011*).

---

Авторы благодарны Э. М. Галимову за постановку задачи, внимание к работе и ценные замечания. Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 25 и РФФИ (проект № 11-01-00809-а)

В данной работе исследуются вопросы, связанные с гравитационным коллапсом системы, и не рассматриваются процессы, предшествующие коллапсу, а также последующий рост протопланет.

## 1. Модель протопланетного облака Земли—Луны

Используемая модель протопланетного облака (Галимов Э. М. и др., 2005) представляет собой  $N$  взаимодействующих между собой частиц, траектории движения которых определяются уравнениями динамики Ньютона:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i, \quad m\dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{F}_i, \quad (1)$$

где  $\mathbf{F}_i$  — результирующая сила, приложенная к  $i$ -й частице.  $\mathbf{F}_i$  определяется согласно формуле

$$\mathbf{F}_i = \sum_j f(\Delta r, \Delta v) \frac{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}, \quad (2)$$

$$\Delta r = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|, \quad \Delta v = \frac{(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}, \quad i = 1 \dots N,$$

где  $m$  — масса одной частицы,  $r_i$  — координата  $i$ -й частицы. Начальные условия для уравнений движения задаются следующим образом:

$$\mathbf{v}_i^0 = \mathbf{v}_i(t=0), \quad \mathbf{r}_i^0 = \mathbf{r}_i(t=0). \quad (3)$$

Сила взаимодействия между частицами складывается из гравитационного притяжения и отталкивания при соударениях частиц. Кроме того, предполагается, что каждая частица, находясь в нагретом состоянии, интенсивно испускает газообразные вещества, также приводящие к их взаимному отталкиванию и торможению друг относительно друга. Газообразные вещества, испускаемые частицей, непрерывно рассеиваются в окружающее пространство и пополняются в результате испарения с поверхности. Таким образом, каждая частица оказывается окруженной газовой оболочкой. Потери энергии при взаимодействии газовых оболочек учитываются введением дополнительной диссипативной компоненты в закон взаимодействия.

Таким образом, сила взаимодействия складывается из трех составляющих — гравитационного притяжения, реактивного отталкивания и диссипативных сил. Она зависит от расстояния между

частицами  $r$  и от скорости их сближения  $v$ . Введем коэффициенты  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ , соответствующие компонентам силы. Тогда выражение для нее примет вид (4):

$$f(r, v) = \frac{A_1}{r^2} + \frac{A_2}{r^p} + \frac{A_3}{r^q} v. \quad (4)$$

Определим  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ . Так как первое слагаемое описывает гравитационное взаимодействие, то коэффициент  $A_1$  в соответствии с законом всемирного тяготения будет определяться выражением  $A_1 = -\gamma m^2$ , где  $\gamma$  — гравитационная постоянная. Положим, что равновесное расстояние между двумя частицами, достигаемое в результате баланса сил гравитационного притяжения и реактивного отталкивания, равно  $a$ , то есть  $f(a, 0) = 0$ . Тогда из формулы (4) получаем  $A_2 = -A_1 a^{p-2}$ . Будем называть величину  $a$  эффективным радиусом частицы. Далее, полагая, что при изменении размера частицы второе и третье слагаемое должны изменяться пропорционально друг другу, получим  $q = p + 1$ . В качестве первого приближения положим показатель степени в отталкивающей компоненте  $p = 13$ , что соответствует экспериментальным данным по сжатию твердых тел (Глушак Б. Л. и др., 1992; Альтиулер Л. В., Крупников К. К. Бражник М. И., 1958). Теперь формула (4) может быть приведена к следующему виду:

$$f(r, \dot{r}) = \gamma \frac{m^2}{a^2} \left[ \left( \frac{a}{r} \right)^{13} \left( 1 - \beta \frac{\dot{r}}{r} \right) - \left( \frac{a}{r} \right)^2 \right]. \quad (5)$$

Размерный коэффициент  $\beta$  в формуле (5) характеризует потери энергии при столкновении частиц. Вместо него удобнее использовать безразмерное соотношение  $\beta/\beta_*$ . Здесь  $\beta_*$  — то значение коэффициента  $\beta$ , при котором колебательное движение в системе из двух частиц, взаимодействующих по закону (5), переходит в неколебательное,

$$\beta_* = 2\sqrt{11} \sqrt{\frac{a^3}{\gamma m}}. \quad (6)$$

Частицы могут быть интерпретированы как твердые частицы космической пыли, чему вполне соответствуют описанные законы взаимодействия. По своему химическому составу они близки к обыч-

новенным хондритам, из которых состоит большинство метеорных тел Солнечной системы. Предполагаемое наличие газовых оболочек обуславливает смягчение ударов частиц друг о друга, что объясняет плавное изменение силы отталкивания при сближении частиц. Поэтому отсутствует нарушение гладкости, характерное для контактного взаимодействия твердых тел. Кроме того, оболочки могут создавать дополнительные силы газодинамического отталкивания частиц. Эти силы также, как и гравитационные, обратно пропорциональны квадрату расстояния между частицами и могут быть учтены добавлением дополнительной константы в первое слагаемое выражения (4).

Предполагается, что кинетическая энергия, теряющаяся при столкновениях частиц, переходит во внутреннюю энергию частиц согласно следующему уравнению:

$$\dot{U}_k = \sum_{n=1}^N Q(r_{kn}, \dot{r}_{kn}) - \lambda U_k; \quad (7)$$

$$Q(r, \dot{r}) = -\frac{A_3}{r^{p+1}} \dot{r}^2; \quad k = 1, 2, \dots, N;$$

где  $U_k$  — внутренняя энергия  $k$ -й частицы;  $Q(r, \dot{r})$  — количество теплоты, переходящее во внутреннюю энергию в результате действия диссипативных сил;  $\lambda$  — коэффициент, описывающий потери тепловой энергии в результате передачи ее от частицы к окружающему ее газу, излучения, а также испарения газа с поверхности частицы;  $A_3 = -\beta \gamma m^2 a^{p-2}$  (согласно уравнениям (4), (5)). Температура частицы в первом приближении может считаться пропорциональной ее внутренней энергии, рассчитанной согласно формуле (7). Отметим, что уравнение (7) используется исключительно для оценки нагрева вещества, обратное влияние тепловых эффектов на динамику системы в данной работе не рассматривается.

Коэффициент потерь тепловой энергии  $\lambda$  при расчетах задается соотношением

$$\lambda = 0, 1\lambda_*, \quad \lambda_* = \sqrt{\frac{\gamma m}{a^3}}. \quad (8)$$

Особенностью модели является то, что она предполагает формирование конденсированных тел — зародышей планет — в результате сжатия газопылевого облака и вытеснения летучих компонент. Полагается, что в начальный момент вре-

мени 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 силы отталкивания, возникающие при интенсивном испарении вещества с поверхности частиц, описываются соответствующими слагаемыми, введенными в закон взаимодействия частиц (Галимов Э. М. и др., 2005). 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 только образование зон повышенной плотности вещества, однако она не может описать образование конденсированных тел, таких как зародыши Земли и Луны.

В начальный момент модельного времени частицы облака получают случайные координаты внутри эллипсоида вращения, задаваемого уравнением (9):

$$\frac{x^2 + y^2}{R_0^2} + \frac{z^2}{h_0^2} = 1, \quad (9)$$

где  $x, y, z$  — оси Декартовой системы координат,  $R_0$  — длина двух больших полуосей,  $h_0$  — длина малой полуоси эллипсоида. Вращение облака происходит вокруг оси  $z$ . Геометрические размеры эллипсоида вычисляются по заданной плотности частиц в облаке, количеству частиц и соотношению его полуосей. Последний параметр задается в виде отношения  $\varepsilon_{hr} = h_0 / R_0$ . Плотность частиц в облаке задается через среднее расстояние между ближайшими частицами  $d_0$ . Таким образом, начальное распределение координат определяется тремя параметрами:  $d_0$ ,  $N$  и  $\varepsilon_{hr}$ .  $R_0$  и  $h_0$  могут быть выражены через них из формулы объема эллипсоида:

$$V = \frac{4}{3} \pi R_0^2 h_0 = N d_0^3, \quad (10)$$

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} N \frac{1}{\varepsilon_{hr}} \left(\frac{d_0}{a}\right)} a, \quad h_0 = \varepsilon_{hr} \left(\frac{d_0}{a}\right) a. \quad (11)$$

Начальные скорости частиц складываются из регулярной и хаотической компонент. Регулярная скорость частиц учитывает начальное вращение

облака, как единого целого, с угловой скоростью  $\omega_0$  и имеет вид  $\omega_0 \times \mathbf{r}$ , где  $\mathbf{r}$  — вектор положения частицы. Хаотические составляющие скоростей частиц имеют равномерное случайное распределение внутри эллипсоида вращения в пространстве скоростей, который задается величиной двух своих равных полуосей, лежащих в плоскости вращения,  $v_{rand}$ , и отношением третьей полуоси к одной из двух оставшихся,  $\varepsilon_{vz}$ . Таким образом, начальные скорости частиц задаются параметрами  $\omega_0$ ,  $v_{rand}$ ,  $\varepsilon_{vz}$ . Величины  $d_0$ ,  $\omega_0$ ,  $v_{rand}$  являются размерными и измеряются относительно масштабных параметров  $a$ ,  $\omega_s$  и  $v_s = \omega_s R_0$  соответственно. Здесь  $a$  — равновесное расстояние между парой частиц при учете только локальных сил, которое фигурирует в выражении для сил взаимодействия (5). Величина  $\omega_s$  называется угловой скоростью твердотельного вращения и задается соотношением:

$$\omega_s = \sqrt{\frac{3\pi}{4} \frac{\gamma M}{R_0^3}}, \quad M = Nm, \quad (12)$$

где  $M$  — суммарная масса системы. Для бесконечно тонкого диска ( $h_0 \ll R_0$ ), частицы в котором распределены согласно закону

$$\zeta(r) = \frac{3}{2} \bar{\zeta} \sqrt{1 - (r/R_0)^2}, \quad (13)$$

где  $\zeta(r)$  — погонная плотность (масса, приходящаяся на единицу площади),  $\bar{\zeta}$  — средняя погонная плотность диска,  $R_0$  — радиус диска, при угловой скорости вращения  $\omega_s$  гравитационные силы в системе полностью компенсируются центробежными, и диск может вращаться как твердое целое вокруг своего центра (Поляченко В. Л., Фридман А. М., 1976) — совершать твердотельное вращение. В трехмерном случае полной компенсации сил нет, но  $\omega_s$  все равно удобно использовать как масштаб угловой скорости вращения эллипсоида.

Для задания макроскопического масштаба времени удобно использовать период твердотельного вращения  $T_s$ . Он задается следующим выражением:

$$T_s = \frac{2\pi}{\omega_s} = \sqrt{\frac{16\pi}{3} \frac{R_0^3}{\gamma M}}. \quad (14)$$

Подстановка формулы (11) в выражение (14) дает соотношение между микроскопическим и макроскопическим временными масштабами:

$$T_s = \frac{\sqrt{11}}{\pi} \varepsilon_{hr}^{\frac{1}{2}} \left( \frac{d_0}{a} \right)^{\frac{3}{2}} T_0, \quad (15)$$

где  $T_0$  — период малых колебаний частицы под действием консервативной части силы (5):

$$T_0 = \frac{2\pi}{\sqrt{11}} \sqrt{\frac{a^3}{\gamma m}}. \quad (16)$$

## 2. Численные методы и алгоритмы

### 2.1. Модификация метода Барнса—Хата

Задача о формировании планетной системы — тот случай, когда провести натурный эксперимент не представляется никакой возможности. Исходный материал — облако пыли и газа — представляет собой гигантское скопление взаимодействующих между собой объектов. При создании математической модели такого облака наиболее естественным является представление его в виде совокупности частиц, подчиняющихся определенному закону взаимодействия. Газовая компонента может быть в этом случае учитываться континуальными уравнениями либо также быть включена в потенциал взаимодействия.

Метод динамики частиц — один из хорошо известных методов компьютерного моделирования (Hockney R. W., Eastwood J. W., 1981). С вычислительной точки зрения он представляет собой расчет траекторий движения большого числа взаимодействующих между собой частиц. Но для расчета траекторий движения частиц необходимо вычислять действующие в системе силы. Их прямое вычисление приводит к сложности  $O(N^2)$  на каждом шаге интегрирования. Это допустимо для большинства задач небесной механики, где количество тел обычно не слишком велико. Но если речь идет о методе частиц, то это накладывает сильные ограничения на область его применения.

Однако, существует ряд альтернативных методов приближенного вычисления сил взаимодействия, позволяющих решить данную проблему.

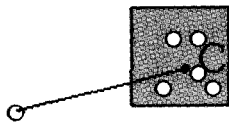


Рис. 1. Аппроксимация суммарного потенциала от группы частиц и вычисление силы взаимодействия по этой аппроксимации

Поскольку в представленной модели используется близкодействующая составляющая взаимодействия, то наиболее подходящими в данном случае являются иерархические методы (метод Барнса—Хата (*Barnes J., Hut P., 1986*) и быстрый мультипольный метод). Эти методы основаны на объединении частиц в группы по пространственному расположению и вычислении аппроксимации суммарного потенциала всех частиц группы (рис. 1).

В качестве таких групп как правило используются кубические ячейки пространства. В качестве аппроксимации берутся несколько первых членов разложения потенциала группы в ряд Тейлора относительно центра масс ячейки. Для определения размера ячейки используется *критерий допустимости* аппроксимации. Он отвечает на вопрос о том, будет ли аппроксимация достаточно точной для того, чтобы ее можно было использовать для расчета силы взаимодействия. Критерий допустимости как правило основывается на гео-

метрическом расположении частиц, плотности распределения частиц в данной области и расстоянии до частицы, для которой производится расчет сил. Если аппроксимация не является достаточно точной, то ячейка делится на меньшие части. Таким образом с помощью критерия допустимости формируется разбиение пространства на ячейки различного размера (рис. 2а).

Однако в классическом варианте иерархические методы, в частности, метод Барнса—Хата, подходят лишь для той стадии расчета, когда частицы распределены в пространстве довольно равномерно. При формировании конденсированных тел, плотность которых на порядки превышает плотность вещества в окружающем пространстве, скорость расчетов падает в десятки раз. Дело в том, что в области высокой концентрации частиц по критерию допустимости ячейки многократно дробятся на все меньшие и меньшие части. Кроме того, так как метод Барнса—Хата предполагает независимый расчет силы для каждой частицы, то такое дробление повторяется многократно, к тому же для частиц, находящихся рядом друг с другом, схема разбиения практически не меняется. Быстрый мультипольный метод позволяет проводить расчет сил сразу для нескольких частиц, находящихся рядом, но при этом существенно растет погрешность

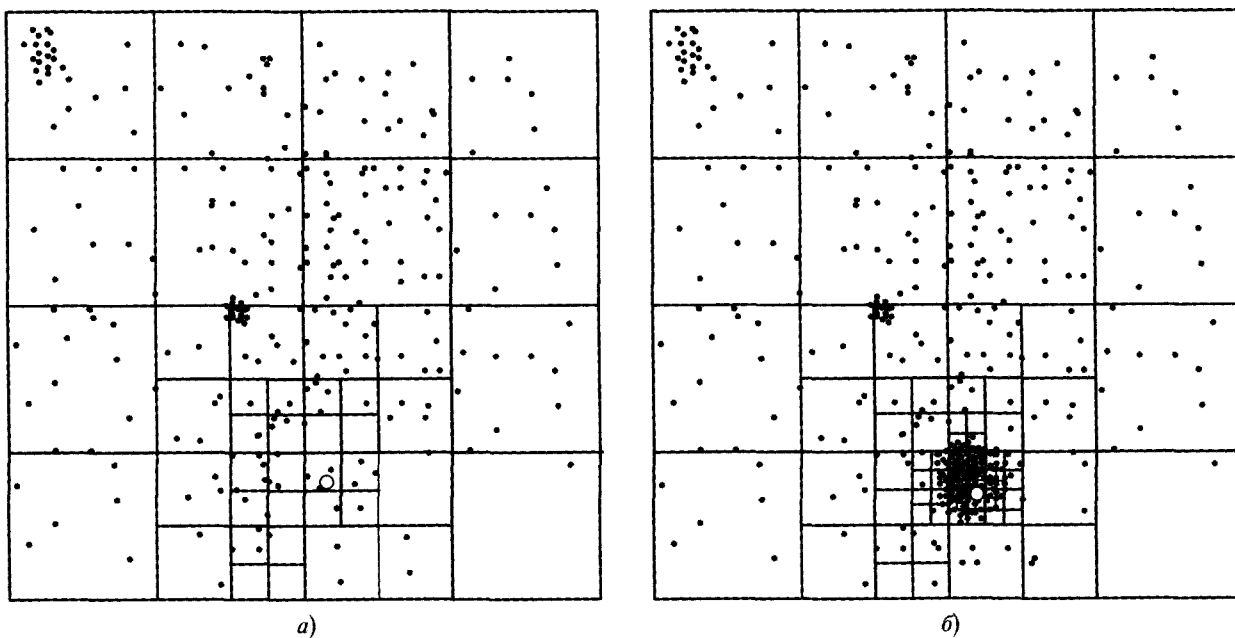


Рис. 2. Классический метод Барнса—Хата. Разбиение пространства на ячейки: (а) — разбиение при относительно равномерном распределении частиц в пространстве; (б) — многократное дробление ячеек в области высокой концентрации частиц

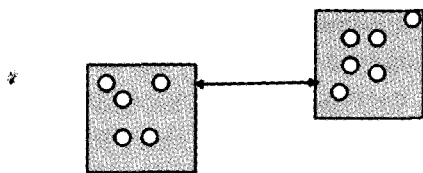


Рис. 3. Модифицированный критерий допустимости определяет возможность аппроксимации потенциала от частиц одной группы сразу для всех частиц другой группы

аппроксимации, поэтому для достижения требуемой точности приходится производить больший объем вычислений.

Специально для случая существенно неоднородного пространственного распределения частиц в данной работе представлен новый численный метод. Он использует модифицированный критерий допустимости, который определяет возможность аппроксимации потенциала от одной группы (ячейки) частиц сразу для всех частиц другой группы. Критерий может быть сформулирован следующим образом.

*Аппроксимация считается допустимой, если  $s/r < q$ , где  $q$  — параметр метода,  $r$  — минимальное расстояние между ячейками,  $s$  — размер большей из двух ячеек.*

Вычисления в этом случае производятся по следующей схеме. Частицы, для которых происходит расчет сил, объединяются в группы, и происходит вычисление силы сразу для всех частиц в группе (рис. 3). Примеры таких групп показаны на рис. 4 цифрами 1, 2, 3, 4. Сила от дальних частиц/ячеек рассчитывается для группы при помощи одной и той же аппроксимации потенциала. Для расчета силы от ближних частиц/ячеек группа делится на подгруппы (рис. 4).

Для реализации метода Барнса—Хата на практике разбиение пространства на ячейки представляется восьмеричным деревом ячеек. Корень дерева соответствует при этом полной расчетной области, которая рекурсивно делится на части, соответствующие дочерним узлам. Расчет сил для произвольно взятой частицы представляет собой обход дерева от корня к узлам с применением на каждом шаге критерия допустимости. Если критерий выполняется, то используется аппроксимация для расчета сил. Если нет, то производится обход дочерних узлов.

Для реализации представленного в данной работе метода могут использоваться аналогичные

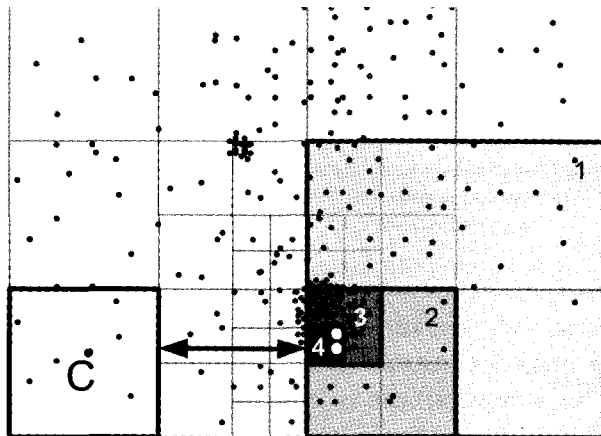


Рис. 4. Расчет сил по модифицированному методу Барнса—Хата

структуры данных, при этом изменяется процедура обхода. В отличие от метода Барнса—Хата, где при обходе дерева на каждом шаге производилось применение критерия к паре «ячейка—частица», здесь анализируется пара из двух ячеек. Обход дерева начинается с пары «корень—корень». К паре применяется критерий допустимости. Если он дает положительный ответ, то для каждой из частиц одной ячейки приближенно вычисляется суммарная сила от всех частиц другой ячейки. Если ответ отрицательный, то дробится большая из ячеек и процедура повторяется.

Сравнение стандартного и модифицированного методов расчета показывает, что разработанный метод дает существенное преимущество (выигрыш по скорости расчетов в десятки раз без потери точности) в задачах с неоднородным пространственным распределением частиц (рис. 5).

## 2.2. Параллельные вычисления

При параллельной реализации алгоритма Барнса—Хата в задачах с существенно неоднородным пространственным распределением частиц возникают проблемы, связанные с равномерностью процессорной загрузки. При формировании конденсированных тел — зародышей планет — до 30 % массы системы может быть сосредоточено в небольшом объеме пространства (менее 0,01 % от объема расчетной области). При использовании стандартных схем распараллеливания области высокой концентрации частиц не будут должным образом распределены между процессорами,



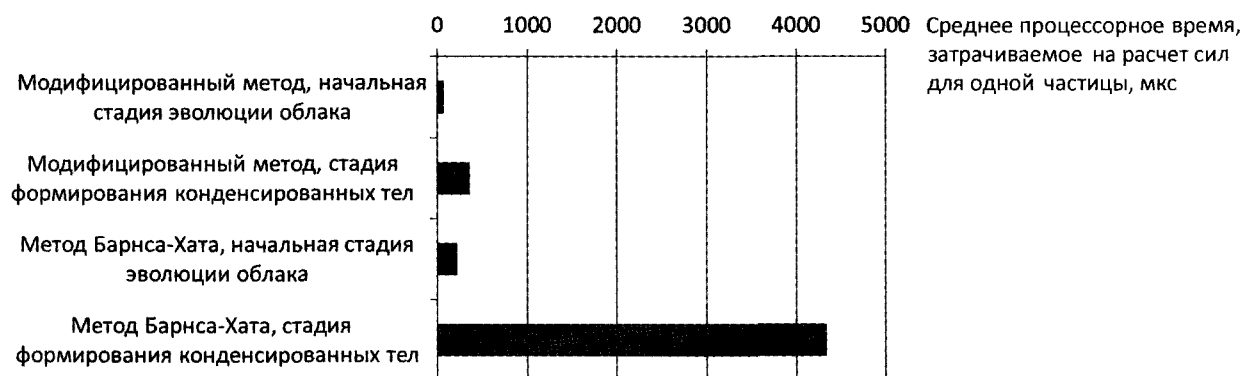


Рис. 5. Сравнение метода Барнса—Хата и разработанного модифицированного метода расчета сил. Для расчетов использовался компьютер MBC-100K МЦЦ РАН

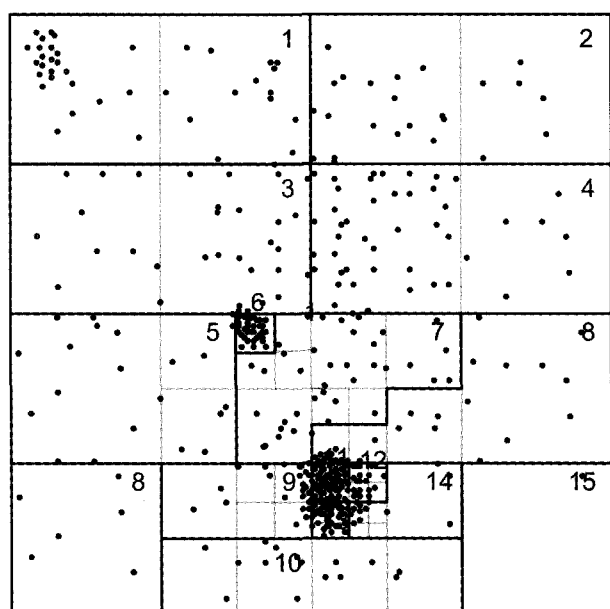


Рис. 6. Алгоритм распределения процессорной загрузки, эффективный при неоднородном распределении частиц

в связи с чем эффективность распараллеливания будет крайне низкой.

В данной работе представлен оригинальный алгоритм распределения процессорной загрузки, состоящий в следующем. Расчетная область делится на ячейки различного размера в зависимости от плотности распределения частиц, количества процессоров и общего числа частиц в системе. Ячейки по порядку начинают раздаваться процессорам. Если есть процессор, содержащий смежную ячейку, и он не заполнен, то ячейка отдается ему. Иначе отдается наименее загруженному процессу. Пример работы алгоритма представлен на рис. 6. Цифрами отмечены области, соответствующие процессору с данным номером. Такой алгоритм, во-первых, по-

зволяет равномерно распределить нагрузку между процессорами, а во-вторых, распределить между процессорами связанные области пространства, что существенно уменьшает объем межпроцессорных коммуникаций.

При расчете сил процессоры обмениваются между собой необходимой информацией о частицах и коэффициентами для вычисления аппроксимаций. Модифицированный критерий допустимости, используемый для расчета сил, позволяет еще на этапе распределения расчетной области сформировать предварительные списки запросов, согласно которым будет происходить обмен данными между процессорами, что упрощает их взаимодействие.

### 2.3. Программная реализация

При программной реализации были разработаны эффективные структуры данных, обеспечивающие быстрый обход дерева при расчете и адаптированные к неоднородному пространственному распределению частиц.

Методы были реализованы в виде комплекса программ, который по скорости превосходит многие современные аналоги, уступая лишь дорогостоящим аппаратно-программным комплексам либо построенным специально для решения подобных задач, либо использующим для расчетов графические процессоры. На рис. 7 приведены результаты сравнения различных реализаций иерархических методов. Отметим, что для сравнения использовалось однородное распределение частиц в пространстве, при том, что разработанные методы были оптимизированы для существенно неоднородного распределения.

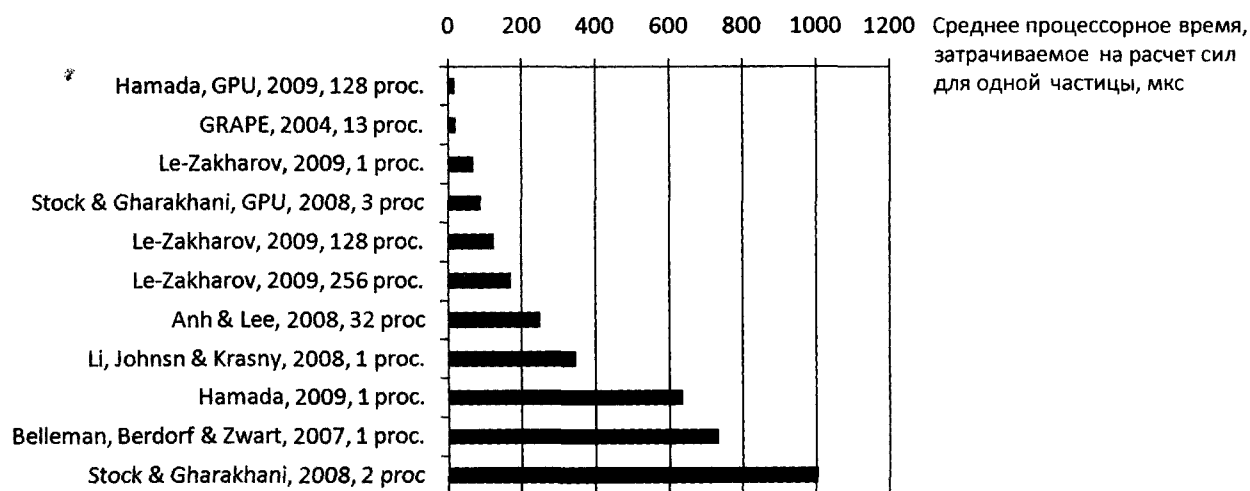


Рис. 7. Сравнение различных реализаций алгоритма Барнса—Хата для расчета дальнедействующих гравитационных и электромагнитных взаимодействий. Данные по текущему проекту были получены в 2009 году на компьютере MBC-100K. Остальные данные взяты из источников литературы (Ahn C., Lee S. H., 2008; Belleman R. G., Berdorf J., Zwart S. F. P., 2008; Hamada T. and others, 2009; Li P., Johnston H., Krasny R., 2009; Makino J., 2004; Stock M., Gharakhani A., 2008)

По результатам замеров производительности были получены данные о коэффициенте распараллеливания 80 % на 64 вычислительных ядрах для 1 млн частиц и 56 % на 128 ядрах для 1 млн частиц. Максимальная по числу частиц конфигурация, для которой проводились расчеты, составила 10 млн частиц, при этом время на 1 шаг интегрирования на 256 вычислительных ядрах составило 6,7 секунд. Замеры производительности проводились на компьютере MBC-100K Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН в 2009 году.

### 3. Моделирование образования системы Земля—Луна

#### 3.1. Выбор начальных параметров

Выбор начальных условий моделирования в рамках рассмотренной выше схемы их задания сводится к выбору численных значений величин  $d_0$ ,  $N$ ,  $\varepsilon_{hr}$ ,  $\omega_0$ ,  $v_{rand}$ ,  $\varepsilon_{vz}$ . Эти параметры, строго говоря, не определены, и одной из задач является исследование поведения системы в зависимости от их значений.

Из физических соображений желательно, чтобы скорости и координаты системы в момент начала моделирования соответствовали одному из этапов ее эволюции. Это означает, что, по крайней

мере, не должно быть качественного скачка в характере движения облака непосредственно после начала моделирования. Иными словами, стадия релаксации системы к характерному для нее движению, которое и подлежит исследованию, не должна длиться долго, чтобы не вносить искажений в моделируемый процесс.

Применительно к данной задаче это означает, что разлет значительной доли частиц или, например, длительные постепенно затухающие колебания «толщины» облака (его размеров в направлении оси аксиальной симметрии) свидетельствуют о неудачном выборе начальных условий.

В ряде родственных задач молекулярной динамики эта проблема решается следующим образом. После задания начальных значений динамических переменных выделяется некоторое время для того, чтобы система пришла в равновесие, и только после этого в модели «включается» учет исследуемых эффектов, и производятся измерения интересующих величин. Установление равновесия регистрируется с помощью подходящего физического критерия, например, по установлению максвелловского распределения по скоростям или по выравниванию концентраций частиц в разных элементах объема системы. Таким образом, в ходе численного эксперимента этапу моделирования предшествует этап приготовления начальных условий.

Для данной задачи реализация такого подхода не представляется легко осуществимой, поскольку невозможно отделить начальную релаксацию от процесса кластеризации, который и представляет интерес. Таким образом, единственным критерием пригодности выбранных начальных условий является критерий отсутствия «нежелательного» движения системы в начальный момент времени.

В двумерном случае, когда облако является плоским, движение системы «в целом» в начальный момент времени зависит от величин  $\omega_0$  и  $v_{rand}$  при заданных значениях  $d_0$  и  $N$ . При больших значениях начальной угловой скорости  $\omega_0$  наблюдается быстрый разлет частиц от центра вращения по всему пространству. При малых — «падение» частиц на центр масс облака, в результате которого происходит соударение значительного количества частиц, которое снова приводит к разлету некоторой доли частиц.

Гипотеза формирования системы Земля—Луна в результате гравитационного коллапса пылевого облака предполагает достаточно долгий период стабильности облака за счет интенсивного испускания газа с поверхности частиц. В связи с этим выбор значений параметров начальных условий должен осуществляться таким образом, чтобы избежать эффектов высокочастотных изменений формы облака в начальный момент времени.

Вопросы устойчивости двумерных бесстолкновительных гравитирующих систем довольно широко изучены в литературе (Поляченко В. Л., Фридман А. М., 1976). Для случая бесконечно тонкого диска найден такой закон распределения и угловая скорость (см. формулы (13) и (12)), при которых наступает взаимная компенсация гравитационных и центробежных сил, и диск совершает так называемое твердотельное вращение, находясь в состоянии устойчивого равновесия.

В трехмерном случае ситуация является значительно более сложной. Равновесные законы распределения найдены лишь для сферически симметричных конфигураций (Поляченко В. Л., Фридман А. М., 1976). Движение частиц в радиальном направлении по-прежнему определяется балансом центробежных сил и сил гравитационного притяжения, однако их движение вдоль оси аксиальной симметрии определяется балансом гравитацион-

ных сил и сил отталкивания при столкновениях. Частота столкновений частиц при движении вдоль оси вращения определяется в начальный момент времени, в основном, хаотической компонентой скоростей. Таким образом, для задания равновесной конфигурации облака необходимо учитывать соотношения между величинами  $\varepsilon_{hR}$ ,  $\omega_0$ ,  $\varepsilon_{vz}$  при фиксированных  $d_0$ ,  $N$ .

В ходе проведения численных экспериментов было установлено, что при достаточно больших величинах  $\varepsilon_{hR}$  (отношения толщины облака к его диаметру) происходит «схлопывание» облака вдоль оси аксиальной симметрии, которое приводит к появлению колебаний толщины облака вдоль этого направления. Увеличение хаотической компоненты начальной скорости,  $v_{rand}$ , до величин, при которых данный эффект пропадает, приводит к интенсивному разлету частиц в радиальном направлении.

Существенно снизить оба эффекта удастся при следующих значениях начальных параметров:

$$\varepsilon_{hR} < 0,12, \quad \varepsilon_{vz} = 1,0, \quad (17)$$

то есть в случае, когда начальная конфигурация близка к плоской, и аксиальная хаотическая компонента скорости сопоставима с радиальной.

Однако подбор соотношений между вышеуказанными параметрами, как оказалось, не позволяет полностью избежать эффекта схлопывания (рис. 8а). Лишь изменение формы начального случайного распределения скоростей частиц вдоль оси вращения облака решает эту проблему. На рис. 8б приведен результат для случая, когда начальная скорость частиц соответствует их вертикальным колебаниям с максимальной амплитудой (от верхней границы облака к нижней и назад). В этом случае через некоторое время после начала расчетов облако разделяется на две части, а затем схлопывается под действием гравитационных сил (рис. 8б). Равномерное случайное распределение скоростей от нуля до скорости, соответствующей максимальной амплитуде колебаний, оказывается наиболее подходящим решением (рис. 8в). При этом колебания исчезают, и облако начинает сохранять свою форму.

Физически это означает следующее. В трехмерном случае полный баланс гравитационных и центробежных сил невозможен (поскольку послед-

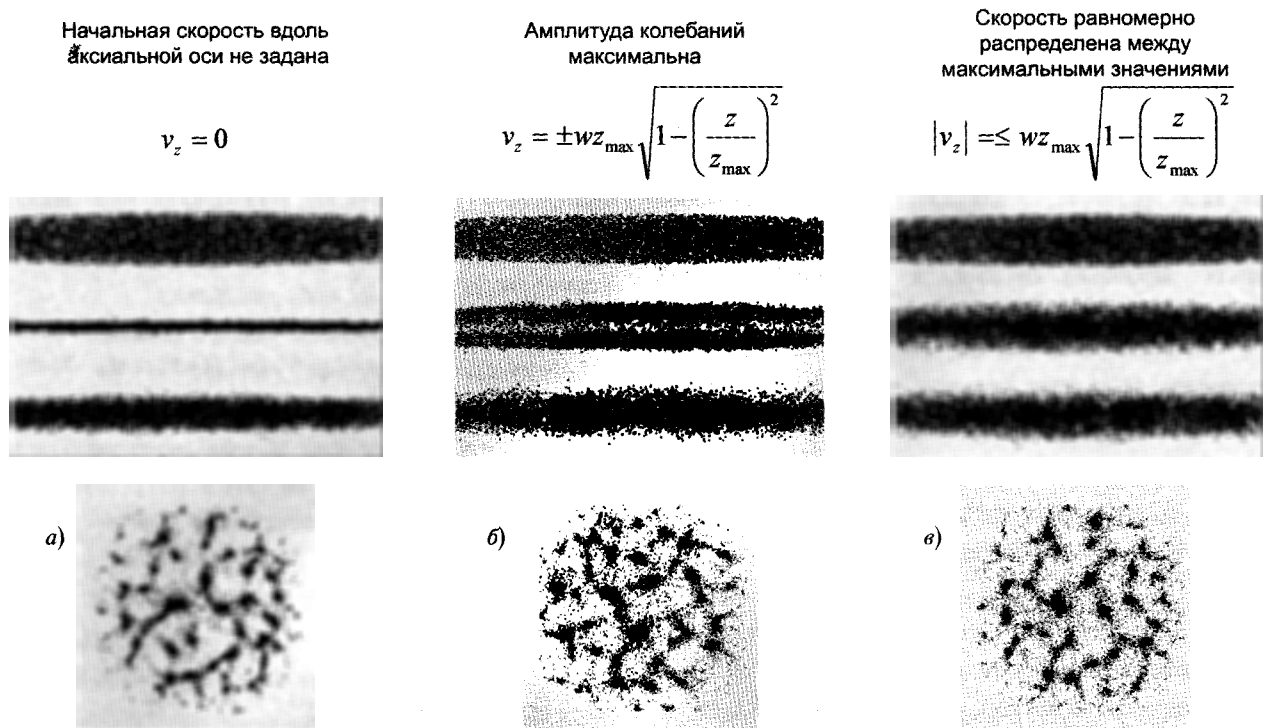


Рис. 8. Выбор закона распределения скорости

ние направлены исключительно в плоскости вращения облака). Наличие хаотических скоростей движения частиц вдоль оси аксиальной симметрии в данном случае может являться фактором поддержания объемной формы газопылевого облака. При этом величины этих скоростей должны зависеть от начальной формы облака и не могут определяться лишь введенным ранее параметром  $\varepsilon_{vz}$ . Кроме того, соответствие скоростей частиц колебаниям с максимально возможной амплитудой (рис. 8б), по-видимому, не имеет физического смысла, поскольку отсутствуют причины, по которым частицы должны в начальный момент времени двигаться по таким согласованным траекториям. В данном случае наиболее реалистичным выглядит форма начального распределения, представленная на рис. 8в, где скорости заданы согласно равномерному закону распределения, а максимальное значение скорости зависит от толщины облака.

Начальная плотность облака, а соответственно и отвечающий за нее параметр  $d_0$ , берется приблизительно на порядок меньше плотности конденсированного тела из тех же частиц. Поскольку дальнейшее изменение плотности сильно зависит от значений других начальных параметров конфи-

гурации, в частности от начального распределения скоростей частиц, то отдельно влияние плотности конфигурации на систему не исследуется. Значения оставшихся параметров ( $\omega_0$  и  $v_{rand}$ ), напротив, рассматриваются как основные факторы, влияющие на результаты расчетов. Можно предположить, что начальная угловая скорость  $\omega_0$  должна находиться в диапазоне от  $0,5\omega_s$  до  $\omega_s$ , поскольку меньшая скорость вращения приведет к формированию одного тела в центре облака, а большая скорость нарушит баланс гравитационных и центробежных сил и приведет к «разлету» частиц в стороны. Также предполагается, что максимум случайной компоненты скорости лежит в диапазоне от  $0,1v_s$  до  $v_s$ , так как, с одной стороны, в облаке помимо согласованного вращения присутствует случайное движение частиц, а с другой стороны, большие скорости хаотического движения частиц также приводят к разрушению облака.

### 3.2. Планирование численных экспериментов

Итак, на данном этапе задача сводится к исследованию зависимости эволюции облака от четырех независимых параметров:  $\omega_0$ ,  $v_{rand}$ ,  $\beta$  и  $N$ .

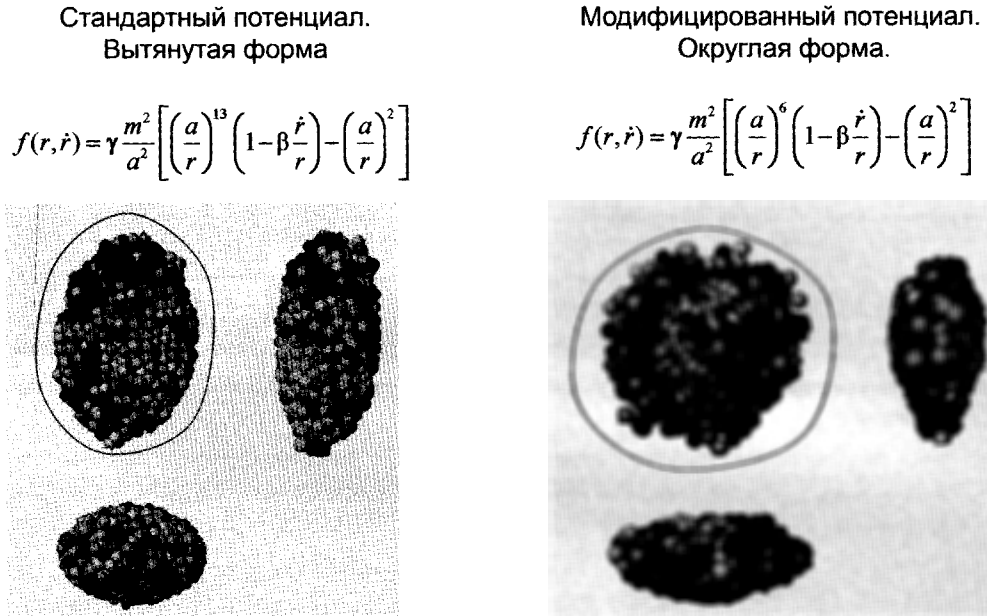


Рис. 9. Влияние потенциала взаимодействия на форму тел в плоскости вращения системы

В данном случае интерес представляют статистические результаты, а именно: среднее число сформировавшихся кластеров, соотношения их размеров, среднее время конденсации, средняя температура пыли и образовавшихся тел и т. д. Результат моделирования любой отдельно взятой начальной конфигурации не имеет большого значения, так как сильно зависит от случайного распределения координат и скоростей частиц. Кроме того, алгоритм приближенного расчета сил и численное интегрирование вносят некоторую погрешность, что может сильно повлиять на результат расчета отдельно взятой конфигурации. Однако есть основания полагать, что статистические данные при этом не изменятся.

Среднее количество сформировавшихся тел является наиболее важным фактором при проведении расчетов. Для каких бы то ни было дальнейших исследований необходимо первоначально выявить зависимость этой величины от набора начальных параметров и выделить область значений величин  $\omega_0$ ,  $v_{rand}$ ,  $\beta$  и  $N$ , в которой наиболее вероятным будет формирование двух планетезималей. Интуитивно можно предположить, что скорость вращения и хаотическая скорость будут иметь непосредственное влияние на этот результат. Однако влияние двух оставшихся параметров также не исключено.

Отдельно стоит сказать про параметр  $N$ . Значения этого параметра ограничены физической

адекватностью модели снизу и мощностью современных вычислительных систем сверху. Ясно, что идеальным было бы рассмотрение модели, наиболее близкой к реальному исследуемому объекту, роль которого в данном случае играет протопланетное газопылевое облако. Соответственно, число пылевых частиц, участвующих в процессе, просто гигантское по вычислительным меркам. Проводить подобные расчеты практически не представляется возможным. Мы лишь можем надеяться на подобие в поведении системы при различном числе частиц в ней. Суть такого подхода заключается в следующем. Предположим, что мы получили результаты для тысячи, для десятков, сотен тысяч, для миллионов частиц. Если эти результаты совпали, то можно говорить о том, что, возможно, они будут верны и при большем числе частиц.

### 3.3. Модификация потенциала взаимодействия

Предварительные расчеты показывают, что образующиеся тела — зародыши планет — имеют вытянутую форму. Подобный эффект наблюдается и в двумерном случае, однако в трехмерной постановке задачи он принимает еще более ярко выраженный характер. Уменьшение показателя степени в отталкивающей и диссипативной компонентах позволило частично решить данную про-

$\frac{\omega_0}{\omega_s}$	$v_{rand} / v_s$										
	0,60	0,58	0,56	0,54	0,52	0,50	0,48	0,46	0,44	0,42	0,40
0,65	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,50	1,50
0,7	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25	1,00	1,50	2,00
0,75	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25	1,50	1,25	1,50	2,41
0,8	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,50	1,50	1,75		
0,85	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,17	1,00	1,85	2,14		2,33
0,9	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00	1,28	1,86		
0,95	1,00	1,00	1,25	1,25	1,00		1,25	2,29	2,43		

Рис. 10. Среднее число кластеров при различных распределениях начальных скоростей частиц для системы из  $2 \times 10^4$  частиц

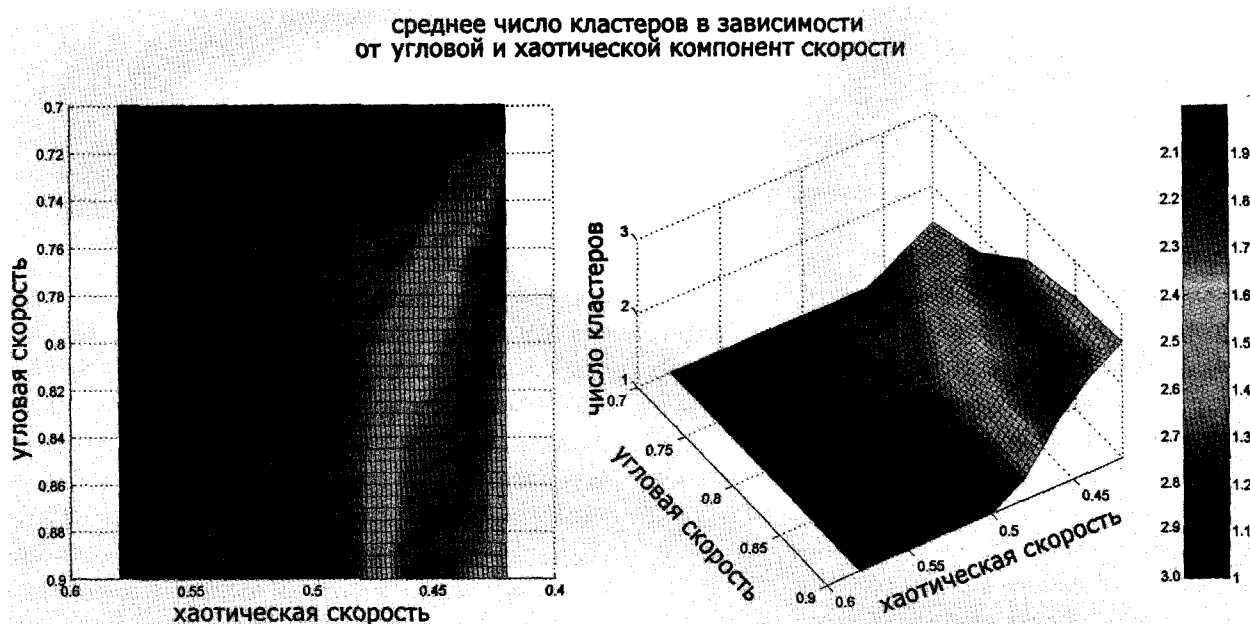


Рис. 11. Зависимость числа кластеров от угловой и хаотической компоненты скорости (статистические результаты более 400 трехмерных расчетов с 20 000 частиц). Графики построены на основе данных, приведенных на рис. 10 после применения к данным медианного фильтра и линейной интерполяции

блему. Частицы в результате такой модификации закона взаимодействия становятся «мягче». Форма образующихся тел при этом меняется и становится симметричной в плоскости вращения всей системы. Однако вдоль оси аксиальной симметрии системы тела по-прежнему остаются «сплюснутыми». Стоит отметить, что последняя проблема разрешается уменьшением коэффициента диссипации в системе, о чем речь пойдет несколько позже.

### 3.4. Влияние угловой и хаотической скоростей

Сильное влияние вращательной и хаотической скоростей на число сформировавшихся тел,

как выяснилось, подтверждается. Серия расчетов показывает, что существует область значений, в которой наиболее вероятным результатом является формирование двух тел-зародышей (рис. 10). Наиболее отчетливо эта область заметна на рис. 11, где приведен график зависимости количества кластеров от начальных скоростей после обработки полученных данных.

Более подробная картина выглядит так. При малой скорости вращения наблюдается сильный коллапс. Частицы под действием сил взаимного притяжения устремляются к центру системы, где формируется одна единственная протопланета. При увеличении угловой скорости гравитационные

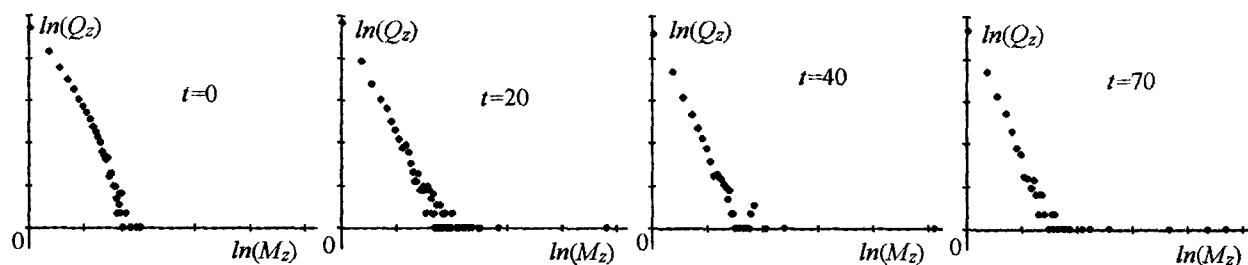


Рис. 12. Распределение кластеров по размерам (билогарифмическая шкала) в ходе расчета в разные моменты времени.  $M_z$  — масса кластеров,  $Q_z$  — количество кластеров. Время измеряется относительно микроскопического масштаба  $T_0$

силы сбалансированы центробежными. Система более уравновешена, что дает возможность образования двух и более тел. При дальнейшем росте центробежных сил баланс нарушается и модель теряет физический смысл. Частицы разлетаются в разные стороны, образование кластеров прекращается.

Влияние на систему начальной хаотической скорости частиц также предсказуемо. При ее отсутствии гравитационная неустойчивость приводит к формированию множества скоплений частиц. Как следствие, формируется множество кластеров, которые затем начинают сталкиваться друг с другом и объединяться в более крупные. Опять же, если хаотические скорости способны сбалансировать гравитационное взаимодействие, скопления частиц не успевают сформироваться. Число формирующихся тел соответственно уменьшается до трех, двух или одного. Если же хаотическое движение частиц в системе слишком велико, она не может существовать и разрушается. Зародыш планеты при этом не формируется.

Отметим, что приведенные значения скоростей на графике на рис. 11, немного отличаются от значений, полученных для двумерной модели в работе (Галимов Э. М. и др., 2005), где наибольшая вероятность формирования двух тел достигалась при  $v_{rand} = 0,68v_s$  и  $\omega_0 \approx 0,76\omega_s$ . При этом влияние изменения максимального значения хаотических скоростей (параметра  $v_{rand}$ ) в (Галимов Э. М. и др., 2005) вообще не рассматривалось. Тем не менее, значения на рис. 11 соответствуют возможным условиям существования подобных газопылевых облаков и согласуются с работами (Витязев А. В., Печерникова Г. В., Сафронов В. С., 1990; Колесниченко А. В., Маров М. Я., 2009; Сафронов В. С., 1969), а также с кинетическим мо-

ментом системы Земля—Луна (кинетический момент системы Земля—Луна в настоящее время отличается от первоначального момента, которым могла обладать система сформировавшихся протопланет, из-за их роста и, возможно, влияния некоторых других факторов) (Галимов Э. М. и др., 2005).

От влияния начальных скоростей перейдем к анализу процесса формирования и изменения кластеров. На рис. 12 представлено распределение кластеров по массам в билогарифмической шкале и его изменение в ходе расчета. Здесь применяется следующая методика измерения размера (массы) кластеров. Пространство, содержащее частицы, разбивается на кубические ячейки. Частицы, находящиеся в одной ячейке или в соседних ячейках, считаются принадлежащими одному кластеру. Далее записывается зависимость количества кластеров от их размеров. Линейная область графиков соответствует «шумовой» составляющей, то есть малым кластерам, число которых в ходе расчета колеблется незначительно. Точки, лежащие на горизонтальной оси правее линейного участка, характеризуют крупные и легко различимые на рисунках конфигурации частиц — кластеры.

Графики на рис. 12 сами по себе дают не очень много информации. Однако если сопоставить и проанализировать аналогичные графики для нескольких расчетов, то можно выявить некоторые закономерности. На рис. 13 приведены графики изменения логарифма массы двух наиболее крупных по размеру кластеров в зависимости от времени. Наложены результаты, полученные в нескольких численных экспериментах с одинаковыми начальными параметрами. Видно, что, несмотря на внешние отличия в динамике облака, для различных расчетов наблюдаются общие закономерности роста наибольших кластеров.

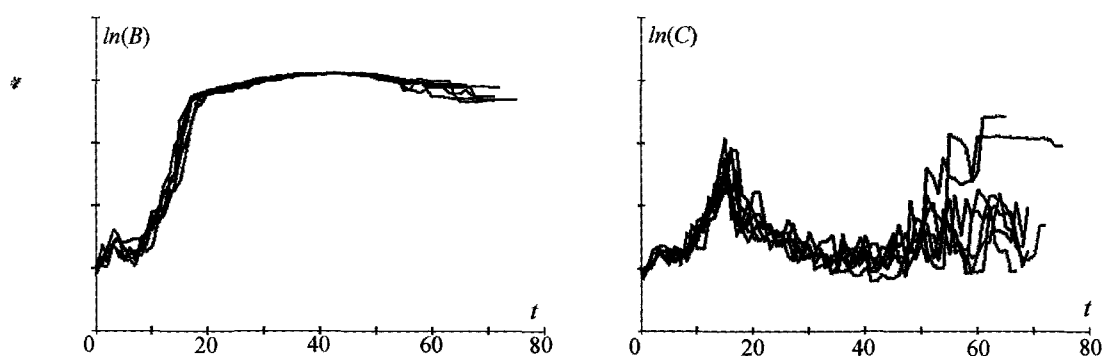


Рис. 13. Изменение логарифма массы наибольшего (слева) и второго по величине кластеров во времени для нескольких расчетов с одинаковыми начальными параметрами. Время измеряется относительно микроскопического масштаба  $T_0$

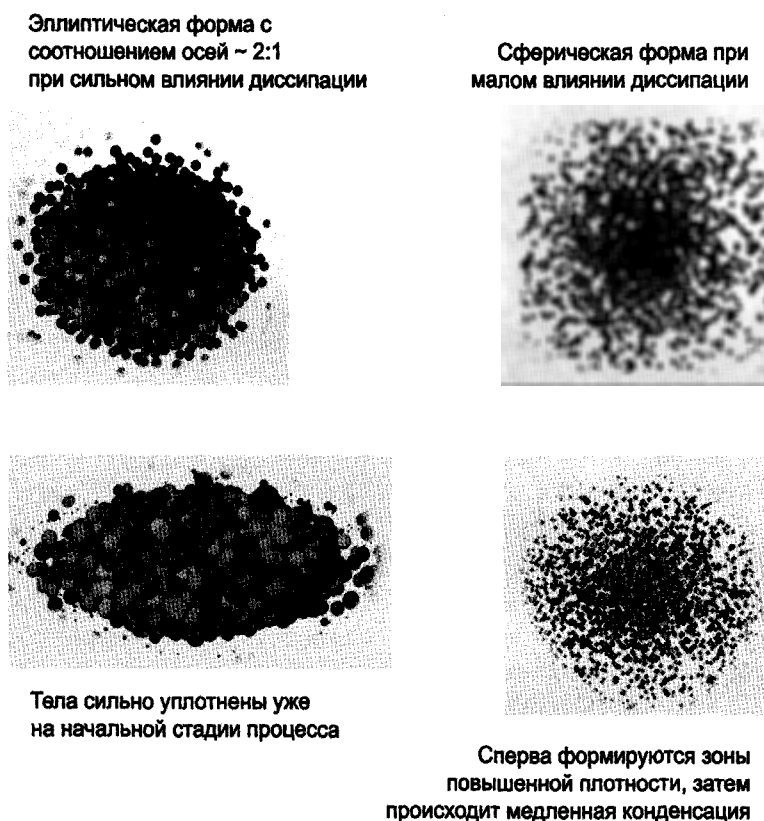


Рис. 14. Влияние диссипации на форму тел-зародышей

### 3.5. Влияние коэффициента диссипации

Выяснилось, что при уменьшении диссипации меняется характер взаимодействия тел при их столкновении. Когда диссипация велика, тела достаточно плотны и процесс столкновения напоминает удар. При слабой же диссипации тела менее плотны. Частицы внутри них продолжают совершать хаотическое движение и сталкиваться друг с другом. В этом случае при столкновении тел происходит их мягкое объединение.

Кроме того, меньшая диссипация увеличивает время конденсации вещества в формирующихся кластерах. Результатом этого является более правильная округлая форма тел. Таким образом, уменьшение коэффициента диссипации в совокупности с изменением показателя степени в отталкивающей и диссипативной компонентах закона взаимодействия позволяет решить проблему неправильной вытянутой формы протопланет (рис. 14).



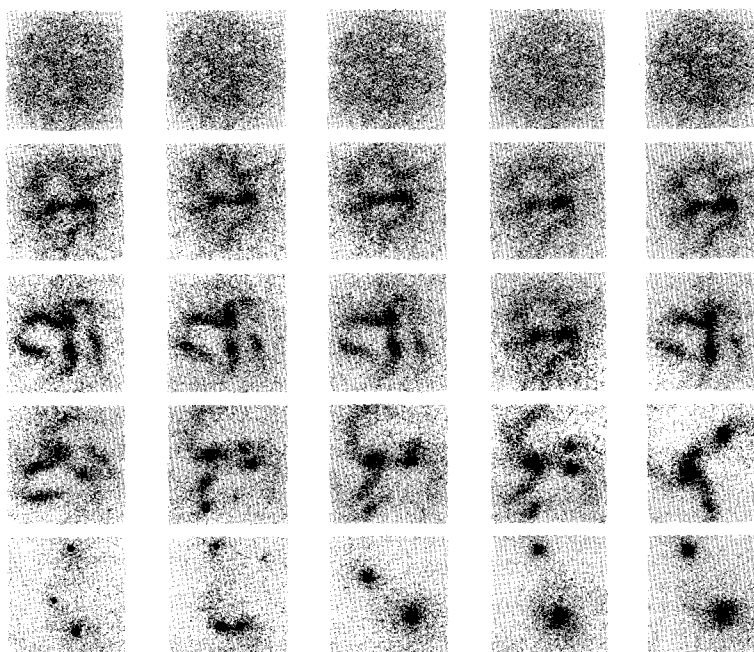


Рис. 15. Сравнение процессов эволюции пылевого облака при различной диссипации

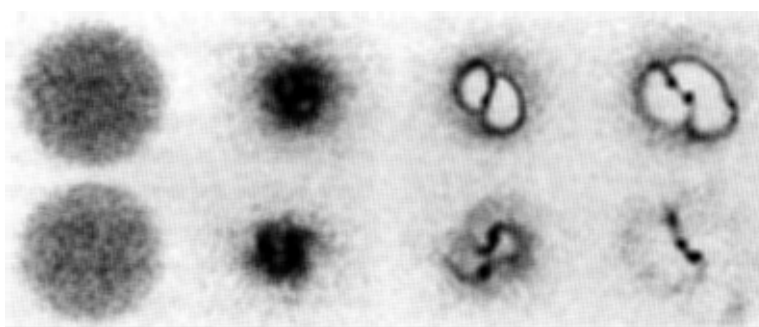


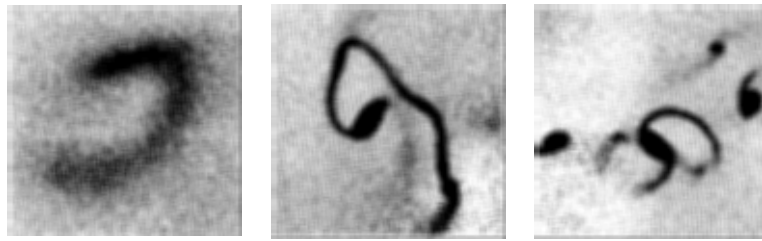
Рис. 16. Пример расчетов с различным числом частиц, но аналогичными результатами. Число частиц составляет  $2 \times 10^4$  (снизу) и  $2 \times 10^5$  частиц (сверху)

Примечательно, что уменьшение диссипации относительно первоначально выбранного значения влияет на детали процесса, но не меняет общих тенденций в поведении системы в целом, таких как среднее число образующихся тел или среднее время кластеризации. Таким образом, коэффициент диссипации более не может рассматриваться как параметр, способный замедлить протекание процесса начального формирования зародышей планет. Велик этот коэффициент или мал, система в любом случае довольно быстро (в течение нескольких оборотов вокруг своей оси) распадается на отдельные тела, плотность которых в разы превышает плотность оставшейся пыли (рис. 15).

### 3.6. Подобие при различном числе частиц

Модель пылевого облака была составлена таким образом, чтобы можно было ожидать подобия в поведении систем с различающимся числом частиц. Это очень важный момент, так как проводить расчеты с тем числом тел, которые участвуют в реальном процессе подобного рода, просто невозможно. Ни один современный компьютер не справится с подобной задачей. Поэтому о поведении реальной системы можно лишь судить, исходя из соображений подобия.

Как показали эксперименты, системы с разным числом частиц могут вести себя очень схоже.



**Рис. 17.** Примеры результатов расчета для системы с 0.5 млн частиц. При увеличении числа частиц может наблюдаться промежуточная стадия агрегации частиц в небольшие кластеры с их последующим объединением

На рис. 16 приведен пример двух расчетов с различным числом частиц ( $2 \times 10^4$  и  $2 \times 10^5$ ) и приблизительно схожим характером эволюции системы. Практически для любого расчета с небольшим числом частиц можно среди всех результатов найти аналогичный по характеру коллапса расчет с числом частиц на один или два порядка больше.

Однако по результатам расчетов становится очевидным, что среднее количество образующихся кластеров и характеристики их роста все же зависят от числа частиц. При этом область значений начальных параметров, обеспечивающих наиболее вероятное формирование двух тел, смещается в зону несколько больших хаотических скоростей. На рис. 17 показан расчет для системы с 0,5 млн частиц. Значения параметров скоростей  $\omega_0$  и  $v_{rand}$  взяты достаточно большими (что соответствует области образования одного кластера в 100 % случаев на рис. 11). 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. 16 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. 17. Исходя из сравнения рис. 16 и рис. 17, 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.

Таким образом, можно говорить о некотором подобии в первом приближении, отмечая несомненную необходимость более подробного изучения данного вопроса.

### 3.7. Общие тенденции в поведении системы

Итак, проанализировав все имеющиеся результаты, можно прийти к следующим выводам. Во-первых, рассуждения о подобии задачи в двумерной постановке ее трехмерному аналогу оказались, в целом, верны. Проблемы, возникшие при переходе к трехмерной модели, успешно разрешились после небольших изменений параметров системы и начальных условий. Начальное распределение скоростей, а именно начальная скорость вращения и начальная хаотическая скорость частиц, как и предполагалось, сильно влияют на количество образующихся в конечном результате тел.

Увеличение начальных скоростей приводит к быстрому разрушению системы сразу после начала расчетов. Уменьшение же наоборот, приводит к схлопыванию и быстрому образованию большого числа кластеров. Коэффициент диссипации оказывает довольно слабое влияние на результат. Поэтому, как уже было сказано, он не может рассматриваться в качестве фактора, способного замедлить протекание процесса. Однако этим фактором вполне может стать, например, пока не учтенное влияние Солнца.

Модель газопылевого облака позволяет провести грубые оценки нагрева системы в ходе гравитационного коллапса газопылевого облака (рис. 19). Полученное распределение температур в целом согласуется с данными работы (Галимов Э. М. и др., 2005). Значения средних температур зародышей планет в ходе эволюции облака, значения температур ядер и оболочек протопланет играют важную

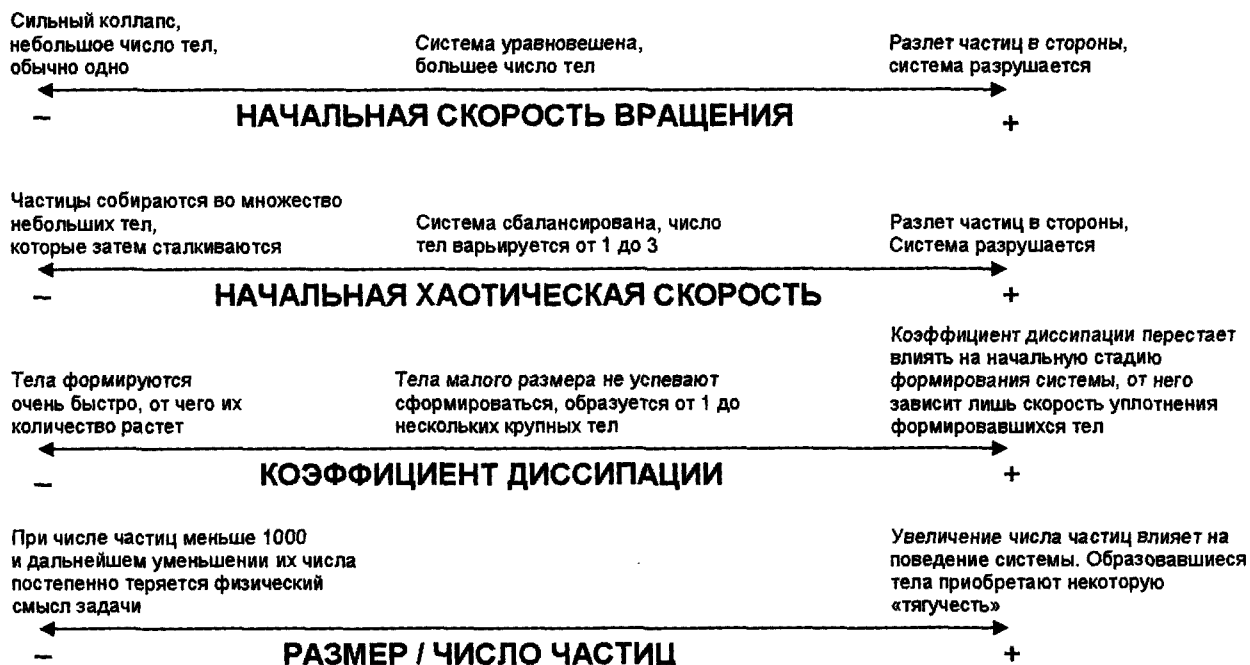


Рис. 18. Общие тенденции в поведении системы при изменении ее основных параметров (распределения скоростей, уровня диссипации и числа частиц)

роль в объяснении геохимического состава планет (Галимов Э. М. и др., 2005), однако это требует дополнительного анализа и выходит за рамки данной работы.

### 3.8. Исследование аккумуляции частиц протопланетного диска, вращающегося вокруг Солнца

В предыдущих разделах данной статьи не рассматривался вопрос влияния Солнца на процесс конденсации газопылевого диска. Оценим, насколько существенным может оказаться это влияние.

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 6400 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.

В этом разделе мы будем исследовать некую абстрактную систему, представляющую собой коль-

цо частиц, вращающихся вокруг массивного центрального тела. Моделирование такой системы проще с вычислительной точки зрения, но при этом оно может дать необходимую информацию о влиянии соотношения масс и размеров на процесс конденсации газопылевых скоплений.

Рассмотрим следующую систему. Частицы, описываемые материальными точками, одинаковые по массе и взаимодействующие между собой согласно некоторому закону, движутся в поле центрального тела массы  $M$  по круговым орбитам. Будем обозначать массу частицы  $m$ , число частиц —  $N$ .

Введем два безразмерных параметра, описывающих соотношение размеров и масс центрального тела и кольца частиц. Отношение массы кольца частиц к массе центрального тела обозначим  $P_m = \frac{Nm}{M}$ . Отношение объема, занимаемого всеми вращающимися частицами к общему объему кольца частиц с точностью до константы обозначим  $P_V = \frac{Na^3}{R^3}$ , где  $R$  — радиус диска,  $a$  — радиус частицы. Толщина кольца частиц вдоль оси аксиальной симметрии  $h = \varepsilon_{hR} R$  считается пропорциональной его радиусу. Константа, опу-

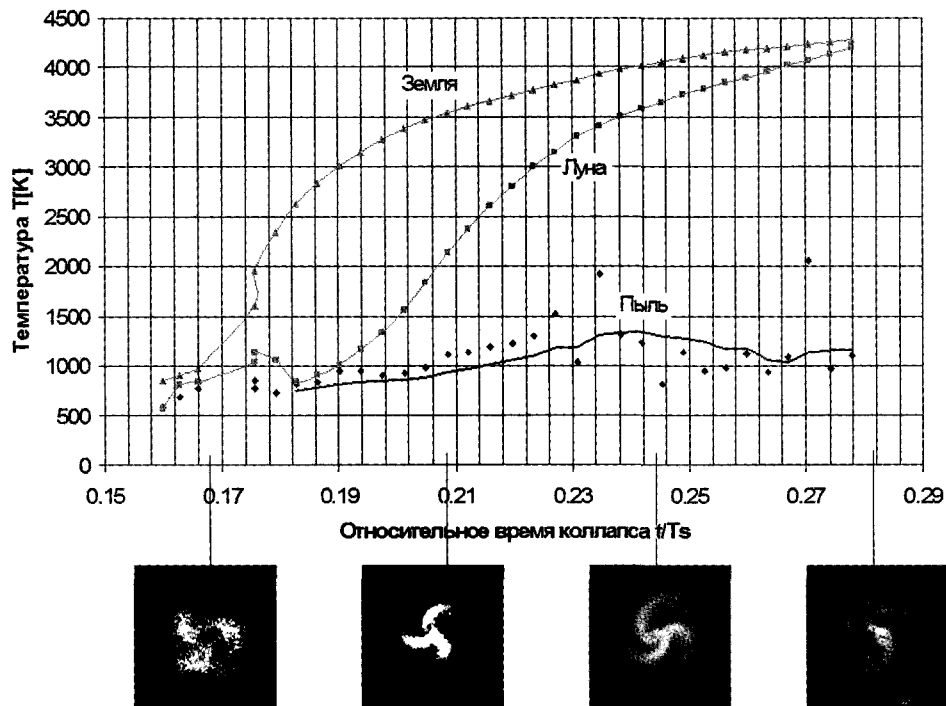


Рис. 19. Оценка распределения температур в ходе одного из расчетов. Начальная температура системы составляет 373 К

щенная в параметре  $P_v$ , будет зависеть от геометрической формы сечения кольца в начальной конфигурации. Параметры  $P_v$  и  $P_m$  инвариантны к изменению числа частиц, что позволяет построить масштабируемую модель и сохранить подобие при изменении числа частиц.

Значения параметров для Солнечной системы (в этом случае необходимо рассматривать не кольцо частиц, а околосолнечный протопланетный диск) можно оценить как

$$P_m = 0,00134 \text{ и } P_v \approx 10^{-12} - 10^{-15}.$$

Вместо параметра  $P_v$  на практике удобнее использовать параметр  $P_R = \sqrt[3]{P_v} = \sqrt[3]{N} \frac{a}{R}$ .

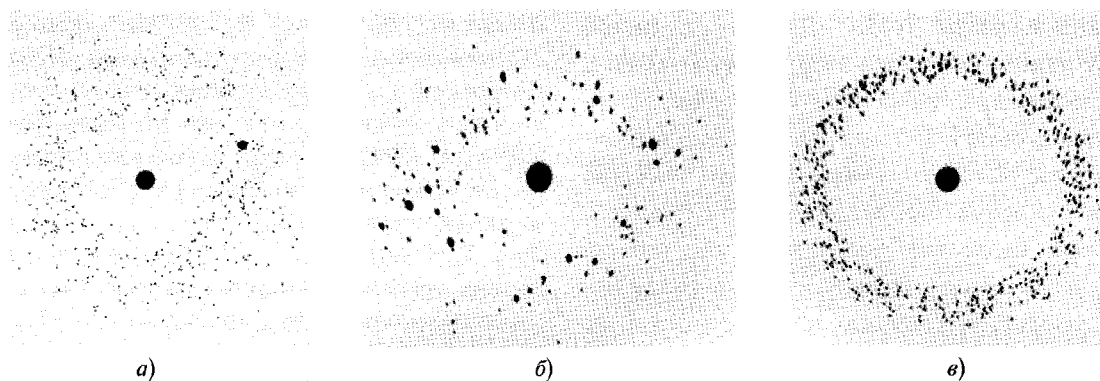
Таблица 1

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

№	$P_m$	$P_r$	$\beta/\beta_*$
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

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. Скорость движения частиц задается таким образом, чтобы они двигались по круговой траектории в гравитационном поле центрального тела. Потенциал взаимодействия частиц в качестве первого приближения был взят из модели ротационного коллапса пылевого облака, рассмотренной ранее (формула (5)).

На рис. 20 показано влияние параметров  $P_m$  и  $P_r$  на характер формирования кластеров. Значения параметров для рис. 20а, 20б и 20в можно



**Рис. 20.** Исследование влияния соотношения размеров частиц кольца и их суммарной массы к размерам и массе всей системы. Модель 1 (а) имеет большее значение параметра  $P_R$ , чем модель 2 (б), и большее соотношение масс, чем модель 3 (в)

найти в табл. 1 под номерами 1, 2 и 3 соответственно. Модель 1 на рис. 20а имеет большее значение параметра  $P_R$ , а стало быть меньшую плотность вещества, чем модель 2 на рис. 20б. Таким образом, можно наблюдать, что увеличение плотности вещества приводит к большей гравитационной неустойчивости и быстрому формированию кластеров. Модели 1 и 3 на рис. 20а и 20в 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 просто невозможен.

Из результатов моделирования поведения кольца частиц в гравитационном поле центрального тела можно сделать следующие выводы. Соотношение массы кольца к массе центрального тела, размеры кольца, а также диссипативная компонента в законе взаимодействия частиц оказывают влияние как на характер эволюции системы, так и на время конденсации вещества. Как видно из проведенных расчетов в системе с центральным телом также может наблюдаться формирование плотных тел. В этой связи образование двойной системы планет по рассматриваемому в предыдущих разделах сценарию может быть реализовано и при учете внешнего гравитационного поля. Однако результаты, представленные на рис. 10, 11, могут несколько измениться. В частности, ранее было показано, что коэффициент диссипации не оказывает существенного влияния на время ротационного коллапса. Однако полученные в данном разделе результаты говорят о том,

что при наличии внешнего гравитационного поля диссипативные силы могут влиять на время конденсации пылевых скоплений.

Для того, чтобы точно оценить, насколько существенным является влияние Солнца, требуется проведение более масштабных расчетов. Для Солнечной системы параметр  $P_r$  на несколько порядков меньше, чем для тех систем, которые рассматривались в данном разделе, что приводит к значительному ослаблению влияния Солнца. Отличия же в значениях параметра  $P_m$ , которые могут привести к повышению влияния Солнца, не настолько существенны. Поэтому авторы данной статьи полагают, что учет влияния Солнца может лишь несколько скорректировать модель ротационного коллапса пылевого облака, но не изменить ее коренным образом.

## Заключение

Было проведено детальное моделирование формирования планетной системы Земля—Луна в результате ротационного коллапса пылевого облака в трехмерной постановке. Найдена область параметров начальных условий, при которых система демонстрирует интересное поведение — ротационный коллапс с формированием двойной системы планет. В многочисленных вычислительных экспериментах качественно изучено влияние начальных условий на результат расчета, количество кластеров — устойчивых скоплений частиц.

Таким образом, впервые для постановки задачи, соответствующей гипотезе совместного фор-

мирования системы Земля—Луна в результате гравитационного коллапса газопылевого облака, была показана принципиальная возможность формирования двойной системы планет в трехмерном пространстве. Соответствующие этому значения начальной угловой скорости вращения облака и хаотических скоростей движения частиц удовлетворяют возможным условиям существования подобных газопылевых облаков и согласуются с работами других авторов по изучению эволюции околосолнечного протопланетного диска.

Несмотря на специфику задачи (наличие дальнедействующего гравитационного потенциала и близкодействующей отталкивающей силы, существенно неравномерное распределение частиц в пространстве), удалось добиться высокой производительности расчетов и провести многочисленные серии компьютерных экспериментов с числом частиц до  $2 \times 10^5$ , а также единичные расчеты с несколькими миллионами частиц.

## Литература

- Альтиулер Л. В., Крупников К. К., Бражник М. И. (1958) Динамическая сжимаемость металлов при давлениях от четырехсот до четырех миллионов атмосфер // ЖЭТФ. Т. 34. № 4. С. 886–893.
- Васильев С. В., Кривцов А. М., Галимов Э. М. (2011) Исследование процесса роста системы планета—спутник в результате аккумуляции вещества пылевого облака // *Астрономический вестник*. Т. 45. № 4. С. 1–10.
- Витязев А. В., Печерникова Г. В., Сафронов В. С. (1990) Планеты земной группы: происхождение и ранняя эволюция. М.: Наука, главная редакция физико-математической литературы.
- Галимов Э. М. (2011) Образование Луны и Земли из общего супрапланетного газопылевого сгущения // *Геохимия*. № 6. С. 563–669.
- Галимов Э. М. (1995) Проблема происхождения Луны. // Основные направления геохимии / ред. Э. М. Галимов. М.: Наука. С. 8–45.
- Галимов Э. М., Кривцов А. М., Забродин А. В., Легкоступов М. С., Энеев Т. М. (2005) Динамическая модель образования системы Земля—Луна // *Геохимия*. № 11.
- Глушак Б. Л., Куропатенко В. Ф., Новиков С. А. (1992) Исследование прочности материалов при динамических нагрузках. Новосибирск: Наука. 296 с.
- Колесниченко А. В., Маров М. Я. (2009) Турбулентность и самоорганизация. Проблемы моделирования космических и природных сред. М.: БИНОМ. 632 с.
- Поляченко В. Л., Фридман А. М. (1976) Равновесие и устойчивость гравитирующих систем. М.: Наука.
- Сафронов В. С. (1969) Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука. 244 с.
- Энеев Т. М. (1993) Кольцевое сжатие вещества в капельной модели протопланетного диска // *Астрономический вестник*. Т. 27. № 3.
- Энеев Т. М., Козлов Н. Н. (1981) Модель аккумуляционного процесса формирования планетных систем // *Астрономический вестник*. Т. XV. № 2, № 3.
- Ahn C., Lee S. H. (2008) A new treecode for long-range force calculation // *Computer Physics Communications*. V. 178. Iss. 2. P. 121–127.
- Ananth Grama, Vipin Kumar, Ahmed Sameh. (1994) Scalable Parallel Formulations of Barnes-Hut method for n-Body Simulations // *Proceedings of the 1994 conference on Supercomputing*. P. 439–448.
- Atsuchi Kawai, Toshiyuki Fukushima, Junichiro Makino, Makoto Taiji. (2000) GRAPE-5: A Special-Purpose Computer for N-body Simulations // *Astron. Soc. Japan*. V. 52. P. 659–676.
- Barnes J., Hut P. (1986) A Hierarchical  $O(n \log n)$  Force Calculation Algorithm // *Nature*. 324.
- Belleman R. G., Berdorf J., Zwart S. F. P. (2008) High performance direct gravitational N-body simulations on graphics processing units II: An implementation in CUDA // *New Astronomy*. V. 13. P. 103–112.
- Cameron A. G. W., Ward W. (1976) The origin of the Moon // *Science*. V. 7. P. 120–122.
- Canup, R. M. (2004) Formation of the Moon // *Ann. Revs. Astron. Astrophys.* V. 42. P. 441–475.
- Canup, R. M. (2004) Simulations of a Late Lunar Forming Impact // *Icarus*. V. 168. P. 433–456.
- Capuzzo-Dolcetta R., Miocchi P. (1997) A comparison between Fast Multipole Algorithm and Tree-Code to evaluate gravitational forces in 3-D // *astro-ph/9703122* v1 19 Mar.
- Dubinski J. (1996) A Parallel Tree Code // *astro-ph/9603097*.
- Galimov E. M. (2004) On the origin of lunar material // *Geochem. Intern.* V. 42. № 7. P. 595–609.
- Hamada T., Narumi T., Yokota R., Yasuoka K., Nitadori K., Taiji M. (2009) 42 TFlops hierarchical N-body simulations on GPUs with applications in both astrophysics and turbulence // *Proceedings of the Conference on High Performance Computing Networking, Storage and Analysis*. Art. 62. P. 1–12.
- Hartmann W. K., Davis D. R. (1975) Satellite-sized planetesimals and lunar origin // *Icarus*. V. 24. P. 504–515.
- Hernquist L. (1987) Performance characteristics of tree codes // *The Astrophysical Journal Supplement Series*. V. 64. P. 715–734.
- Hideki Yahagi, Masao Mori, Yuzuru Yoshii. (1999) The Forest Method as a New Parallel Tree Method with the Sectional Voronoi Tessellation // *The Astrophysical Journal Supplement Series*. V. 124. Part 1. P. 1–9.

- Hockney R. W., Eastwood J. W.* (1981) Computer Simulation Using Particles. New York: McGraw-Hill; *Хокни Р., Истеуд Дж.* (1987) Численное моделирование методом частиц. М.: Мир.
- Hu Yu, Johnsson Lennart S.* (1996) A Data Parallel Implementation of Hierarchical N-body Methods // The International Journal of Super Computer Applications and High Performance Computing. V. 10(1). 3–40.
- Li P., Johnston H., Krasny R.* (2009) A Cartesian treecode for screened coulomb interactions // Journal of Computational Physics. V. 228. P. 3858–3868.
- Lissauer J. J.* (1997) It's not easy to make the moon // Nature. V. 389(6649). P. 353–357.
- Makino J.* (2004) A Fast Parallel Treecode with GRAPE // Publications of the Astronomical Society of Japan. V. 56. P. 521–531.
- Pangfeng Liu, Sandeep N. Bhatt.* (1994) Experiences with Parallel N-body Simulation // Proc. 6th ACM Symposium on Parallel Algorithms and Architectures, ACM SIGACT and SIGARCH. Cape. NJ. P. 122–131.
- Salmon J. K., Warren M. S.* (1994) Skeletons from the tree-code closet // Journal of Computational Physics. V. 111(1). P. 136–155.
- Shigeru Ida et al.* (1997) Lunar accretion from an impact generated disk // Nature. V. 389(6649). P. 353–357.
- Stock M., Gharakhani A.* (2008) Toward efficient GPU-accelerated N-body simulations // 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno. Nevada. AIAA Paper. P. 608.
- Valdarnini Riccardo.* (2003) Parallelization of a treecode // New Astronomy. V. 8. Iss. 7. P. 691–710.

---

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА ЛУНЫ ИНВЕРСИЕЙ СЕЙСМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

---

О. Л. Кусков, В. А. Кронрод

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН  
ol\_kuskov@mail.ru

Предложен новый метод оценки термального состояния мантии Луны на глубинах 50–1000 км обращением (инверсией) профилей скоростей сейсмических *P*- и *S*-волн в профили температуры. Процедура решения обратной задачи осуществлена с помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса и уравнений состояния мантийного вещества с учетом фазовых превращений, ангармонизма и эффектов неупругости. Полученное распределение температур и значение теплового потока в верхней мантии (3,6 мВт/м<sup>2</sup>) не согласуется с экспериментальными оценками (Keihm, Langseth, 1977), основанными на измерении теплового потока и распространенности тория, согласно которым тепловой поток в верхней мантии находится в интервале 7–13 мВт/м<sup>2</sup>. Двух-, трехкратное отличие настоящих оценок мантийного теплового потока от таковых по программе «Аполлон» позволяет усомниться в корректной интерпретации данных по измерению теплового потока с поверхности Луны. Геофизические и геохимические ограничения указывают на стратификацию мантии Луны по химическому составу. Верхняя мантия Луны, вероятно, имеет оливин-пироксенитовый состав, обедненный труднолетучими оксидами (~2 мас. % CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Состав нижней мантии, обогащенный труднолетучими оксидами (4–6 мас. % CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), может быть представлен модельной ассоциацией оливин + клинопироксен + гранат ± ортопироксен.

### Введение

В начале XXI века Луна снова становится объектом пристального внимания со стороны ученых разных стран мира. Уже осуществлены новые запуски искусственных спутников Луны и планируются дальнейшие космические эксперименты в Японии, Индии, Китае, США и России (проекты «Луна-Глоб», «Луна-Ресурс»). Эти проекты должны реализовать дальнейшее решение научных задач в области геологии, геохимии и геофизики Луны. Достижения и перспективы изучения Луны, а также анализ стратегически важных направлений изложены в ряде современных обзоров (Галимов, 1995, 2004; Wieczorek et al., 2006; Taylor et al., 2006; Кусков и др., 2009). Национальная программа по изучению и освоению Луны изложена в работе Э. М. Галимова, в которой дан анализ состояния дел в области фунда-

ментальных космических исследований в России (Галимов, 2010).

Проблема происхождения и внутреннего строения Луны важна не только сама по себе, но оказывается тесно связанной с проблемой начального состояния и ранней эволюции Земли (Виноградов, 1975; Галимов, 2004; Галимов и др., 2005). Очевидно потому, что состав и термальная эволюция Луны должны рассматриваться в качестве фундаментального геохимического ограничения при тестировании космогонических моделей ее происхождения. Однако химический и фазовый состав глубинных оболочек, размеры ядра и термальное состояние недр Луны *a priori* неизвестны (Кронрод, Кусков, 1997, 1999). Геотермические и сейсмические модели противоречивы, нет данных о составе глубинных пород Луны, в то время как одна из главных задач, связанных с решением задачи происхождения Луны и ее состава, — определение химического и минерального строения мантии, включая нижнюю мантию (прежде всего, концентраций Al и Ca). Отсутствуют надежные



сейсмические определения границ в коре, мантии и центральной области из-за затухания упругих волн. Для того чтобы получить информацию о составе и тепловом режиме Луны, имеющиеся данные по геофизическим полям, несущим лишь косвенную информацию о составе недр, необходимо перевести в термины распределения температуры и валового состава (концентраций основных породообразующих оксидов) по глубине.

В настоящей работе предложен, разработан и протестирован новый метод определения температуры в мантии Луны на основе сейсмических данных по скоростям распространения продольных и поперечных волн и данных по валовому составу земных и лунных пород. Согласование геохимических и геофизических моделей Луны проведено с помощью методов физико-химического моделирования. Эти методы позволяют переводить модели валового состава в равновесные фазовые ассоциации и согласованные с ними сейсмоплотностные характеристики (прямая задача) (Kuskov, 1995, 1997), а скоростные разрезы обращать в модели состава и/или распределения температуры (обратная задача) (Kuskov, Kronrod, 1998, 1999, 2008, 2009). Процедура решения прямой и обратной задач осуществлена с помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса и уравнений состояния мантийного вещества с учетом фазовых превращений, ангармонизма и эффектов неупругости.

При решении прямой задачи при фиксированных  $P$ – $T$  условиях и валовом составе породы 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 распределению температуры с глубиной.

Вместе с решением прямой задачи возникает необходимость решения обратных задач, которые заключаются в восстановлении некоторого набора модельных параметров, например, температуры и/или химического состава силикатных оболочек по сейсмическим, электромагнитным и геодезическим данным. Такие задачи представляют особый интерес для реконструкции состава, внут-

реннего строения и теплового режима Луны, Земли и других планетарных тел (Kronrod, Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 2001; Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2006, 2007). Поскольку распределения температуры и концентраций в недрах Луны неизвестны, то решение обратной задачи, которая является существенно нелинейной, заключается в инверсии 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 некотором фиксированном химическом (но не модальном) составе (Kuskov, Kronrod, 2009). Модальный состав изменяется в зависимости от температуры и давления.

Цель работы состоит в том, чтобы: 1) вывести семейство геотерм (селенотерм) из имеющихся сейсмических моделей мантии для составов, обедненных и обогащенных Al и Ca; 2) на основе полученного распределения температур рассчитать мантийный тепловой поток и оценить достоверность предложенных сейсмических, термических и петрологических моделей мантии Луны. При удачном решении сформулированных задач мы будем располагать, с той или иной степенью полноты, следующей информацией: химический/минеральный состав, скоростные разрезы, распределения температуры и плотности. Это позволит исследовать степень согласованности (или непротиворечивости) сейсмических, термических и петрологических ограничений на внутреннее строение мантии Луны.

## 1. Постановка проблемы, подход, методы решения

Несмотря на то, что тепловой истории Луны посвящено множество работ (Юри, Макдональд, 1973; Любимова, 1975; Токсоц, Джонстон, 1975; Toksöz et al., 1978; Орнатская и др., 1975; Kuskov, 1995, 1997; Kronrod, Kuskov, 1997, 1999), температура лунных недр остается одним из наиболее дискуссионных и неопределенных физических параметров. Тектономагматическое развитие Луны

происходило в несколько этапов (Шарков, Богатилов, 2001; Shearer, Papike, 1993). 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 (Кусков, Кронрод, 1998; Wiczorek et al., 2006), что соответствует сейсмическим данным (Lognonné et al., 2003; Nakamura, 1983) и глубинам излияния морских базальтов (Ringwood, Essene, 1970). В ряде моделей предполагается, что глубина океана могла достигать 1000 км (Elkins-Tanton et al., 2011). Сейсмические данные, а также низкая электропроводность и высокая добротность лунных недр ( $Q = 4000\text{--}7000$  для  $P$ -,  $S$ -волн на глубинах до 500 км) (Nakamura, Koyama, 1982), существование масконов и глубокофокусных лунотрясений (Frohlich, Nakamura, 2009) свидетельствуют о том, что температуры в мантии должны быть ниже солидуса по крайней мере до глубин порядка 1000 км.

Измерения теплового потока, имеющие локальный характер, в местах посадок «Аполлона-15» и «Аполлона-17» (районы Hadley Rille и Taurus Littrow) дали значения  $21 \pm 3$  и  $16 \pm 2$  мВ/м<sup>2</sup> (Langseth et al., 1976), которые в 3–4 раза меньше среднего теплового потока через поверхность Земли. В настоящее время интерпретация измерений теплового потока подвергается пересмотру (Hagermann, Tanaka, 2006; Grott et al., 2010).

Поскольку формализованных способов решения задачи по отысканию зависимости распределения температуры от глубины пока не создано, то сейсмические исследования космического аппарата (КА) «Аполлон», отраженные в моделях скоростных разрезов, возможно, представляют наиболее перспективный (хотя и косвенный) путь для оценки термального состояния Луны. Зависимость распределения температуры от глубины может быть найдена обращением (инверсией) сейсмических скоростных разрезов посредством численного решения обратной задачи.

Минеральный состав и физические свойства (плотность, скорости сейсмических волн и др.) пород Луны характеризуются профилем концентраций всех тех петрогенных элементов, которые образуют самостоятельные фазы. Решение пря-

мой 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  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-CaO-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (NaTiCFMAS) с неидеальными твердыми растворами (Kuskov, 1995, 1997). Расчет фазовых равновесий проведен методом минимизации свободной энергии Гиббса. Расчет уравнения состояния минералов проведен в приближении Ми—Грюнайсена—Дебая на основе модели упругого континуума с использованием потенциала Борна—Майера для аппроксимации потенциальной части УРС и дебаевского приближения для тепловой части (Кусков и др., 2009).

При приближении температуры к солидусу породы введены поправки на эффекты неупругости, связанные с сейсмическим затуханием в поликристаллических породах мантии, и которые можно оценить через коэффициенты  $Q_S$  и  $Q_P$  (Кусков, Кронрод, 2009). Частота фиксировалась на уровне 1 Hz. Температура солидуса перидотита в зависимости от давления задавалась по (Hirschmann, 2000). Температура солидуса пироксенита (Ringwood, Essene, 1970) близка к таковой для перидотита.

Распределение температуры по глубине находилось посредством минимизации отклонений теоретических значений  $V_{\text{anel}}(P, T, X, \omega)$  с поправкой на ангармонизм и неупругость от экспериментальных  $V_{PS}^o$ . При выбранных ограничениях на валовый состав системы в каждой  $j$ -точке минимизируется функционал

$$\Phi_{j,U} = [V_U^o - V_{U,\text{anel}}(P, T, X, \omega)]_j^2 \quad (U = P, S) \quad (1)$$

где  $j = 1, 2, \dots, n$  — число точек по глубине. Минимизация функционала производится методом Ньютона. В результате решения обратной задачи находится профиль температуры (не зависящий от начального приближения), согласованный с равновесным фазовым составом минеральной ассоциации на данной глубине. 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.

## 2. 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, 2006, 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, табл. 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.

Рисунок 1 показывает, что все опубликованные сейсмические модели — противоречивы, отдать предпочтение какой-либо из них невозможно. Модели характеризуются резкими границами, что приводит к сейсмической расслоенности верхней и нижней мантии на глубинах 250, 500 и 750 км. Однако подобная зональность на глубинах 250 и 750 км не находит петрологического объяснения. Фазовый переход шпинель — гранат в пироксените  $Ol + Sp + Orx + Crx \leftrightarrow Ol + Gar + Orx + Crx$ , имеющий место в интервале глубин 240–250 км (12–12,5 кбар,  $T \sim 700$  °C), сопровождается крайне незначительным скачком скоростей и плотности (Kuskov, 1995, 1997). Поэтому этот фазовый переход не в состоянии объяснить резкие изменения скоростей на глубинах 240–270 км в моделях (Nakamura, 1983; Gagnepain-Beyneix et al., 2006).

Противоречивость моделей и антикоррелированное поведение скоростей приобретает характер сейсмического парадокса. Справедливости ради отметим, что основные черты топологии сейсмопрофилей, свидетельствующие о зональном строении мантии, в том или ином виде присутствуют во всех современных моделях, более изошрэнных по сравнению с ранее опубликованными (рис. 1). К сожалению, это не означает, что из всех противоречащих друг другу профилей один непременно должен быть истинным. Оче-

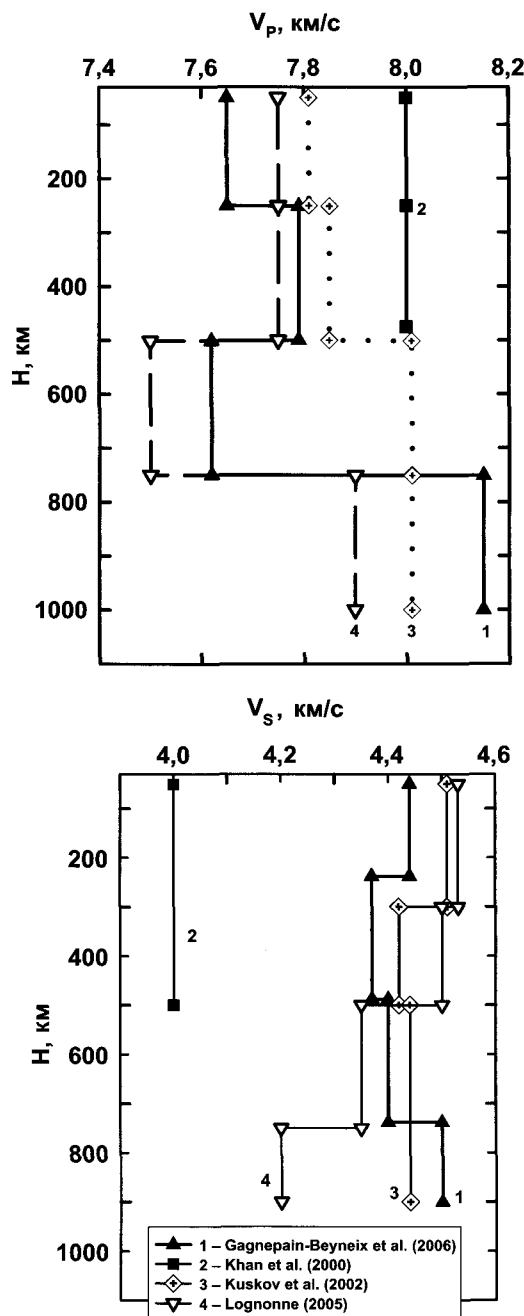


Рис. 1. Профили скоростей распространения продольных (а) и поперечных (б) волн в мантии Луны. 1 — (Gagnepain-Beyneix et al., 2006), 2 — (Khan et al., 2000), 3 — (Kuskov et al., 2002), 4 — (Lognonné, 2005). Сейсмические модели (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) имеют антикоррелированное поведение профилей скоростей  $P$ -,  $S$ -волн на глубинах ниже 240 км. Модель (Khan et al., 2000) характеризуется максимальными значениями  $V_P$  и минимальными значениями  $V_S$

видно, что подобные разногласия должны отражаться на распределении температуры и петрологических моделях состава Луны. Тем не менее, для нас важно экспериментальное подтверждение

Таблица 1

Скорости распространения продольных и поперечных волн в мантии Луны

Модель	Глубина, км	$V_P$ , км/с	$V_S$ , км/с
Goins et al. (1981)	60	$7,75 \pm 0,15$	$4,57 \pm 0,10$
	400	$7,65 \pm 0,15$	$4,37 \pm 0,10$
	480–1100	$7,60 \pm 0,15$	$4,20 \pm 0,10$
Nakamura (1983)	60–300	$7,74 \pm 0,12$	$4,49 \pm 0,03$
	300–500	$7,46 \pm 0,25$	$4,25 \pm 0,10$
	500–1000	$8,26 \pm 0,40$	$4,65 \pm 0,16$
Khan et al. (2000)	45–500	$8,0 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,4$
	500–750	$9,0 \pm 1,9$	$5,5 \pm 0,9$
	750–1000	$11,0 \pm 2,1$	$6,0 \pm 0,7$
Khan et al. (2007)*	45–1000	7,75–8	4,2–4,5
Lognonné et al. (2003), Lognonné (2005)	30–300	$7,75 \pm 0,15$	$4,53 \pm 0,15$
	300–500	$7,75 \pm 0,15$	$4,50 \pm 0,15$
	500–750	$7,50 \pm 0,30$	$4,35 \pm 0,30$
	750–1000	$7,90 \pm 0,30$	$4,20 \pm 0,30$
Gagnepain-Beyneix et al. (2006)	40–240	$7,65 \pm 0,06$	$4,44 \pm 0,04$
	240–500	$7,79 \pm 0,12$	$4,37 \pm 0,07$
	500–750	$7,62 \pm 0,22$	$4,40 \pm 0,11$
	750–1000	$8,15 \pm 0,23$	$4,50 \pm 0,10$
Kuskov et al. (2002)	30–300	$7,81 \pm 0,40$	$4,51 \pm 0,18$
	300–500	$7,85 \pm 0,40$	$4,42 \pm 0,19$
	500–1000	$8,01 \pm 0,38$	$4,44 \pm 0,20$
Kuskov, Kronrod (1998)	60–270	7,67–7,75	4,46–4,51
	400	7,55	4,30
	800	8,20	4,54

\* Значения скоростей взяты из рисунков работы (Khan et al., 2007), авторы которой не дают в тексте статьи конкретных значений.

зонального строения мантии, означающего стратификацию лунных недр по химическому составу, что позволяет искать решение сейсмического парадокса с помощью дополнительных петрологических ограничений на состав.

### 3. Состав

Модели химического состава Луны противоречивы и зависят от методического (геохимического или геофизического) подхода (рис. 2). Существуют противоречия как между геофизическими и геохимическими классами моделей, так и внутри обоих классов. Основные из них — оценка концентраций FeO и труднолетучих (тугоплавких)

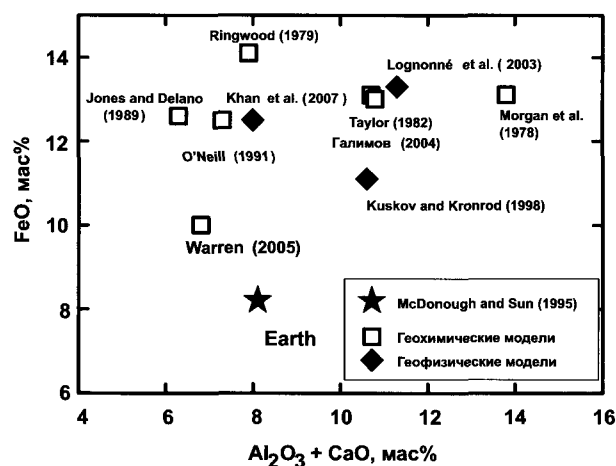


Рис. 2. Геохимические и геофизические модели валового состава Луны в сравнении с составом силикатной Земли

оксидов CaO и  $Al_2O_3$  (Taylor et al. 2006; Галимов, 1995, 2004; Кусков, Кронрод, 1999, 2008, 2009; Lognonné et al., 2003).

Сейсмические данные (Nakamura, 1983; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) и модельные расчеты (Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998; Khan et al., 2000) указывают на стратификацию мантии Луны по химическому составу, что обычно связывают с идеей магматического океана. Оценки мощности предполагаемого лунного магматического океана охватывают интервал глубин от верхних 200–500 км до частичного или полного плавления всей Луны (Shearer, Papike, 1993; Wieczorek et al., 2006). Это один из основных нерешенных вопросов магматической эволюции Луны, ибо от ответа на него зависит состав верхней мантии и существование нижней (примитивной) мантии, вероятно, не затронутой процессами плавления.

Существование раздела на глубине ~500 км обычно объясняется плавлением внешнего слоя Луны. Предполагается, что в процессе остывания внешнего слоя кристаллизационная дифференциация привела к образованию мафических и ультрамафических кумулатов на глубине (область источника морских базальтов) и анортозитовой коры (ферроанортозиты) (James, 1980; Wieczorek et al., 2006). В работе (Кусков, Кронрод, 1998) существование «500-км» сейсмической границы (положение границы точно не определено и может находиться в интервале 400–600 км) объяснялось изменением химического состава на этих глубинах, отделяющих первичную (недифферен-

Таблица 2

Состав и физические свойства петрологических моделей мантии Луны

Соединение	Химический состав мантии (мас. %)		
	Оливиновый пироксенит (Ol-Px) (Kuskov, Kronrod, 1998)	Пиролит (McDonough, 1990)	Са, Al-обогащенный состав (оливин—клинопироксен— гранат, Ol-Cpx-Gar) (Kuskov, Kronrod, 1998)
MgO	32,0	37,58	34,1
FeO	11,6	8,48	10,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,25	4,50	6,4
CaO	1,8	3,64	5,1
SiO <sub>2</sub>	52,0	45,25	44,0
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,34	0,05
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,21	0,3
MG#	83,0	88,8	85,8
Порода	Фазовый состав (мол. %) и физические свойства		
	200 км (10,2 кбар / 680 °C)		750 км (31,8 кбар / 1100 °C)
	Оливиновый пироксенит (Ol-Px) (Kuskov, Kronrod, 1998)	Пиролит (McDonough, 1990)	Са, Al-обогащенный состав (оливин—клинопироксен— гранат, Ol-Cpx-Gar) (Kuskov, Kronrod, 1998)
	Оливиновый пироксенит (Ol-Px) (Kuskov, Kronrod, 1998)	Пиролит (McDonough, 1990)	Са, Al-обогащенный состав (оливин—клинопироксен— гранат, Ol-Cpx-Gar) (Kuskov, Kronrod, 1998)
Ортопироксен	77,0	20,6	0,0
Клинопироксен	9,0	31,1	36,8
Оливин	13,0	44,7	54,1
Ильменит	0,4	0,3	0,6
Шпинель	0,6	3,3	0,0
Гранат	0	0	8,5
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	3,321	3,307	3,403
$V_P$ , км/с	7,711	8,005	8,190
$V_S$ , км/с	4,449	4,555	4,525

**Состав фаз на глубине 200 км (10,2 кбар, 680 °C).**

**Оливиновый пироксенит:** 77 % Opx (OrthoEn<sub>80</sub>OrthoDi<sub>2</sub>OrthoFs<sub>15</sub>OrthoHed<sub>1</sub>OrthoCor<sub>2</sub>) +  
+ 9 % Cpx (ClinoEn<sub>26,5</sub>Di<sub>41</sub>ClinoFs<sub>9</sub>Hed<sub>16</sub>Jd<sub>4</sub>ClinoCor<sub>3,5</sub>) + 13 % Ol (Fo<sub>85</sub>) + 0,4 % Ильменит (Geik<sub>26</sub>) +  
+ 0,6 % (Mg<sub>0,66</sub>Fe<sub>0,34</sub>)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-шпинель.

**Пиролит:** 44,7 % Ol (Fo<sub>91</sub>) + 20,6 % Opx (OrthoEn<sub>87,5</sub>OrthoDi<sub>1</sub>OrthoFs<sub>9</sub>OrthoHed<sub>0,5</sub>OrthoCor<sub>2</sub>) +  
+ 31,1 % Cpx (ClinoEn<sub>29</sub>Di<sub>37</sub>ClinoFs<sub>7</sub>Hed<sub>14</sub>Jd<sub>9</sub>ClinoCor<sub>4</sub>) + 0,3 % Ильменит (Geik<sub>41</sub>) + 3,3 % (Mg<sub>0,78</sub>Fe<sub>0,22</sub>)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-шпинель.

**Состав фаз на глубине 400 км (19,1 кбар, 920 °C).**

**Оливиновый пироксенит:** 80 % Opx (OrthoEn<sub>77</sub>OrthoDi<sub>3,5</sub>OrthoFs<sub>15</sub>OrthoHed<sub>2</sub>OrthoCor<sub>2,5</sub>) +  
+ 5,8 % Cpx (ClinoEn<sub>32</sub>Di<sub>34</sub>ClinoFs<sub>9</sub>Hed<sub>15</sub>Jd<sub>6</sub>ClinoCor<sub>4</sub>) + 13,7 % Ol (Fo<sub>85</sub>) + 0,4 % Ильменит (Geik<sub>40</sub>) +  
+ 0,1 % Gar (Gros<sub>6</sub>Py<sub>68</sub>Alm<sub>26</sub>)-гранат;  $\rho = 3,317$  г/см<sup>3</sup>,  $V_P = 7,708$  км/с,  $V_S = 4,402$  км/с.

**Пиролит:** 53,1 % Ol (Fo<sub>91</sub>) + 5,9 % Opx (OrthoEn<sub>84</sub>OrthoDi<sub>3</sub>OrthoFs<sub>9</sub>OrthoHed<sub>1</sub>OrthoCor<sub>3</sub>) +  
+ 37,1 % Cpx (ClinoEn<sub>36</sub>Di<sub>33</sub>ClinoFs<sub>6</sub>Hed<sub>13</sub>Jd<sub>8</sub>ClinoCor<sub>4</sub>) + 0,4 % Ильменит (Geik<sub>56</sub>) + 3,5 % Gar (Gros<sub>5</sub>Py<sub>78</sub>Alm<sub>17</sub>);  
 $\rho = 3,328$  г/см<sup>3</sup>,  $V_P = 8,073$  км/с,  $V_S = 4,530$  км/с.

**Состав фаз на глубине 750 км (31,8 кбар, 1100 °C).****Оливин – клинопироксен – гранат (Ol-Cpx-Gar):**

54,1 % Ol (Fo<sub>89</sub>) + 36,8 % Cpx (ClinoEn<sub>28</sub>Di<sub>44</sub>ClinoFs<sub>6,6</sub>Hed<sub>17</sub>Jd<sub>1,4</sub>ClinoCor<sub>3</sub>) + 0,6 % Ильменит (Geik<sub>60</sub>) +  
+ 8,5 % Gar (Gros<sub>12</sub>Py<sub>70</sub>Alm<sub>18</sub>).

цированную) нижнюю мантию, обогащенную Al и Ca, от внешних слоев деплетированной (дифференцированной) мантии. Дифференциация до 500 км подразумевает, что весь алюминий, находящийся в коре, был экстрагирован лишь из верхней оболочки Луны. Методами совместной инверсии сейсмических и гравитационных данных было показано, что верхняя мантия обеднена Ca и Al, в то время как нижняя мантия должна быть обогащена Ca и Al (Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998).

В настоящей работе, вслед за (Ringwood, 1977; Кусков, Кронрод, 1999; Kuskov, Kronrod, 1998), в качестве моделей состава верхней и нижней мантии принято три модели, состав которых нормирован на систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (табл. 2). В верхней мантии на глубинах 50–500 км принят состав оливинового пироксенита, обедненный Ca и Al (~2 %  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В нижней мантии на глубинах 500–1000 км принят оливин-клинопироксен-гранатовый состав, обогащенный Ca и Al; концентрации  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достигают 5–6 %, что в 1,5–2 раза выше их распространенности в земной мантии и хондритах. Рингвуд (Ringwood, 1977) предположил, что валовый состав Луны близок к составу пиролита за исключением того, что Луна обеднена летучими элементами и обогащена закисным железом. Поэтому для состава как верхней, так и нижней мантии Луны принят состав земного пиролита, модифицированный в работе (McDonough, 1990) и близкий к составу примитивной мантии Земли. Пиролитовая модель (оливин + ортопироксен + клинопироксен + гранат) обогащена  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и обеднена  $\text{FeO}$  по сравнению с пироксенитом (табл. 2). Важно выяснить, соответствуют ли физические характеристики пиролита сейсмическим лунным профилям. Фазовые составы, химический состав фаз и физические свойства минеральных ассоциаций приведены в табл. 2. Изменения в составах и пропорциях фаз с изменением  $P$ – $T$  условий отражены в примечании к табл. 2.

#### 4. Обращение сейсмических профилей в профили температуры

В этом разделе проведено обсуждение результатов инверсии сейсмических профилей скоростей распространения  $P$ - и  $S$ -волн (табл. 1) при

некотором заданном составе (табл. 2) в профили температуры ( $T_P$ ,  $T_S$ ). Восстановленные профили температуры (рис. 3–7) 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, результаты моделирования позволяют сделать определенные выводы в отношении состава и внутреннего строения Луны. По этой причине ряд особенностей в поведении профилей  $T_P$  и  $T_S$  заслуживает специального обсуждения.

##### 4.1. Распределение температур в верхней мантии

Профили температур в верхней мантии (рис. 3) рассчитаны для двух композиционных моделей фиксированного состава — оливинового пироксенита и пиролита. Из рис. 3а и 3б следует, что  $T_P$  и  $T_S$ , выведенные из ранних сейсмических моделей (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. Как подчеркивает Накамура (Nakamura, 1983), резкие границы на глубинах 270 и 500 км введены скорее для вычислительного удобства, а их реальное положение и резкость остаются под вопросом. Из рис. 3в и 3г следует, что  $T_P$  и  $T_S$ , выведенные из моделей (Goins et al., 1981; Nakamura, 1983) для пиролитового состава, приближаются к температуре солидуса уже на глубинах ниже 50 км (рис. 3в) или превышают солидус на глубинах ниже 270 (рис. 3г), что противоречит данным о высокой добротности верхней мантии (Nakamura, Koyama, 1982). Следовательно, либо пиролитовый состав не удовлетворяет составу верхней мантии Луны, либо данные (Goins et al., 1981; Nakamura, 1983) не достоверны.

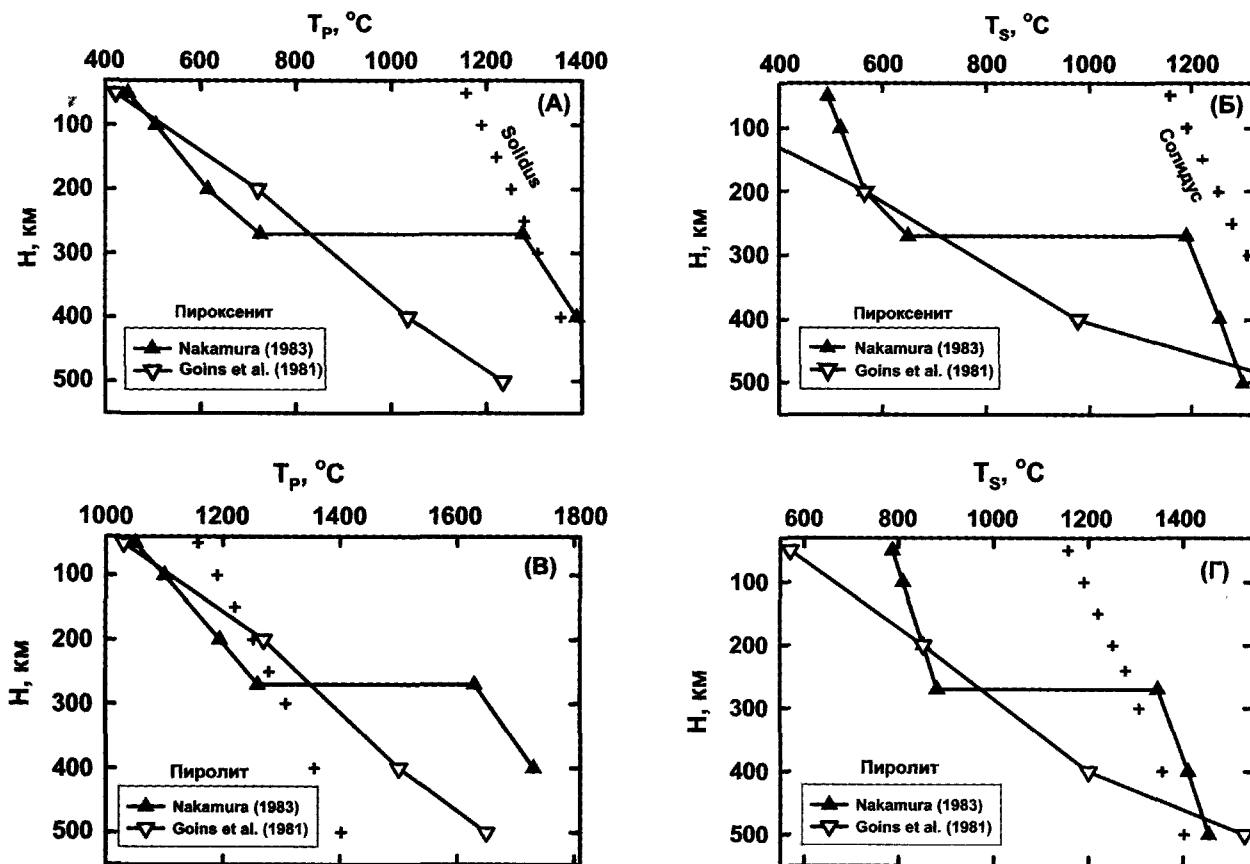


Рис. 3. Распределение температур ( $T_P$ ,  $T_S$ ) в верхней мантии Луны, выведенное из ранних сейсмических определений (табл. 1) (Goins et al., 1981; Nakamura, 1983) и геохимических ограничений для пироксенитового и пиролитового составов из табл. 2. Солидус (кресты) — данные (Hirschmann, 2000) для перидотитового состава. (А), (Б) — оливиновый пироксенит; (В), (Г) — пиролит

Чтобы подробнее разобраться в этой проблеме, перейдем к анализу температурного распределения на рис. 4. На глубинах верхней мантии 50–250 км селенотермы, рассчитанные из недавно опубликованных сейсмических моделей (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) для ОI-Px состава, разумно согласуются между собой, например:  $T_P(100 \text{ км}) = 590 \pm 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_S(100 \text{ км}) = 520 \pm 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 4). Уменьшить погрешность по температуре практически невозможно, поскольку различие в значениях  $V_{PS}$  в  $\pm 0,05 \text{ км/с}$  приводит к разбросу  $T$  в  $\pm 90\text{--}120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . С другой стороны, на глубинах 300–500 км селенотермы, рассчитанные из моделей (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) для ОI-Px состава, хорошо согласуются между собой в отношении профиля  $T_P$ , особенно на глубинах 250–500 км (рис. 4а), но различаются на  $\sim 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  для профиля  $T_S$  (рис. 4б).

Расчет  $T_S$  для пироксенитового и пиролитового составов по моделям А. Хана и др. с учетом их

погрешности ( $V_S = 4 \text{ км/с}$  (Khan et al., 2000) или  $V_S = 4,4 \text{ км/с}$  (Khan et al., 2000, 2007)) приводит к огромному разбросу по  $T \sim 600\text{--}800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , причем более низкие скорости дают температуры, превышающие температуру солидуса (рис. 4б, г). Напротив, профиль  $T_P$  характеризует нереально низкие температуры (рис. 4а), что означает завышенные скорости  $V_P = 8 \text{ км/с}$  в модели (Khan et al., 2000). Отсюда следует, что в верхней мантии скорости  $P$ -,  $S$ -волн должны удовлетворять условиям  $V_P < 8 \text{ км/с}$  и  $V_S > 4 \text{ км/с}$  (Kuskov et al., 2002).

Сейсмическая модель (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) характеризуется скачками в значениях скоростей (табл. 1, рис. 1), что отражается и на профилях температуры (рис. 4). Для обоих составов на глубинах  $\sim 240 \text{ км}$  профиль  $T_S$  имеет излом в сторону высоких температур (рис. 4б, г), а профиль  $T_P$  имеет излом в сторону низких температур (рис. 4а, в). Последнее не имеет физического смысла и может быть связано с погрешностями в значениях  $V_{PS}$ . С учетом погрешностей (табл. 1)

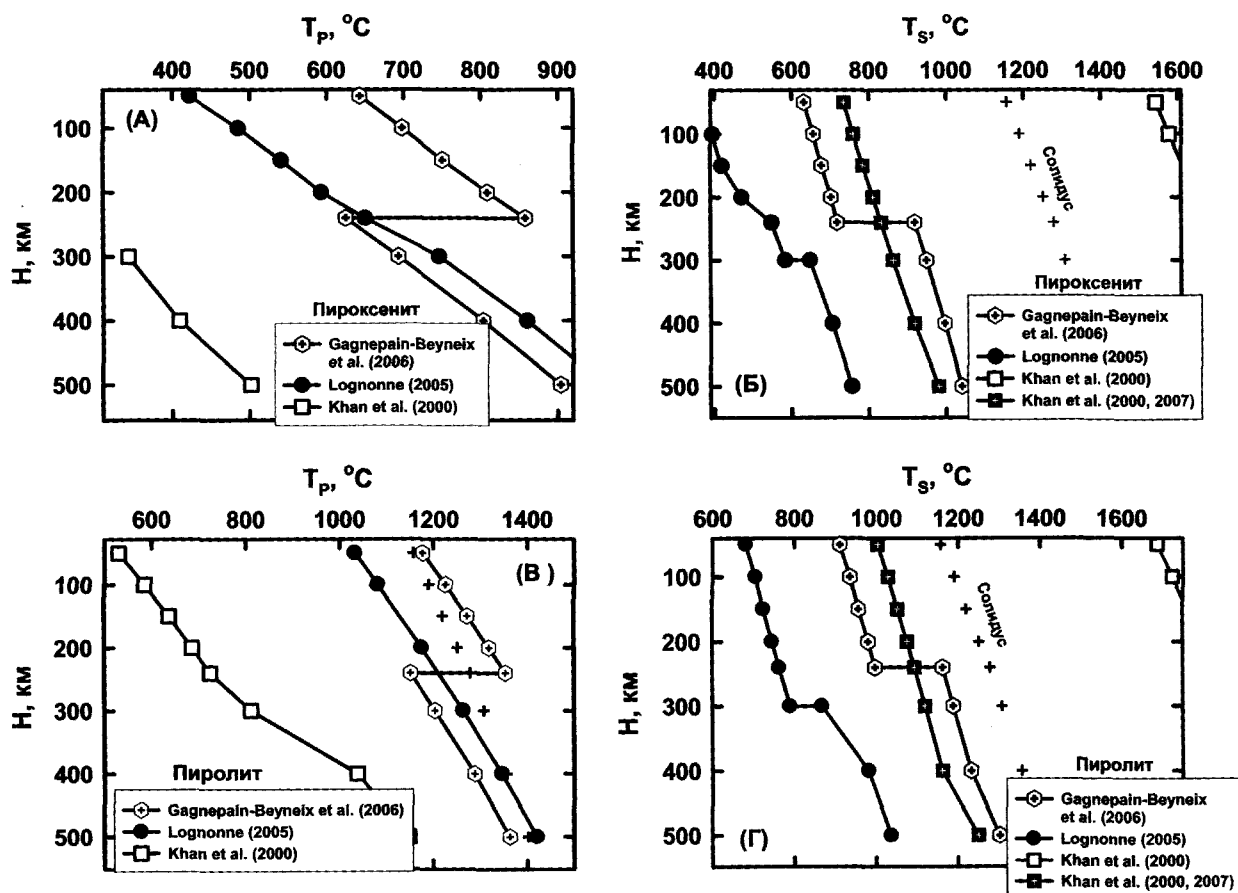


Рис. 4. Распределение температур ( $T_P$ ,  $T_S$ ) в верхней мантии Луны, выведенное из недавно опубликованных сейсмических моделей (табл. 1) (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Khan et al., 2000, 2007) и геохимических ограничений для пироксенитового и пиролитового составов из табл. 2. 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 (Hirschmann, 2000) для перидотитового состава. (А), (Б) — оливиновый пироксенит; (В), (Г) — пиролит

скорости  $P$ -,  $S$ -волн в данной модели можно считать практически постоянными.

Сейсмическая модель (Lognonné, 2005) приводит к разумным распределениям  $T_P$  и  $T_S$  для пироксенитового состава на глубинах верхней мантии (рис. 4а, б). Обратим особое внимание на то, что селенотермы  $T_P$ , выведенные из одной и той же скоростной модели для пироксенитового и пиролитового составов, различаются на 500–600 °C.

Из обращения сейсмических моделей следует, что для пиролитового состава уже на глубине 100 км  $T_P$  = 1100–1250 °C (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) и  $T_S$  = 920 °C (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) (рис. 4в, г), что находится вблизи или превышает температуру солидуса. Следовательно, пиролитовый состав приводит к нереально высоким температурам верхней мантии Луны. Напротив, обращение сейсмической моде-

ли (Khan et al., 2000) для пиролитового состава дает разумное распределение  $T_P$  (рис. 4в), но приводит к значениям  $T_S$ , превышающим температуру солидуса (рис. 4г). Столь высокие температуры не согласуются ни с высокой добротностью лунных недр (Nakamura, Koyama, 1982) и теплофизическими расчетами (Любимова, 1975; Токсоц, Джонстон, 1975), ни с данными электромагнитного зондирования и лабораторных экспериментов по измерению электропроводности (Khan et al., 2006). Это означает, что пиролитовая модель непригодна для описания химического и минерального состава верхней мантии Луны.

Перемешивание вещества в магматическом океане должно приводить к выравниванию состава верхней мантии. Поэтому с точки зрения лунной петрологии сейсмические модели не должны сопровождаться скачкообразным изменением ско-



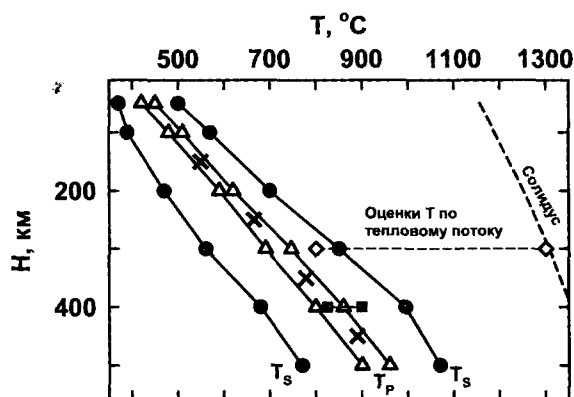


Рис. 5. Температуры верхней мантии Луны ( $T_p$ ,  $T_s$ ), выведенные из средних значений скоростей сейсмических моделей по данным (Nakamura, 1983) на глубинах 50–300 км, и по данным (Lognonné, 2005) и (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) на глубинах 50–500 км; петрологическая модель — оливинсодержащий пироксенит. Кресты — профиль температуры по уравнению (2). Квадраты — температуры на глубине 400 км по моделям (Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Kuskov, Kronrod, 1998). Штриховая линия — оценки температур на глубине 300 км по данным измерений теплового потока (Keihm, Langseth, 1977)

ростей. Если принять во внимание погрешности сейсмической обработки результатов миссии «Аполлон» (табл. 1), то модель (Nakamura, 1983) на глубинах 50–270 км и модели (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) на глубинах 50–500 км являются вполне приемлемыми для описания физических свойств верхней мантии Луны. Тогда на глубинах 50–500 км температуры, выведенные из скоростей  $P$ -,  $S$ -волн (Nakamura, 1983; Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) для оливинового пироксенита, могут быть описаны следующим приближенным уравнением (рис. 5):

$$T(^{\circ}\text{C}) = 374 + 7918(1 - e^{-0,00015H}). \quad (2)$$

Как видно из рис. 5, погрешности по температуре могут достигать 100–150 °C. Температуры 800–900 °C на глубине 400 км, найденные в работах (Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Kuskov, Kronrod, 1998), согласуются с оценками по уравнению (2). Чрезвычайно важно подчеркнуть, что приведенные на рис. 5 температуры гораздо ниже температур, оцененных из прямых измерений теплового потока (Keihm, Langseth, 1977) в местах посадок «Аполлона-15» и «Аполлона-17». Эти авторы из измерений поверхностного теплового потока и распространенности тория получили градиенты температур в верхней мантии в интервале

1,8–3,2 К/км и температуры в интервале 800–1300 °C на глубине 300 км. Принимая из уравнения (2) градиент температуры ~1,1 К/км и коэффициент теплопроводности пород верхней мантии Луны 3,3 Вт/м К (Gagnepain-Beyneix et al., 2006), получим значение мантийного теплового потока, равное 3,6 мВт/м<sup>2</sup>. Эта величина не согласуется с оценками (Keihm, Langseth, 1977), согласно которым тепловой поток на глубине 300 км находится в интервале 7–13 мВт/м<sup>2</sup>.

В третьем разделе, обсуждая противоречивость сейсмических моделей Луны, мы отметили, что скоростная структура верхней мантии может считаться достаточно надежной, поскольку скорости волн в пределах погрешности близки во всех независимых моделях (табл. 1). Напротив, интерпретация измерений теплового потока, имеющих единичный характер (Langseth et al., 1976; Keihm, Langseth, 1977), в настоящее время может вызывать сомнения. Двух-, трехкратное отличие настоящих оценок мантийного теплового потока от измерений по программе «Аполлон» позволяет нам присоединиться к мнению (Hagermann, Tanaka, 2006; Saito et al., 2007; Grott et al., 2010) о необходимости ревизии данных (Langseth et al., 1976; Keihm, Langseth, 1977) по тепловому потоку с поверхности Луны.

Из проведенного обсуждения термального состояния верхней мантии по сейсмическим данным (рис. 3–5) можно сделать следующие выводы: 1) верхняя мантия Луны имеет состав, отличный от пиролитовой модели мантии Земли; 2) пироксенитовый состав, обедненный Al и Ca, приводит к разумным температурам верхней мантии:  $T(100 \text{ км}) \sim 400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ,  $T(300 \text{ км}) \sim 600\text{--}750^{\circ}\text{C}$ ,  $T(500 \text{ км}) \sim 750\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ ; 3) резкие сейсмические границы на глубинах 240–270 км маловероятны; 4) температуры верхней мантии, выведенные из средних значений скоростей  $P$ -,  $S$ -волн, не согласуются с оценками температур из измерений теплового потока (Keihm, Langseth, 1977).

#### 4.2. Распределение температур в нижней мантии

По данным ряда сейсмических моделей (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006), в мантии Луны существуют зона или зоны пониженных скоростей — скорости  $P$ -,  $S$ -волн на глубинах

500–750 км меньше, нежели в ниже- и выше лежащих горизонтах мантии (рис. 1). При обращении скоростных профилей в профили  $T_P$ ,  $T_S$  это приводит к температурам, близким или превышающим солидус, что заставляет нас отказаться от использования значений скоростей  $P$ -,  $S$ -волн для оценки температур на глубинах 500–750 км. В обзоре (Lognonné, Johnson, 2007) подчеркивается, что сейсмическая структура мантии Луны на этих глубинах определена неоднозначно.

Профили температур в нижней мантии Луны на глубинах 750–1000 км (рис. 6) выведены из сейсмических моделей (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) и термодинамических моделей (Kuskov, Kronrod, 1998; Kuskov et al., 2002). В наших моделях допустимые области скоростей  $P$ -,  $S$ -волн (табл. 1) в верхней и нижней мантии получены решением обратной задачи методом Монте-Карло из ограничений на массу и момент инерции Луны. В качестве петролого-геохимических ограничений рассмотрены три композиционные модели нижней мантии — оливиновый пироксенит, оливин-клинопироксен-гранат (Ol-Cpx-Gar) и пиролит (табл. 2).

Сразу же отметим, что оливин-пироксенитовая модель, обедненная Al и Ca и пригодная для описания теплового режима верхней мантии (рис. 5), дает нереально низкие температуры в нижней мантии (рис. 6). Так, например, при обращении модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) получим:  $T_S(1000 \text{ км}) = 940^\circ\text{C}$  (рис. 6б),  $T_P(1000 \text{ км}) = 500^\circ\text{C}$  (не показано на рис. 6а). Отсюда можно сделать вывод, что модель оливинового пироксенита, обедненного труднолетучими оксидами (~2 мас. % CaO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), не пригодна для описания состава нижней мантии.

Сейсмическая модель (Lognonné, 2005) со скоростями  $V_P = 7,9 \text{ км/с}$  и  $V_S = 4,2 \text{ км/с}$  на глубинах 750–1000 км (рис. 1, табл. 1) приводит к профилям  $T_P$  и  $T_S$ , лежащим выше температуры солидуса, как для Ol-Cpx-Gar, так и для пиролитового состава (рис. 6). Следовательно, такое поведение селенотерм, по-видимому, отвергает столь низкие скорости в нижней мантии и опровергает предположение о существовании зоны пониженных скоростей в модели (Lognonné, 2005) на глубинах 750–1000 км.

Существуют косвенные данные, указывающие на возможность существования частичного

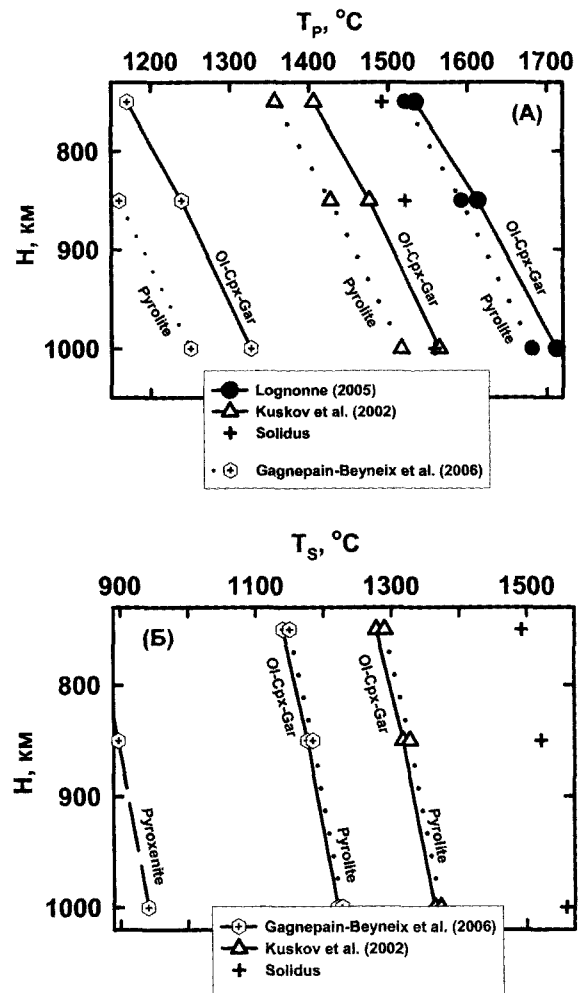
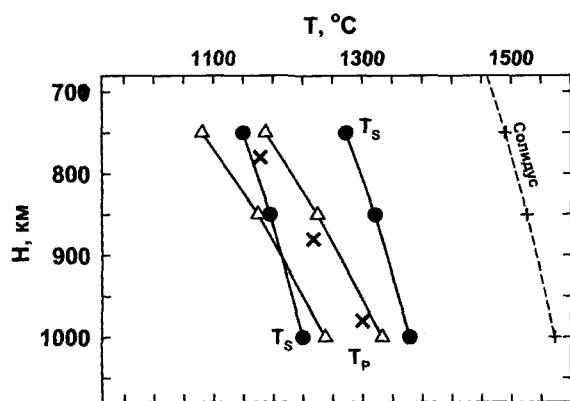


Рис. 6. Интервалы температур ( $T_P$ ,  $T_S$ ) в нижней мантии Луны, выведенные из моделей (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Kuskov et al., 2002) (табл. 1). Композиционные модели — пироксенит, оливин-клинопироксен-гранат (Ol-Cpx-Gar) и пиролит. Солидус (кресты) — данные (Hirschmann, 2000) для перидотитового состава. (А) —  $T_P$ ; (Б) —  $T_S$

расплава на глубинах ниже 1000–1100 км (Toksöz et al., 1978; Williams et al., 2001; Frohlich, Nakamura, 2009). Авторы (Hood, Zuber, 2000) отметили, что на этих глубинах фактор  $Q_S$  уменьшается до ~100, что указывает на приближение температуры к солидусу. Наша термодинамическая модель (Kuskov et al., 2002) со скоростями  $V_P = 8,01$  и  $V_S = 4,44 \text{ км/с}$  на глубинах 500–1000 км приводит к распределению  $T_S$  ниже солидуса, в то время как профиль  $T_P$  находится вблизи солидуса на глубинах ниже 1000 км. Можно предположить, что в нижней мантии скорости  $P$ -,  $S$ -волн должны быть  $V_P \geq 8,0$  и  $V_S \geq 4,4 \text{ км/с}$ . Этим требованиям удовлетворяют модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Kuskov, Kronrod, 1998; Kuskov et al., 2002), которые



**Рис. 7.** Распределение температур ( $T_P$ ,  $T_S$ ) в нижней мантии Луны, выведенное из модельных профилей скоростей  $P$ -,  $S$ -волн (Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Kuskov et al., 2002), для составов, обогащенных Al и Ca (оливин—клинопироксен—гранат и пиролит). Кресты — профиль температуры по уравнению (3). Литературные данные по распределению температур в мантии Луны приводят к следующим оценкам: 1200–1250 °C на глубине 800 км (Kuskov, Kronrod, 1998; Hood, Zuber, 2000); 1175–1250 °C на глубине 1000 км (Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Khan et al., 2006)

характеризуются скоростями  $V_P = 8,15$ – $8,20$  км/с и  $V_S = 4,44$ – $4,54$  км/с (табл. 1).

Для расчета распределения температур на глубинах 750–1000 км приняты следующие средние значения скоростей:  $V_P = 8,15$  и  $V_S = 4,50$  км/с (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) и  $V_S = 4,44$  км/с (Kuskov et al., 2002). Выведенные из этих скоростных моделей профили  $T_P$  и  $T_S$  для Ol-Cpx-Gar и пиролитового составов близки между собой и дают следующие интервалы:  $T_P(750 \text{ км}) = 1100$ – $1170$  °C,  $T_S(750 \text{ км}) = 1140$ – $1280$  °C;  $T_P(1000 \text{ км}) = 1250$ – $1330$  °C,  $T_S(1000 \text{ км}) = 1220$ – $1360$  °C (рис. 7).

#### 4.3. Обобщенное распределение температур в верхней и нижней мантии

Несмотря на неопределенность сейсмических моделей, можно видеть из распределения  $T_P$  и  $T_S$ , что модель однородного состава мантии Луны не удовлетворяет сейсмическим ограничениям. Поскольку композиционные модели играют доминирующую роль при восстановлении термального состояния Луны, мы приходим к выводу о невозможности описания всей мантии однородным составом. Геофизические и петрологические данные поддерживают идею о стратификации мантии по химическому составу (Lognonné et al., 2003; Gagne-

pain-Beyneix et al., 2006; Wieczorek et al., 2006; Kuskov, Kronrod, 1998; Кусков, Кронрод, 1998, 1999). В этом случае верхняя мантия Луны, вероятно, имеет пироксенитовый состав, обедненный труднолетучими оксидами (~2 мас. % CaO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), рис. 4а, б. Состав нижней мантии обогащен труднолетучими оксидами (4–6 мас. % CaO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и может быть представлен либо породой типа пиролита, либо модельной ассоциацией оливин + клинопироксен + гранат (рис. 6); сейсмические данные не позволяют отдать предпочтение тому или другому составу. Как видно из рис. 6, различие по температуре между двумя последними моделями нижней мантии не превышает 50–100 °C.

Обобщенное распределение температур в верхней мантии пироксенитового состава, обедненного CaO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~2 мас. %), и в нижней мантии для состава, обогащенного CaO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4–6 мас. %), на глубинах  $H = 50$ – $1000$  км, полученное аппроксимацией значений  $T_P$  и  $T_S$  (рис. 5, 7), может быть описано следующим приближенным уравнением:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 351 + 1718(1 - e^{-0,00082H}). \quad (3)$$

Погрешности в уравнении (3) оценить трудно. Они вытекают из ряда источников, таких как неточности мантийных составов и ошибки расчетов. Но главный источник неопределенности при восстановлении термального состояния недр Луны связан с погрешностями в сейсмических моделях. Построенные профили температур показывают заметный разброс, связанный с недостаточной робастностью сейсмических моделей, но в целом разумно согласуются с имеющимися в литературе оценками (Кронрод, Кусков, 1997, 1999; Kuskov, Kronrod, 1998; Hood, Zuber, 2000; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Khan et al., 2007). Мы полагаем, что точность определения температуры по уравнению (3) можно оценить в пределах 150–200 °C.

## Заключение

В результате обращения имеющейся информации по средним значениям скоростей распространения  $P$ - и  $S$ -волн в профили температуры установлены геофизические и геохимические ограничения на состав и термальное состояние

верхней и нижней мантии Луны и сделаны следующие выводы.

1. Реконструкция термального состояния мантии Луны приводит к распределению температуры, которое на глубинах 50–1000 км может быть описано приближенным уравнением

$$T(^{\circ}\text{C}) = 351 + 1718(1 - e^{-0,00082H}).$$

Полученное распределение температур и значение теплового потока в верхней мантии (3,6 мВт/м<sup>2</sup>) не согласуется с оценками (Keihm, Langseth, 1977), основанными на измерении теплового потока и распространенности тория, согласно которым мантийный тепловой поток находится в интервале 7–13 мВт/м<sup>2</sup>. Двух-, трехкратное отличие настоящих оценок мантийного теплового потока от таковых по программе «Аполлон» позволяет усомниться в корректной интерпретации данных (Langseth et al., 1976; Keihm, Langseth, 1977) по измерению теплового потока с поверхности Луны.

2. Восстановленные профили температур позволяют установить ограничения на состав верхней и нижней мантии и оценить степень достоверности сейсмического строения Луны. Выявленные ограничения приводят нас к выводу о том, что опубликованные значения скоростей *P*- и *S*-волн для мантии Луны, полученные обработкой данных сейсмических экспериментов КА «Аполлон», не согласованы между собой на глубинах ниже 500 км. Для адекватного распределения температур в нижней мантии необходимо, чтобы скорости сейсмических волн на глубинах 500–1000 км удовлетворяли условиям  $8,0 \leq V_P \leq 8,2$  км/с и  $4,4 \leq V_S \leq 4,55$  км/с.

3. Влияние химического (и минерального) состава породы становится определяющим при инверсии скоростей в температурные эффекты. Верхняя мантия Луны, вероятно, имеет пироксенитовый состав, обедненный труднолетучими оксидами (~2 мас. % CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Состав нижней мантии, обогащенный труднолетучими оксидами (4–6 мас. % CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), может быть представлен либо породой типа пиrolита, либо модельной ассоциацией оливин + клинопироксен + гранат.

В заключение подчеркнем, что надежность имеющихся сейсмических данных пока недостаточна, чтобы выявить более тонкие детали химического строения и теплового режима Луны. Интерпретация измерений теплового потока, имеющих единичный характер, в настоящее время

требует пересмотра. Необходимы дополнительные лабораторные эксперименты по фазовым соотношениям и сейсмическим свойствам пород при высоких *P*–*T* параметрах и новые космические эксперименты по сейсмо- и электроразведке лунных недр и измерению теплового потока.

## Литература

- Виноградов А. П. (1975) Дифференциация вещества Луны. Космохимия Луны и планет. М.: Наука. С. 5–28.
- Галимов Э. М. (2010) Замыслы и просчеты: Фундаментальные космические исследования в России последнего десятилетия. Двадцать лет бесплодных усилий. М.: URSS. 304 с.
- Галимов Э. М. (2004) О происхождении вещества Луны // Геохимия. № 7. С. 691–706.
- Галимов Э. М. (1995) Проблема происхождения Луны. Основные направления геохимии. М.: Наука. С. 8–43.
- Галимов Э. М., Кривцов А. М., Забродин А. В., Легоступов М. С., Энеев Т. М. (2005) Динамическая модель образования системы Земля–Луна // Геохимия. № 11. С. 1139–1150.
- Кронрод В. А., Кусков О. Л. (1997) Определение химического состава, температуры и радиуса ядра Луны по геофизическим данным // Геохимия. № 2. С. 134–142.
- Кронрод В. А., Кусков О. Л. (1999) Профили температуры и скоростей упругих волн для модели химически дифференцированной Луны // Геохимия. № 8. Р. 804–812.
- Кусков О. Л., Дорофеева В. А., Кронрод В. А., Макалкин А. Б. (2009) Системы Юпитера и Сатурна: Формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников. М.: ЛКИ/URSS. 576 с.
- Кусков О. Л., Кронрод В. А. (2008) Валовой состав Луны и размеры ядра. Проблемы зарождения и эволюции биосферы. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS. С. 317–327.
- Кусков О. Л., Кронрод В. А. (2009) Геохимические ограничения на модели состава и теплового режима Луны по сейсмическим данным // Физика Земли. № 9. С. 25–40.
- Кусков О. Л., Кронрод В. А. (1999) Луна: химический состав и внутреннее строение // Астроном. Вестн. Т. 33. № 5. С. 437–446.
- Кусков О. Л., Кронрод В. А. (1998) Модель химической дифференциации Луны // Петрология. Т. 6. С. 615–633.
- Любимова Е. А. (1975) Тепловой поток и термическая история Луны. Космохимия Луны и планет. Под ред. Виноградова А. П. М.: Наука. С. 241–257.

- Орнатская О. И., Альбер Я. И., Рязанцева И. П. (1975) Расчеты тепловой истории Луны при различных концентрациях радиоактивных элементов с учетом дифференциации вещества при плавлении. Космохимия Луны и планет / Ред. А. П. Виноградов. М.: Наука. С. 258–274.
- Токсоц М. Н., Джонстон Д. Х. (1975) Эволюция Луны и планет земной группы. Космохимия Луны и планет / Ред. А. П. Виноградов. М.: Наука. С. 210–240.
- Шарков Е. В., Богатилов О. А. (2001) Ранние этапы тектономагматического развития Земли и Луны: Сходство и различия // Петрология. Т. 9. С. 115–139.
- Юри Г. С., Макдональд Г. Дж. Ф. (1973) Возникновение и история Луны. Физика и астрономия Луны / Ред. З. Копал. М.: Мир. С. 230–316.
- Elkins-Tanton L. T., Burgess S., Yin Q.-Z. (2011) The lunar magma ocean: Reconciling the solidification process with lunar petrology and geochronology // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 304. P. 326–336.
- Frohlich C., Nakamura Y. (2009) The physical mechanisms of deep moonquakes and intermediate-depth earthquakes: How similar and how different? // *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 173. P. 365–374.
- Gagnepain-Beyneix J., Lognonné P., Chenet H., Lombardi D., Spohn T. (2006) A seismic model of the lunar mantle and constraints on temperature and mineralogy // *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 159. P. 140–166.
- Goins N. R., Dainty A. M., Toksoz M. N. (1981) Lunar seismology: The internal structure of the Moon // *J. Geophys. Res.* V. 86. P. 5061–5074.
- Grott M., Knollenberg J., Krause C. (2010) Apollo lunar heat flow experiment revisited: A critical reassessment of the in situ thermal conductivity determination // *J. Geophys. Res.* V. 115, E11005, doi: 10.1029/2010JE003612.
- Hagermann A., Tanaka S. (2006) Ejecta deposit thickness, heat flow, and a critical ambiguity on the Moon // *Geophys. Res. Lett.* V. 33. L19203. doi: 10.1029/2006GL027030.
- Hirschmann M. M. (2000) Mantle solidus: Experimental constrain and the effects of peridotite composition // *Geochemistry Geophysics Geosystem.* V. 1. P. 1525–2027. doi: 2000GC000070.
- Hood L. L., Zuber M. (2000) Recent refinements in geophysical constraints on lunar origin and evolution. *Origin of the Earth and Moon* / Eds. Righter K., Canup R. Tucson: Univ. Arizona Press. P. 397–412.
- James O. B. (1980) Rocks of the early lunar crust // *Proc. 11<sup>th</sup> Lunar Planet. Sci. Conf.* P. 365–393.
- Keihm S. J., Langseth M. G. (1977) Lunar thermal regime to 300 km // *Proc. Lunar Sci. Conf.* 8th. P. 499–514.
- Khan A., Connolly J. A. D., MacLennan J., Mosegaard K. (2007) Joint inversion of seismic and gravity data for lunar composition and thermal state // *Geophys. J. Int.* V. 168. P. 243–258.
- Khan A., MacLennan J., Taylor S. R., Connolly J. A. D. (2006) Are the Earth and the Moon compositionally alike? Inferences on lunar composition and implications for lunar origin and evolution from geophysical modeling // *J. Geophys. Res.* V. 111. E05005. doi: 10.1029/2005JE002608.
- Khan A., Mosegaard K., Rasmussen K. L. (2000) A new seismic velocity model for the Moon from a Monte Carlo inversion of the Apollo lunar seismic data // *Geophys. Res. Lett.* V. 27. P. 1591–1594.
- Kuskov O. L. (1995) Constitution of the Moon: 3. Composition of middle mantle from seismic data // *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 90. P. 55–74.
- Kuskov O. L. (1997) Constitution of the Moon: 4. Composition of the mantle from seismic data // *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 102. P. 239–257.
- Kuskov O. L., Kronrod V. A. (1998) Constitution of the Moon: 5. Constraints on composition, density, temperature, and radius of a core // *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 107. P. 285–306.
- Kuskov O. L., Kronrod V. A. (2001) Core sizes and internal structure of the Earth's and Jupiter's satellites // *Icarus.* V. 151. P. 204–227.
- Kuskov O. L., Kronrod V. A., Hood L. L. (2002) Geochemical constraints on the seismic properties of the lunar mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 134. P. 175–189.
- Langseth M. G., Keihm S. J., Peters K. (1976) Revised lunar heat flow values // *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 7th. P. 3143–3171.
- Lognonné P. (2005) Planetary seismology // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* V. 33. P. 571–604.
- Lognonné P., Gagnepain-Beyneix J., Chenet H. (2003) A new seismic model of the Moon: implications for structure, thermal evolution and formation of the Moon // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 211. P. 27–44.
- Lognonné P., Johnson C. L. (2007) Planetary seismology // *Planetary seismology. Treatise on Geophysics, Planets and Moons.* Elsevier. V. 10. P. 69–122.
- McDonough W. F. (1990) Constraints on the composition of the continental lithospheric mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 101 P. 1–18.
- Nakamura Y. (1983) Seismic velocity structure of the lunar mantle // *J. Geophys. Res.* V. 88. P. 677–686.
- Nakamura Y., Koyama J. (1982) Seismic Q of the lunar upper mantle // *J. Geophys. Res.* V. 87. P. 4855–4861.
- Ringwood A. E. (1977) Basaltic magmatism and the bulk composition of the Moon. I. Major and Heat-Producing Elements // *The Moon.* V. 16. P. 389–423.
- Ringwood A. E., Essene E. (1970) Petrogenesis of Apollo 11 basalts, internal constitution and origin of the Moon // *Proc. Apollo 11th Lunar Sci. Conf.* V. 1. P. 769–799.
- Saito Y., Tanaka S., Takita J., Horai K., Hagermann A. (2007) Lost Apollo heat flow data suggests a different bulk lunar composition // *Lunar and Planet. Sci.* V. 38. P. 2197 (abstract).

- Shearer C. K., Papike J. J.* (1993) Basaltic magmatism on the Moon: A perspective from volcanic picritic glass beads // *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 57. P. 4785–4812.
- Taylor S. R., Taylor G. J., Taylor L. A.* (2006) The Moon: A Taylor perspective // *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 70. P. 5904–5918.
- Toksöz M. N., Hsui A. T., Johnston D. H.* (1978) Thermal evolutions of the terrestrial planets / *Moon and Planets.* V. 18. P. 281–320.
- Wieczorek M. A., Jolliff B. L., Khan A., Pritchard M. E., Weiss B. P., Williams J. G., Hood L. L., Righter K., Neal C. R., Shearer C. K., McCallum I. S., Tompkins S., Hawke B. R., Peterson C., Gillis J. J., Bussey B.* (2006) The constitution and structure of the lunar interior // *Rev. Mineral. Geochem.* V. 60. P. 221–364.
- Williams J. G., Boggs D. H., Yoder C. F., Ratcliff J. T., Dickey J. O.* (2001) Lunar rotational dissipation in solid body and molten core // *J. Geophys. Res.* V. 106. P. 27933–27968.

*А. В. Витязев, Г. В. Печерникова*

*Институт динамики геосфер РАН.  
avit@idg.chph.ras.ru, galpech@gmail.com*

Проблемы происхождения Земли и жизни на ней являются фундаментальными проблемами в современной науке. Здесь мы попытаемся на основании данных последних лет наметить новую нить (пока тонкую) поиска решения этой старой проблемы. Мы полагаем, что на основании астрофизических данных по большому космосу, полученных за последние 30–50 лет, и последних результатов по изучению малых тел Солнечной системы (в частности, комет) можно объединить старую идею о панспермии в расширенном смысле и поиски основ жизни на ранней Земле на базе теоретических и лабораторных данных по эволюции Земли.

### Введение

Идеи панспермии (греческое наименование *panspemia* — смесь всяких семян, от *pan* — весь, всякий и *spema* — семя) — гипотезы о появлении жизни на Земле в результате переноса с других планет каких-либо «зародышей жизни» — восходят к временам Анаксгора из Клазомен, V век до нашей эры (его «ничто не рождается из ничего» и идеи о «семенах жизни»). Начиная со времен Берцеллиуса, Гельмгольца и Кельвина обсуждается проблема панспермии — привноса жизни на Землю из космоса. Со времен Опарина (идея о первичном бульоне) и позже, после знаменитых опытов Миллера (аспирант нобелевского лауреата Гарольда Юри), обсуждалась 2-я гипотеза — об автономном происхождении жизни на самой Земле. Прошедшие пятьдесят лет позволяют взглянуть на эти гипотезы с новой точки зрения. В этой статье мы обсуждаем данные астрофизики и последние результаты по ранним стадиям эволюции Солнечной системы и первым этапам, обеспечившим начало жизни на нашей Земле.

### 1. Формирование Солнечной системы в комплексе звездообразования

Одним из важнейших открытий за последние менее 20 лет стало обнаружение множества планетных систем около других звезд в Галактике. К середине июля 2011 г. открыто 544 экзопланеты в 448 планетных системах. Почти каждый день открывается новая экзопланета. Более того, обнаружены и исследуются тысячи газопылевых, вероятно протопланетных, дисков около молодых звезд. Таким образом, спустя два с половиной столетия после знаменитых работ Канта—Лапласа идея о происхождении планет из околосолнечного газопылевого диска обрела экспериментальное подтверждение. Да, у нас нет возможности своими глазами увидеть раннюю Солнечную систему. Но мы можем наблюдать рождение планетных систем в современной Галактике около звезд солнечного класса.

Более полувека назад астрофизики пришли к согласию, что звезды рождаются в гигантских комплексах галактических молекулярных облаков. Частью такого комплекса современного звездообразования, одного из тысяч в нашей Галактике, является знаменитая эмиссионная туманность Ориона (M42) диаметром около 7 пк. Она представляет собой небольшую часть холодного невидимого

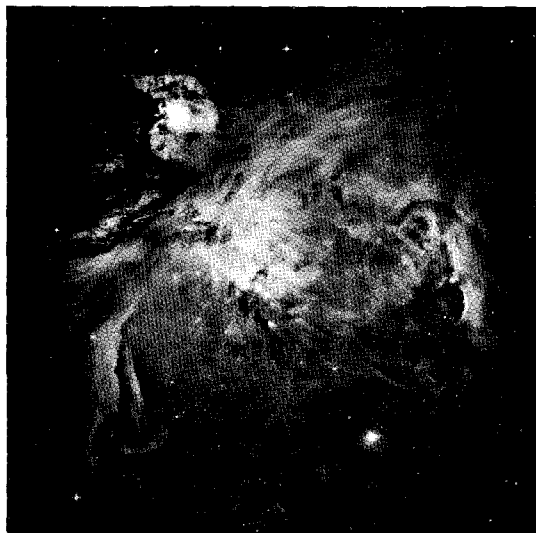


Рис. 1. Туманность Ориона (M42). Снимок сделан космическим телескопом Хаббла 11 января 2006. Фото NASA

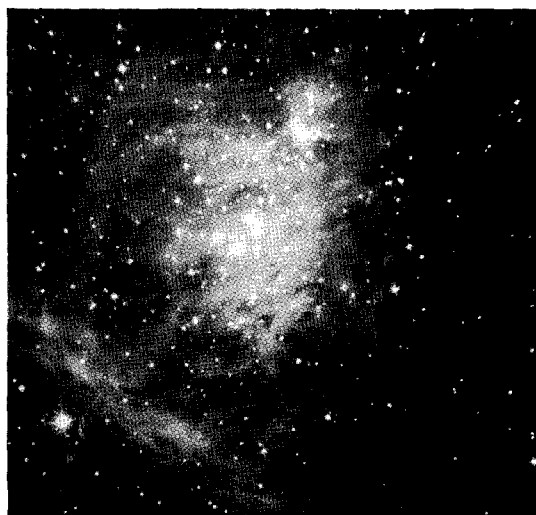


Рис. 2. Звездное скопление Трапеция в Туманности Ориона. В центре — группа молодых очень ярких звезд, создающих подсветку. Инфракрасное изображение получено сложением экспозиций в трех полосах спектра, сделанных 14 марта 2000 г. камерой SOFI на Новом Технологическом Телескопе (NTT) Европейской Южной Обсерватории (ESO) в Ла Силле

димого облака молекулярного водорода, ионизованную несколькими молодыми горячими звездами, погруженными в туманность. В пределах центральной части туманности обнаружено примерно 700 звезд на различных стадиях формирования. Этот комплекс звездообразования ввиду его близости (менее 500 пк) изучается методами всеволновой астрофизики уже десятки лет. Кроме того, он считается весьма типичным для современной

Галактики, где и 5 млрд лет назад тоже шло звездообразование.

В центре туманности Ориона расположено молодое звездное скопление Трапеция, которое содержит группу из четырех ярчайших О-В звезд «младенческого» возраста — от 10 до 300 тыс. лет. Трапеция может быть компонентом ассоциации приблизительно 2 тыс. звезд. Два миллиона лет назад эта группа, возможно, была домом «убежавших» звезд АЕ Возничего, 53 Овна и  $\mu$  Голубя. В настоящее время они движутся от туманности со скоростями, превышающими 100 км/с.

Около О-В звезд наблюдается несколько торобразных образований с явно видимыми газовыми «хвостами», вызванными УФ-излучением и звездным ветром от голубых гигантов и, прежде всего, звезды  $\Theta 1$  Ориона С. Эти образования получили краткое название *proplyds* (протопланетные диски).

После падения метеорита Алленде и исследования его кальций-алюминиевых включений (CAI) научное сообщество пришло к согласию, что аномальный  $^{26}\text{Mg}$  указывает на вымерший  $^{26}\text{Al}$ . Этот короткоживущий (время полураспада около 720 тыс. лет) изотоп рождается при вспышках сверхновых. Значит, максимум за два млн лет до рождения Солнечной системы рядом в комплексе была вспышка сверхновой. Эта сверхновая либо послужила триггером для начала формирования Солнца (и его соседей), либо вприснула некую долю вещества в уже формирующуюся Солнечную систему. Недавно появились данные, что спустя миллион лет после начала формирования Солнечной системы была еще одна вспышка сверхновой, вприснувшей короткоживущий изотоп  $^{60}\text{Fe}$  (время полураспада около 2,6 млн лет). Это веское доказательство в пользу идеи об образовании Солнечной системы в плотной звездной ассоциации с присутствием массивных звезд. Однако последствия такого совместного рождения планетных систем для нашей Солнечной системы, по сути, остаются не исследованными.

Возникает вопрос: если Солнечная система формировалась в подобном комплексе, то где она располагалась — вблизи центра в области горячих голубых гигантов или на периферии в значительном удалении от массивных звезд? В первом случае плотность звездного окружения оказывается на три порядка выше средней галактической. Характерные расстояния между звездами здесь по-



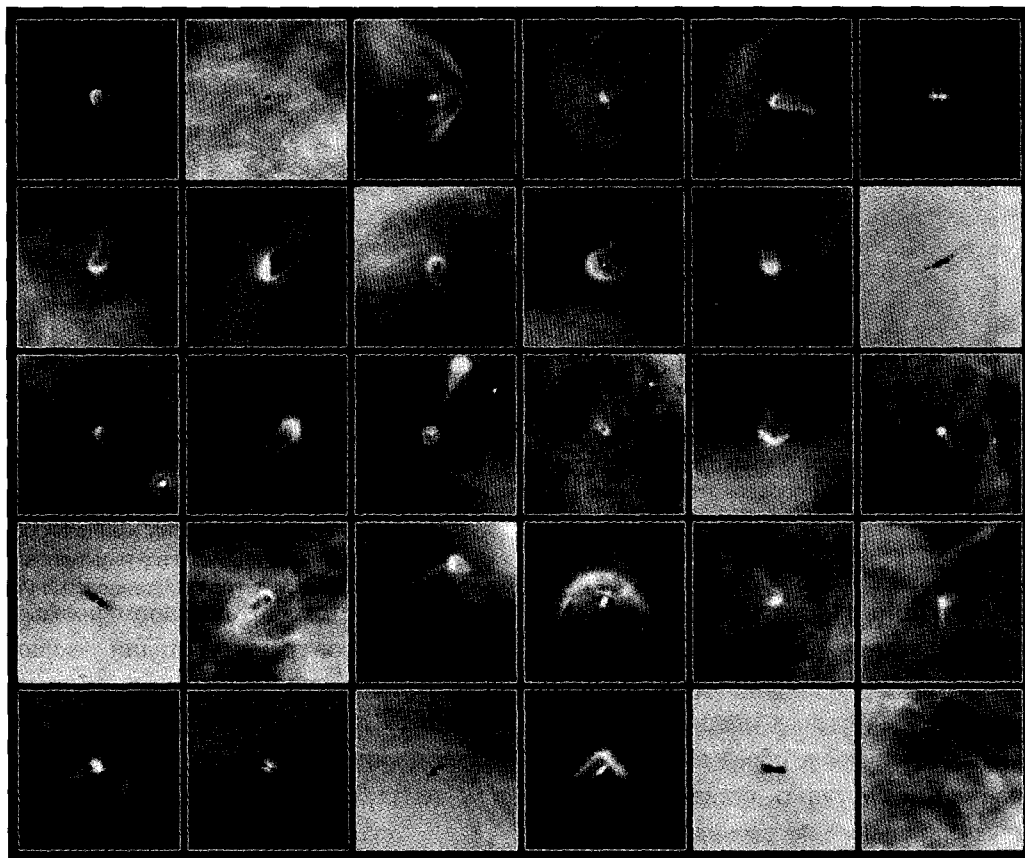


Рис. 3. Протопланетные диски, из которых формируются новые звезды с планетными системами в глубине туманности Ориона. Снимки сделаны с помощью 8,2-телескопа VLT Европейской Южной Обсерватории. Фото: ESA/ESO, L. Ricci

рядка 0,01 пк. Поэтому, кроме эффективного процесса диссипации газа из околосолнечного газопылевого диска из-за интенсивного ультрафиолетового излучения ближайших звезд, должно быть и их динамическое влияние на внешние области диска. Отдельные звездные скопления могут жить несколько сотен миллионов лет. Заманчиво связать «позднюю бомбардировку» (late bombardment) 4,1–3,8 млрд лет назад в Солнечной системе с пребыванием ее в скоплении. Во втором крайнем случае — это диссипация газа, вызванная турбулентным переносом во внешних оболочках диска, инициированным магнито-ротационной неустойчивостью Велихова—Чандрасекара (Адушкин В. В. и др., 2008). В этом случае и динамическое влияние должно быть малым. Второй вариант нам представляется сейчас предпочтительным, т. к. характеристики орбит планет не дают основания говорить о возможных сверхблизких прохождении звезд во время образования планетной системы. Проблема еще и в том, чтобы найти указания на время пребывания и ухода Солнечной системы из

туманности и/или уже из безгазового звездного скопления типа Плеяд или Гиад. Заметим, что характерные времена жизни туманностей, в которых рождаются звезды с (и без) планетными системами, порядка десятков миллионов лет. Голубые гиганты своим звездным ветром рассеивают газопылевую составляющую, и на месте туманности остаются звездные скопления. Звездные скопления распадаются гораздо медленнее, известны NGC 752, V 67, Гиады, Ясли, имеющие возрасты вплоть до многих сотен миллионов лет.

Вопрос второй — какие космохимические следствия тесного звездного окружения могли иметь место для молодой Солнечной системы? Обратимся к характеристикам астрофизической обстановки у наблюдаемых протопланетных дисков в молодых туманностях. Типичные протопланетные диски около молодых звезд солнечного класса, формирующихся в областях звездообразования, испытывают сильнейшее влияние звездного ветра, рентгеновского и УФ-излучения от близких голубых гигантов.

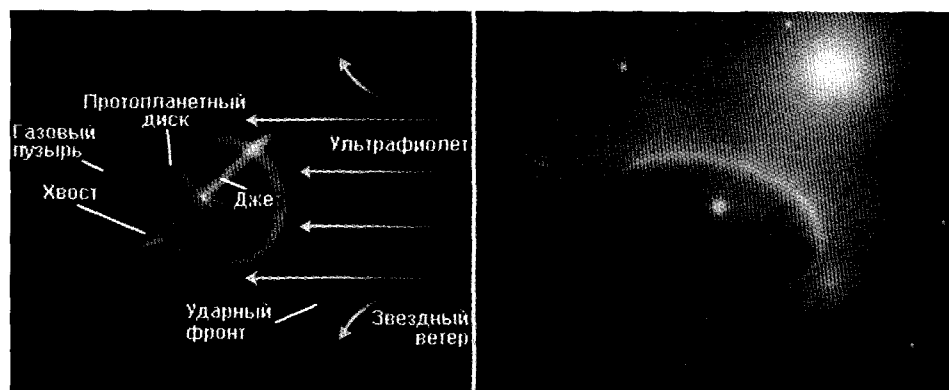


Рис. 4. Схема протопланетного диска (проплайда). Справа — художественное изображение протопланетного диска, обдуваемого звездным ветром близкого голубого гиганта. Слева на схеме показана молодая звезда с протопланетным диском, на который еще продолжается аккреция, вдоль оси вращения вырываются две противоположно направленные струи газа — джеты, справа стрелками показаны потоки мощного звездного ветра и ультрафиолетового излучения от близких голубых гигантов

При мощных потоках звездного ветра от молодых гигантов, встречах с расширяющимися сброшенными оболочками сверхновых в молодую Солнечную систему на разных стадиях в первые десятки миллионов лет после образования Солнца может по-прежнему поступать свежий материал от окружающего звездного населения. По массе в сравнении с массой протопланетного диска это может быть и незначительная доля. Т. е. на химический состав молодой Солнечной системы влияние привноса вещества может быть пренебрежимо малым. Но если инжигируются свежие радионуклиды коротко живущих элементов ( $^{26}\text{Al}$ ,  $^{60}\text{Fe}$ , ...,  $^{182}\text{Hf}$ , ...), по дочерним которым мы хронометрируем ранние стадии эволюции Солнечной системы, это может оказать существенное влияние на определение возрастов различных пород. Попадая на поверхность пылинок и мелких частиц, они могли изменять измеряемые нами количества их дочерних элементов в метеоритных (лунных, марсианских и др.) образцах и тем самым «омолаживать» космо- и геохронометры. Коэффициент «загрязнения» свежим материалом от близких сверхновых определяется тремя параметрами: отношениями площади диска к квадрату расстояния до сверхновой, массы сброшенной оболочки сверхновой к массе диска и оптической толщине газопылевого диска. Крайний случай — срыв диска у молодой звезды. Более вероятно загрязнение его материалом сверхновой до 1–10 % (вероятный случай для Солнечной системы). Указанный эффект особенно важен для внешних областей диска.

Потребуется ли перенормировка космо- и геохронометров ранних стадий эволюции Солнечной системы и Земли? Другие близкие формирующиеся планетные системы так же могли поставлять отдельные ледяные и каменные астероиды в молодую Солнечную систему.

Наконец, вопрос третий — насколько велика была плотность звезд вблизи зарождающейся Солнечной системы. Сегодня внешняя граница облака Оорта простирается на порядка  $1/3$  расстояния до ближайших звезд. Тогда численная плотность звезд могла быть на порядок и более выше современной (сегодня около 0,12 звезды на кубический парсек). То есть внешняя граница облака Оорта из-за близких звезд могла быть на порядки ближе к Солнцу.

Задолго до обнаружения газопылевых дисков в галактических молекулярных облаках начались теоретические исследования процесса формирования досолнечного протопланетного диска. Одной из первых была работа Линден-Белла и Прингла (*Lynden-Bell D., Pringle J. E., 1974*) с теоремой о том, что около сжимаемой силами гравитации звезды остается диск с малой массой, но с большим моментом количества движения. После первых моделей сжатия звезды начались исследования формирования диска с массой порядка 0,1–0,01 от массы звезды. Большим подспорьем явилась классическая работа Шакуры и Сюнаева (*Shakura N., Syunyaev R., 1973*), где был введен известный параметр турбулентности  $\alpha$ . Сейчас такие расчеты идут в контексте статьи, где требуется определить эволюцию тех или иных компонентов

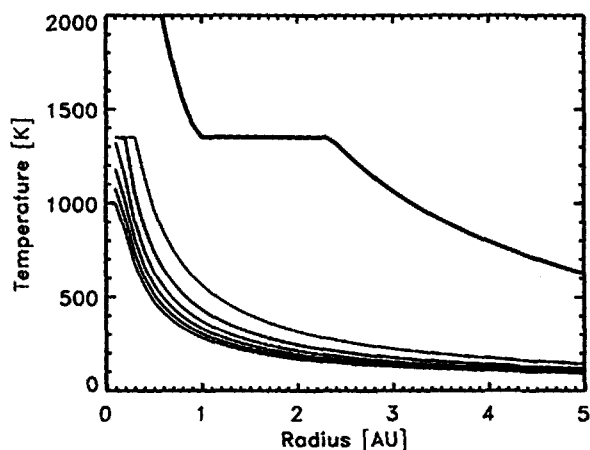


Рис. 5. Тепловая эволюция внутренней области диска с 500 000-летними интервалами, жирной линией показана температура в начале моделирования. Плато в 1350 K появляется из-за испарения пыли, которое понижает непрозрачность (Ciesla F. J., Yang L., 2010)

Трехмерная таблица Менделеева  
современного космического обилия элементов  
Lg N

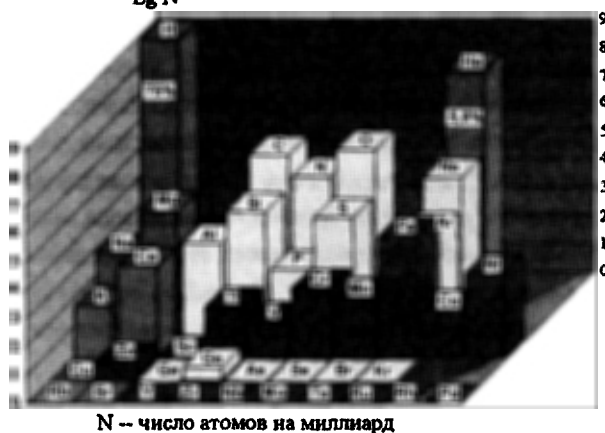


Рис. 6. Современный космический состав

газа и пыли. На рис. 5 приведены результаты расчетов тепловой эволюции диска из недавней работы (Ciesla F. J., Yang L., 2010).

Видно, что после 3–4 а. е. межзвездная пыль в диске остается холодной. И здесь мы должны сделать два существенных замечания, которые будут использованы во второй половине этой статьи.

В прошлом веке многое было сделано астрофизиками для установления элементного космического состава. На диаграмме (рис. 6) показана верхняя часть таблицы Д. И. Менделеева с одновременным указанием среднего содержания наиболее распространенных элементов в космосе (Анисочкин В. М. и др., 2007).

Первое замечание. Уже полвека продолжают поиски многоатомных молекул в молекулярных комплексах. Обнаружены не только фуллерены, но и ряд более сложных  $C_n$ ,  $H_n$ ,  $N_n$ , образующих объекты земной биосферы. Молекулы, включающие CHNOSP и входящие в состав допланетного облака (кроме близких к Солнцу областей), сохранили свой состав.

Второе замечание. Со времен Пастера известно о хиральности аминокислот и сахаров в земной биосфере. О ней писал Вернадский, обращаясь к выдающимся ученым своей поры, с 50-х годов начались исследования хиральности земного биовещества. Фактически, со статьи (Baily et al., 1998) начались поиски хиральности в звездных облаках. В прошлом году завершилась большая работа под руководством Дугласа Уитгета, директора Института астробиологии в Трое (США), по исследованию звездообразования в гигантских молекулярных облаках. В статье Фуку Т. с девятью соавторами (Fukue T. et al., 2010) было сообщено о хиральности, измеренной в районе Трапедии туманности Ориона. Вместе с обнаружением слабой хиральности в углистых метеоритах это дает нам нить (пока тонкую), которая может привести нас к разгадке, каким образом попали строительные блоки будущей жизни на Землю.

## 2. Средний космический состав и состав допланетного газопылевого диска

Многолетние исследования в ИК и радиодиапазонах состава газа и пыли в галактических туманностях и молекулярных облаках, данные о металличности звезд разных поколений, данные по фотосферам Солнца и ряда звезд, данные о составе метеоритного, астероидного и кометного вещества позволяют судить о среднем составе космоса (рис. 6) и Солнца.

Состав первичного газопылевого диска восстанавливается по данным о метеоритах и кометах и содержанию элементов в фотосфере Солнца. Для грубых расчетов динамики газопылевого диска используют три основные компоненты (табл. 1).

Для ближней горячей зоны околосолнечного диска, по-видимому, годятся расчеты, следующие за классическими работами Гроссмана — из газа

Таблица 1

Основные компоненты газопылевого диска

Содержание элементов	Среднее по космосу	Для Солнечной системы (метеориты)
$X$ — массовая доля водорода (H)	0,75	0,706
$Y$ — массовая доля гелия (He)	0,23	0,275
$Z$ — массовая доля всех других элементов («металлов»)	0,02	0,019

и пыли по мере остывания в диске образуются те или иные молекулы, вначале тугоплавкие, затем умеренно тугоплавкие и т. д. На периферии протопланетного диска, возможно, сохранилось непереработанное вещество родительского молекулярного облака, а число многоатомных молекул (от двух до тринадцати атомов), обнаруженных в молекулярных межзвездных облаках, уже превышает полторы сотни. Мы его здесь не приводим, отсылая читателя к электронным ресурсам<sup>1</sup>. (Отметим обычно не подчеркиваемый факт: содержание многоатомных молекул в межзвездной среде падает почти экспоненциально с ростом числа атомов в данной молекуле.)

Ситуация с молекулярным составом газа и пыли в протопланетных дисках около молодых звезд и в околосолнечном газопылевом диске является предметом обширной дискуссии. В рамках этой статьи мы лишь отметим, что переработка вещества в ходе формирования околосолнечного диска могла быть не полной и часть вещества на окраине диска могла иметь состав как газа, так и пыли, близкий к межзвездному, но, может быть, с доставкой САИ из близких зон (по мнению известного астрофизика Шу). Более того, согласно выше сказанному, часть межзвездного вещества могла поступать в молодую Солнечную систему уже в ходе продвинутого формирования планет.

### 3. Эволюция сгущений в допланетном диске

Недавно мы заново обратились к теории роста сгущений в допланетном диске и критически рассмотрели диапазон параметров, обеспечивающих выживаемость крупнейших сгущений. Давно

было отмечено, что единственным механизмом, способным поддерживать сгущения в разреженном состоянии, были их последующие нецентральные столкновения. В системе сгущений нужно одновременно описать изменение числа, масс, размеров (плотности) и вращательных моментов сталкивающихся, объединяющихся и разрушающихся сгущений в рамках самосогласованной задачи. Результаты расчетов для зоны Земли, впервые учитывающих эффект истощения конденсированного вещества (*Pechernikova G. V., Vityazev A. V., 2005; Адушкин В. В. и др., 2008*), приведены в табл. 2.

Расчеты роста массы крупнейших сгущений в зоне Земли проводились в зависимости от параметра  $\gamma$  (показатель степени в степенном распределении сгущений по массам принимается постоянным на всем интервале роста сгущений вплоть до  $m_{\max}$ ) и параметра Сафронова  $\theta$ , показывающего превышение гравитационного сечения столкновений тел над геометрическим ( $1 + 2\theta$ ) (без газа  $\theta = 2$ , при наличии газа в несколько раз больше). В таблице приведены значения входных параметров и соответствующих вычисленных масс сгущений  $m_{\max}$ , при которых их плотность становится  $\approx 1 \text{ г/см}^3$ , а также времена роста сгущений  $t_{\max}$  до достижения ими массы  $m_{\max}$  (время роста сгущений отсчитывается от распада пылевого субдиска на сгущения со средней начальной массой  $m_0$ ). В зоне Юпитера предельные массы сгущений  $m_{\max}$  и, соответственно, времена роста  $t_{\max}$  на один-два порядка больше, в зависимости от параметра  $\gamma$ .

Рассмотрим процесс роста сгущений при столкновениях несколько подробнее. Скорость вращения разреженного пылевого сгущения с массой  $m$  и радиусом  $r$  близка к кеплеровской (*Сафронов В. С., 1969*):

$$\omega^2 = \xi Gm/r^3, \quad (1)$$

<sup>1</sup> Например, [http://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_molecules\\_in\\_interstellar\\_space](http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_molecules_in_interstellar_space)

Таблица 2

Предельные значения масс сгущений  $m_{\max}$  и их времен роста  $t_{\max}$ 

$\gamma$	1,45		1,50		1,55		1,60	
$\theta$	5	10	5	10	5	10	5	10
$m_{\max}$ , г	$3,5 \cdot 10^{20}$		$5 \cdot 10^{21}$		$7 \cdot 10^{23}$		$5,8 \cdot 10^{27}$	
$t_{\max}$ , тыс. лет	15	7,8	43,5	22,7	15	7,8	43,5	22,7

Примечание: при  $\gamma = 1,6$  рост массы вычислен до  $m = 0,97 M_{\oplus}$ , при этом плотность оставалась меньше единицы ( $\delta = 0,266 \text{ г/см}^3$ ).

где  $\xi$  — коэффициент, зависящий от формы сгущений. В соответствии с (1), момент сгущения, связанный с его вращением, равен

$$K = (2/5) \mu (\xi G m r)^{1/2} m, \quad (2)$$

где  $\mu$  — коэффициент неоднородности, или с обобщенным коэффициентом  $\alpha$

$$K = \alpha m v r. \quad (3)$$

В случае объединения двух сгущений равных масс, столкнувшихся центрально, удельный момент сохраняется, а масса удваивается:  $K_1 = \alpha m_1 v r_1 = \alpha 2 m_1 v r_1 / 2 = K_2$ . Радиус такого объединенного сгущения соответственно должен уменьшиться в два раза, а его плотность возрасти в 16 раз.

Оценки показывают, что если в зоне Земли сгущение с начальными массой  $m_0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ г}$  и плотностью  $\delta_0 = 10^{-5} \text{ г/см}^3$  четыре раза подряд столкнется центрально с равным себе по массе сгущением ( $m_0 \rightarrow 2 m_0 \rightarrow 4 m_0 \rightarrow 8 m_0 \rightarrow 16 m_0$ ), то оно превратится в сплошное тело с массой  $m \sim 10^{18} \text{ г}$  и плотностью  $\delta \sim 1 \text{ г/см}^3$ .

$$\tau_s = \frac{\bar{\lambda}}{v} = \frac{1}{\pi r^2 n v} = \frac{m}{\varepsilon_2 \rho_p \pi r^2 v} \approx \frac{m P_K v_p}{4 \varepsilon_2 \sigma_p \pi r^2 v}. \quad (4)$$

Здесь  $\bar{\lambda}$  — длина свободного пробега сгущений,  $v$  — их относительная скорость,  $n$  — численная плотность сгущений соответственно,  $\rho_p$  — плотность в пылевом субдиске,  $P_K$  — кеплеровский орбитальный период,  $\varepsilon_2$  — доля пыли гравитационно неустойчивого слоя, вошедшей в пылевые сгущения.

Используя формулу (4), мы вычислили наименьшие времена превращения отдельных сгущений в твердые тела и их массы для зоны Земли (см. рис. 7, кривая 3), для тех, которым «повезло» столкнуться центрально с равными себе по массе сгущением несколько раз подряд. Можно

видеть, что уже через несколько сотен оборотов вокруг Солнца в диске среди пылевых сгущений появляются твердые планетезимали с массами  $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ г}$ .

Итак, системы твердых тел и сгущений из пыли и обломков существовали и эволюционировали в совместном процессе аккумуляции. Можно сказать, что следы последних мы наблюдаем как околопланетные рои (кольца) и спутники планет. Синтез двух тенденций, долго противостоявших друг другу, впервые позволяет дать объяснение всему комплексу динамических и космохимических данных, в частности, по возрастам аккреции хондритов (Kleine et al., 2009).

#### 4. О роли комет в зарождении жизни и ее эволюции

Выше мы рассмотрели эволюцию ансамблей газопылевых сгущений и первых планетезималей в астродинамическом аспекте. С 90-х гг. начались исследования и тепловой истории недр выживающих в столкновениях тел. В наших расчетах (Витязев А. В., 1996) и в расчетах других авторов были приняты во внимание данные по  $^{26}\text{Al}$ . В настоящее время мы добавили новые данные о впрыскивании  $^{60}\text{Fe}$  в молодую Солнечную систему и новое значение постоянной полураспада (2,62 млн лет вместо 1,5) этого нуклида. Наши расчеты показали, что радионуклиды  $^{26}\text{Al}$  и  $^{60}\text{Fe}$  обеспечили нагрев и дифференциацию недр ранних планетезималей в первые 3–4 млн лет после образования CAI (кальций-алюминивые включения).

В зоне планет земной группы раннее плавление тел с размерами от десятков до сотен километров позволяет объяснить образование группы дифференцированных тел в первые 3–4 млн лет

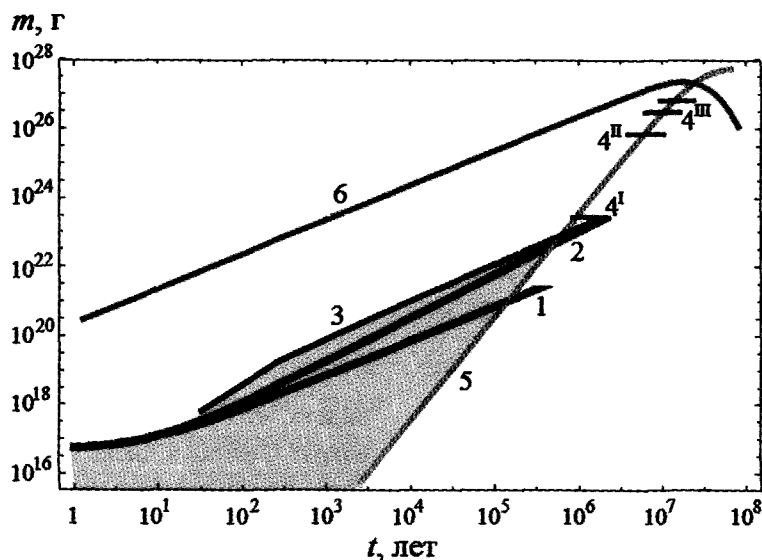


Рис. 7. Рост масс крупнейших сгущений  $m(t)$  в зоне Земли до превращения их в плотные тела с плотностью  $\delta \sim 1 \text{ г/см}^3$  (линии 1 и 2) в зависимости от показателя степени  $\gamma$  в степенном распределении сгущений по массам в зоне питания Земли (линия 1 — при  $\gamma = 1,5$ ; линия 2 —  $\gamma = 1,55$ ). Линия 3 и серый фон ограничивают область коэволюции твердых тел и сгущений. Показаны:  $4^I$ — $4^{II}$  — область формирования тел с массами порядка массы Весты—Луны,  $4^{II}$ — $4^{III}$  — тел с массами порядка массы Меркурия—Марса. Линией 5 показан рост Земли в процессе твердотельной аккумуляции, линия 6 показывает массу вещества в зоне питания растущей Земли

существования Солнечной системы и данные по ранней дифференциации недр планет.

В зоне планет-гигантов задолго до образования самих планет в планетезиমাлях с размерами от десятков до сотен километров, образовавшихся из газопылевых сгущений, происходило плавление льдов, дифференциация на оболочки и ядра из опустившейся пыли и ее агрегатов с органикой. Для астробиологов этот результат указывает на необходимость поиска следов анаэробных форм жизни в ледяных телах Солнечной системы или их осколках — кометных ядрах.

Для геофизиков наши результаты по нагреву тел лунных размеров короткоживущими радионуклидами снимают старую проблему раннего нагрева центральных областей растущих планет.

Роль комет важна не только в процессе формирования Земли, но и на протяжении всей ее эволюции. В недавнем обзоре (Coryn A. L. Bailer-Jones, 2009) было отмечено, что ни одна гипотеза пока не подходит для объяснения массовых вымираний биоты и великих оледенений на Земле с периодами больше 25–500 млн лет. Начиная с 1960 г., ряд известных геологов (Брайан Харлэнд, Джозеф Киршвинк — автор термина “Snowball Earth”, Пол Хоффман и др.) разрабатывали теорию великих оледенений. Но сами причины, вы-

зывавшие падение средних температур минимум на  $15^\circ\text{C}$ , были не понятны.

Многие авторы связывают некоторые глобально повторяющиеся события с движением Солнечной системы в Галактике. В процессе этого движения Солнечная система неоднократно встречалась с гигантскими молекулярными облаками, периодически пересекала галактическую плоскость, проходила через систему ветвей спиральной структуры, т. е. проходила через области повышенной плотности вещества в Галактике. В такие периоды увеличивалась и частота близких проходов звезд, которые вызывали возмущения кометных орбит внешней и внутренней частей кометного облака Оорта, что, в свою очередь, могло приводить к кометным ливням. Сотни комет перебрасывались на высокоэксцентричные орбиты и проникали в центральные области Солнечной системы, некоторые из них сталкивались с Землей. Но столкновение кометы с Землей не могло привести к глобальной катастрофе, это событие локального масштаба.

А. В. Витязев (Витязев А. В., 2011) предложил новый механизм воздействия Галактики на события на Земле. В периоды кометных ливней поток комет, двигаясь в сторону Солнца, пересекает пояс астероидов. Сечение столкновения комет с много-

численными астероидами на порядки превышает их сечение столкновения с Землей. Расчеты показали, что при средней скорости комет в поясе астероидов  $\sim 40$  км/с столкновение кометы с астероидом даже много меньшим по размеру, но большей плотности, приводит к полному разрушению кометы и вбросу пыли в межпланетное пространство. Эта пыль медленно дрейфует в сторону Солнца, пополняя зодиакальное облако пыли. Оценки показали, что в периоды кометных ливней пыли может образоваться достаточно для того, чтобы уменьшение инсоляции Земли привело к наступлению очередного ледникового периода.

## Заключение

В истории исследований возникновения жизни на Земле было две основные гипотезы — гипотеза панспермии и автономного происхождения земной биосферы. После С. Аррениуса (начало последовательного исследования панспермии), гипотез Т. Чемберлина и Р. Чемберлина (предложивших кометы) и Ф. Хойла и Ч. Виккрасинга, предложивших спорные послания космоса, появились новые тенденции в Cosmic Ancestry (космической родословной). Одновременно среди последователей автономного (и не только) происхождения жизни шли исследования общего направления — где, когда, как могла возникнуть жизнь из космического разнообразия элементов. Пришла пора собирать камни.

По всей видимости, Солнце и окружавший его газопылевой диск сформировались в гигантском молекулярном облаке рядом с молодыми гигантами, голубыми О-В-звездами, ультрафиолетовое излучение которых обеспечило слабую хиральность (до 15 % ЕЕs) в органике межзвездной пыли. Далее часть межзвездной пыли за орбитами более 3–4 а. е. оставалась холодной и затем вошла в первые планетезимали. Органика после плавления недр первых планетезималей в результате нагрева короткоживущими  $^{26}\text{Al}$  и  $^{60}\text{Fe}$  в виде керогенов опустилась в ядро. Это произошло в первые 3–4 млн лет, задолго до того как Солнце вышло на главную последовательность. По-видимому, следует искать в кометах анаэробную жизнь.

## Литература

- Адушкин В. В., Витязев А. В., Печерникова Г. В. (2008) В развитие теории происхождения и ранней эволюции Земли // Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Под ред. Э. М. Галимова. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS. С. 275–296.
- Анисочкин В. М., Печерникова Г. В., Витязев А. В. (2007) Эволюция химического состава Вселенной (4D таблица Менделеева) // Сборник научных трудов ИДГ РАН / отв. Редактор С. Б. Турунтаев / М.: ГЕОС. С. 317–320.
- Витязев А. В. (2011) Великие ледниковые периоды вызваны кометными ливнями? // ДАН, (в печати)
- Витязев А. В., Печерникова Г. В., Сафронов В. С. (1990) Планеты земной группы. М.: Наука. 294 с.
- Сафронов В. С. (1969) Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука. 244 с.
- Bailey J., Chrysostomou A., Hough J. H., Gledhill T. M., McCall A., Clark S., Menard F., Tamura M. (1998) Circular polarization in star-formation regions: implications for biomolecular homochirality // Science. 281. P. 672–674.
- Ciesla F. J., Yang L. (2010) The dynamics and ages of refractory objects in the Solar nebula // 41 LPSC. Abstract #1081.
- Coryn A. L., Bailer-Jones. (2009) The evidence for and against astronomical impacts on climate change and mass extinctions: A review // International Journal of Astrobiology. V. 8. P. 213–239.
- Fukue T., Tamura M., Kandori R., Kusakabe N., Hough J. H., Bailey J., Whittet D. C. B., Lucas P. W., Nakajima Y. And Hashimoto J. (2010) Extended High Circular Polarization in the Orion Massive Star Forming Region: Implications for the Origin of Homochirality in the Solar System // Orig. Life Evol. Biosph. June; 40(3). P. 335–346.
- Kleine T., Touboul M., Bourdon B., Nimmo F., Mezger K., Palme H., Jacobsen S. B., Yin Qing-Zhu, Halliday A. N. (2009) Hf–W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets // Geochim. and Cosmochim. Acta. V. 73. № 17. P. 5150–5188.
- Lynden-Bell D., Pringle J. E. (1974) The evolution of viscous disks and the origin of nebular variables // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. V. 168. P. 603–637.
- Pechernikova G. V., Vityazev A. V. (2005) Growth of condensations in the preplanetary disk and the planets formation // Abstracts of Vernadsky—Broun MicroSymp. 42, Moscow, CD.
- Shakura N., Syunyaev R. (1973) Black holes in binary systems: Observational appearance // Astron. Astrophys. V. 24. P. 337–353.
- Vityazev A. V. (1996) Formation of cometary subnuclei // Planet. Space Sci. V. 44. № 9. P. 967–971.

## ГЛАВА II

---

### **РЕКОНСТРУКЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА РАННЕЙ ЗЕМЛЕ**

---



<i>А. А. Кадик</i>	
Формирование N–C–H–O летучих соединений ранней Земли при плавлении мантии и сегрегации металлической фазы.....	111
<i>Э. М. Галимов, Ю. В. Наточин, Б. Н. Рыженко, Е. В. Черкасова</i>	
Термодинамическое моделирование химического состава первичной водной фазы Земли.....	125
<i>Е. В. Бибикова, А. А. Федотова, С. Клаэссон, М. О. Аносова, Л. В. Шумлянский</i>	
Время зарождения континентальной коры в ранней истории Земли: изотопное и геохимическое (U–Th–Pb, Lu–Hf, REE) изучение терригенных цирконов архейских метаосадочных пород Сарматии.....	147
<i>А. А. Новоселов, С. А. Силантьев</i>	
Баланс вещества в системе «атмосфера—гидросфера—кора» ранней Земли .....	167
<i>Е. Б. Лебедев, Э. М. Галимов</i>	
Физико-химические условия экспериментального моделирования формирования металлического ядра Луны в условиях частичного плавления.....	183

---

## ФОРМИРОВАНИЕ N–C–H–O ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ РАННЕЙ ЗЕМЛИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ МАНТИИ И СЕГРЕГАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

---

А. А. Кадик

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.  
kadik@geokhi.ru

В теориях образования Земли формирование состава газов, извлеченных первичными планетарными магмами, связывают с процессами крупномасштабного плавления ранней мантии, которое происходило в присутствии металлической фазы Fe. Расплавленная металлическая фаза Fe и расплавленное силикатное вещество были подвержены гравитационной миграции, что оказало влияние на фракционирование сидерофильных элементов. Одновременно в зонах крупномасштабного плавления ранней Земли должно было происходить и формирование летучих соединений, состав которых определялся их взаимодействием с силикатными и металлическими расплавами. Этот процесс во многом остается неясным.

В серии экспериментов в системе силикатный расплав ( $\text{FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) + жидкая металлическая фаза Fe + C(графит) + летучие компоненты (N–C–H) при 1,5 ГПа, 1400 °C и значениях летучести кислорода ( $f\text{O}_2$ ) от 1,9 до 3,7 логарифмических единиц ниже значений  $f\text{O}_2$  буферного равновесия IW изучены особенности совместного растворения азота, углерода и водорода в железосодержащих силикатных расплавах. Для выяснения механизмов растворения N, C и H использованы методы КР спектроскопии стекол — продуктов заделки восстановленных расплавов. Установлено, что плавление в  $T$ - $P$ - $f\text{O}_2$  области устойчивости металлической фазы приводит к формированию в силикатных расплавах комплексов со связями N–H ( $\text{NH}_3$ ), C–H ( $\text{CH}_4$ ), H–O ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ), а также молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ .

Экспериментальные исследования обнаруживают существенное влияние давления и  $f\text{O}_2$  на коэффициент распределения азота между силикатным расплавом и равновесной металлической фазой ( $D_N = N_{\text{металл}}/N_{\text{силикат}}$ ). При 1,5 ГПа, 1400 °C и  $\Delta\log f\text{O}_2(\text{IW})$ , равных –2,4 и –3,7, значения  $D_N$  составляют 2,9 и 0,5 соответственно.

### Введение

Восстановленный характер атмосферы ранней мантии рассматривается как одно из условий формирования предбиогенных молекул, что привело к возникновению жизни на Земле (Galimov, 2004). Однако условия формирования ранней восстановленной атмосферы Земли при сегрегации металлической фазы железа и ее превращение в нейтральную атмосферу,  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ , во многом остается предметом дискуссии (Abe et al., 2000, Galimov, 2005; Hashimoto et al., 2007). Одним из источников N–C–H–O молекул ранней атмосферы, как предполагается, являются процессы газового

обмена между мантией и поверхностью планеты. Среди них извлечение летучих соединений из гипотетического магматического океана или из твердой Земли при частичном плавлении и дегазации магматических дериватов мантии играет центральную роль.

Современные физические модели образования Земли предполагают, что в процессе аккреции Земля прошла через множество коллизий. Энергии, освобождающейся при таких гигантских импактных событиях, достаточно для плавления больших объемов силикатной мантии с образованием внешнего расплавленного слоя (магматического океана) (Stevenson, 1981; Sasaki and Nakazawa, 1986; Melosh, 1990). Предполагается, что магматический океан связан с формированием ядра планеты путем гравитационной миграции металлической фазы железа в расплавленном силикатном веществе мантии (Li and Agee, 1996;

---

Автор благодарен Н. А. Куровской и Ю. А. Игнатьеву за участие в экспериментальных исследованиях, В. В. Колташеву и В. Г. Плотноченко за спектральные исследования образцов. Исследования проведены при поддержке программ Президиума РАН № 28 и РФФИ № 11–05–00926.

*Righter and Drake, 2000; Wood et al., 2006; Frost et al. 2008*). Одновременно с сегрегацией ядра в зонах крупномасштабного плавления ранней Земли должно было происходить и формирование летучих соединений, состав которых определялся взаимодействием С, N, H, O с силикатными и металлическими расплавами. Эти геохимические реакции в значительной степени мало изучены и неясны. В рамках этих концепций газовый режим ранней Земли должен быть связан с особенностями растворения летучих компонентов в магматических расплавах и расплавленной фазе Fe при низких значениях  $fO_2$ . Силикатные жидкости, которые формируются в  $T$ - $P$ - $fO_2$  области стабильности металлической фазы Fe при значениях  $fO_2$  на 4–5 порядков ниже таковых для магм современной мантии, обладают свойствами, которые в значительной степени неизвестны. Экспериментальное изучение физико-химической природы восстановленных магматических расплавов и окислительно-восстановительных реакций, которые протекают в них с участием  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и N–C–H–O компонентов, и являются предметом настоящих исследований.

Формы нахождения С, N, H и O молекул и комплексов, растворенных в силикатной и металлической фазах, могут быть смоделированы с использованием значений  $fO_2$ , которые преобладали во время образования и эволюции магматического океана. Режим  $fO_2$  и  $fH_2$  особенно важен для C–O–H и N–O–H летучих компонентов, поскольку углерод и азот могут существовать в нескольких окислительно-восстановительных состояниях при высоких давлениях и температурах при существовавшем в мантии режиме  $fO_2$  (*Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004; Kadik et al., 2004; Roskosz et al., 2006; Kadik and Litvin, 2007*). К настоящему времени имеется весьма ограниченное количество экспериментальных работ по растворимости C–N–H–O летучих компонентов в восстановленных расплавах при высоких температурах и давлениях. Среди них экспериментальные исследования участников проекта (*Kadik et al., 2004; Кадик и др. 2006; Kadik and Litvin, 2007*), которые вскрыли ряд особенностей окислительно-восстановительных реакций в силикатных жидкостях с участием углерода, азота и водорода. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, которые были получены

исследователями в экспериментальных геохимических центрах США и Франции (*Libourel et al., 2003; Roskosz et al., 2006; Mysen et al., 2008; 2009*).

Экспериментальные исследования при  $fO_2$  в области стабильности Fe–Si металлической фазы (*Kadik et al., 2004; Кадик и др., 2006; Mysen et al., 2009*) позволяют предполагать, что в первичных расплавах восстановленной мантии наряду с окисленными формами H (в виде  $OH^-$ ,  $H_2O$ ), характерными для магм современной мантии, следует ожидать образование соединений со связью типа C–H ( $CH_4$  и другие молекулы). Соотношения между этими формами находятся в существенной зависимости от  $fO_2$ . Таким образом, режим  $fO_2$  имеет принципиальное значение при оценках содержаний  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  в газах, которые поступали из восстановленного планетарного вещества на поверхность Земли при ранней вулканической активности, а следовательно, при оценках влияния  $fO_2$  на состав формирующейся ранней атмосферы.

Подобное значительное влияние  $fO_2$  следует ожидать и на другой важнейший летучий компонент мантии — азот. Среди летучих компонентов азот является элементом, формирующим атмосферу Земли, и одним из ключевых элементов биологической эволюции. Знание его поведения является, таким образом, исключительно важным для понимания количественных процессов, которые могут контролировать обмен азотом между мантией и атмосферой в геологическом времени. Небольшое число экспериментальных данных по растворимости азота в магматических расплавах (*Miyazaki et al., 2004; Libourel et al., 2003; Roskosz et al., 2006; Mysen et al., 2009*) и в металлургических шлаках (*Mulfinger, 1966; Schrimpf and Frischat, 1983*) позволяют предполагать двоякий характер его поведения при взаимодействии с силикатными жидкостями, который определяется режимом  $fO_2$ . Выявлено, что при умеренных значениях  $fO_2$  современной мантии растворимость азота в расплавах весьма невелика ввиду молекулярного характера вхождения  $N_2$  в структуру силикатной жидкости, тогда как при низких значениях  $fO_2$ , соответствующих равновесию силикатов с металлической фазой железа, азот обнаруживает высокую растворимость. Это различие связано со сменой механизма растворения азота, который при низких

Таблица 1

Химический состав исходных смесей (мас. %)

Опыт	Исходная смесь	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	FeO	Si	N	Сумма
3S*	97 % (Ab(80)+FeO(20)) + 3 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	53,34	15,08	9,17	19,40	1,80	1,20	100,00
6S	97 % (Ab(80)+FeO(20)) + 3 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	53,34	15,08	9,17	19,40	1,80	1,20	100,00
7S	95 % (Ab(80)+FeO(20)) + 5 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	52,24	14,77	8,98	19,00	3,00	2,00	100,00
8S	93 % (Ab(80)+FeO(20)) + 7 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	51,14	14,46	8,79	18,60	4,20	2,80	100,00

\* Опыт проведен без графитового диска в Pt ампуле.

Примечание. Ab — альбит NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

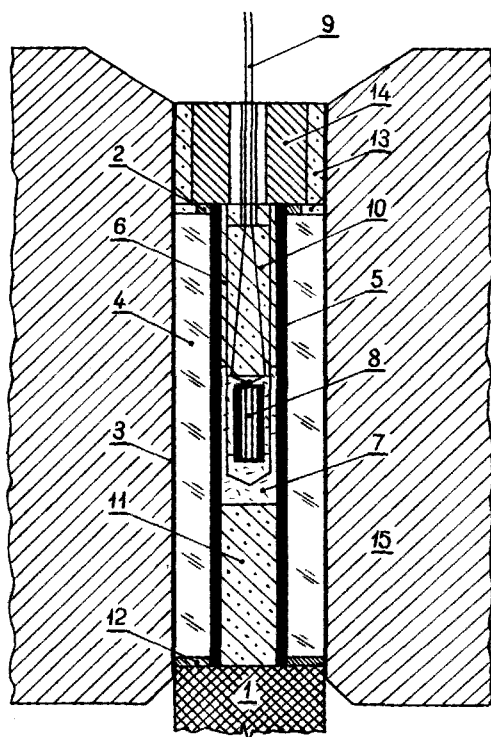
значениях  $fO_2$  вступает в химическое взаимодействие с кремнекислородными ионами расплавов с формированием нитридных и других ионов. Зависимость растворимости азота от  $fO_2$  во многом остается малоизученной. Между тем, выяснение условий, которые приводят к смене механизмов растворения азота в продуктах плавления мантии, может оказаться ключевым моментом для понимания его геохимической истории на ранних этапах формирования Земли, определяемой растворением его летучих соединений в магматическом океане во время сегрегации металлической фазы и сменой окислительно-восстановительного состояния планетарного вещества при многостадийной эволюции ядра Земли (Galimov, 2005). Многие особенности растворения азота в восстановленных расплавах остаются неясными. К ним относится влияние  $fO_2$  на образование N–Si, N–H, N–O связей и комплексов азота, которые могли бы определить формирование ранних магматических расплавов и продуктов их дегазации с высокой концентрацией летучих соединений азота.

Природа химического растворения азота в силикатных расплавах в присутствии углерода остается во многих аспектах малоизученной. Между тем изучение металлургических систем предоставляет доказательства значительного влияния H и C на растворимость азота в шлаках (Mulfinger, 1966; France et al., 1984; Martinez and Sano, 1990), что связано с образованием C–N комплексов в силикатных расплавах.

Целью данного исследования являлось определение особенностей совместного растворения водорода, азота и углерода в модельном силикатном расплаве (FeO–Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при значениях  $fO_2$ , которые характерны для  $T$ – $P$ – $fO_2$  условий стабильности металлической фазы.

## 1. Экспериментальные и аналитические методы исследования

В качестве исходного материала в экспериментах была использована тонкодисперсная смесь синтезированного альбитового стекла NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (80 мас. %) и окиси железа FeO (20 мас. %), к которой был добавлен порошкообразный нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, как источник азота в системе, в количествах 3, 5 и 7 мас. %. Стекло альбитового состава было приготовлено из реагентов SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, предварительно прокаленных для их дегидратации при соответствующих температурах: SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — при 1100 °C, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> примерно при 200 °C. Смесь окислов, взятых в стехиометрической пропорции, отвечающей составу альбита, тонко измельчалась в агатовой ступке со спиртом в течение 3 часов. Затем смесь нагревалась до 900 °C для декарбонатизации со скоростью ~10 °C/мин. в алундовом тигле в атмосфере аргона при 1 атм и спекалась при 900 °C и 1 атм в течение 3–4 часов. После закалки декарбонатизированная смесь растиралась и вновь плавилась при 1400 °C, 1 атм в токе аргона в графитовом тигле в течение 3–4 часов. Закалка образцов проводилась со скоростью ~100–200 °C/сек. Для проверки на гомогенность анализировались, по крайней мере, три различных фрагмента стекла. Синтезированное альбитовое стекло измельчалось до размера 20 микрон. К нему добавлялись порошкообразные FeO и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в соответствующих пропорциях, высушенные при 200 и 105 °C соответственно в течение 24 часов. Смесь альбитовое стекло + FeO + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> перетирались в агатовой ступке со спиртом в течение 3 часов, высушивалась при 105 °C в течение 6 часов и хранилась в экс-



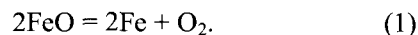
**Рис. 1.** Схема ячейки аппарата высокого давления типа цилиндр — поршень: 1 — поршень; 2 — верхнее медное контактное кольцо; 3 — свинцовая фольга; 4 — флюоритовая втулка; 5 — графитовый нагреватель; 6 — верхний пиррофиллитовый вкладыш; 7 — вкладыш из нитрида бора; 8 — ампула с образцом; 9 — термopapa; 10 — малый пиррофиллитовый вкладыш; 11 — нижний пиррофиллитовый вкладыш; 12 — нижнее медное контактное кольцо; 13 — изолирующие пиррофиллитовые кольца; 14 — токоввод; 15 — камера высокого давления

каторе до момента использования в экспериментах. Химический состав исходных смесей представлен в табл. 1.

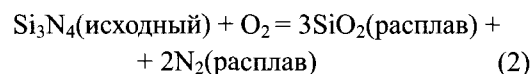
Эксперименты выполнены на установке типа цилиндр — поршень (Слуцкий, 1962) при 1,5 ГПа и 1400 °С в запаянных платиновых ампулах. Схема ячейки аппарата высокого давления представлена на рис. 1. Детальное описание методики эксперимента приведено в работе (Кадик и др., 2010). В качестве среды, передающей давление, использовался природный флюорит с небольшим коэффициентом внутреннего трения. Температура контролировалась Pt-Pt<sub>10</sub>Rh термopарой с точностью ±10 °С, 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. Снизу образца помещался графитовый диск толщиной 0,2 мм. Для исключения взаимодействия между железосодер-

жащим расплавом и стенками Pt ампулы образец изолировался вольфрамовой фольгой толщиной 0,05 мм (Литвин, 1981). Платиновые ампулы помещались в среду из порошкообразного нитрида бора. Длительность опытов составляла 2 часа. Закалка продуктов опытов проводилась путем отключения электропитания нагревателя с подачей давления в процессе охлаждения. Во избежание разрыва ампулы при декомпрессии охлаждение образцов проводилось при постоянном давлении. Начальная скорость закалки составляла ~200 °С/сек.

Метод буферирования летучести водорода ( $f\text{H}_2$ ) и, соответственно кислорода ( $f\text{O}_2$ ), использованный в экспериментах, подробно описан в (Kadik et al., 2004; Кадик и др., 2006; Кадик и др., 2010). Он основан на диффузии  $\text{H}_2$  через стенки Pt ампулы с достижением равенства химического потенциала  $\text{H}_2$  внутри ампулы и вне ее в твердом ансамбле нагревательного устройства установки. Величины  $f\text{H}_2$  в твердом ансамбле установки определяются реакциями следов  $\text{H}_2\text{O}$  с металлическими элементами ансамбля нагревательного устройства при значениях  $f\text{O}_2$ , близких к значениям  $f\text{O}_2$  буферного равновесия железо — вюстит Fe-FeO (IW) (Литвин, 1981; Kadik et al., 2004). Соответственно, при заданных  $T$ ,  $P$  и  $f\text{O}_2$  отношение  $f\text{H}_2\text{O}/f\text{H}_2$  в О-Н системе вне ампулы приобретает фиксированное значение. Внутри Pt ампулы значения  $f\text{O}_2$  контролируются равновесием между графитовым диском,  $\text{H}_2$ , буферируемым извне, и компонентами железосодержащего силикатного расплава. Последний восстанавливается с высвобождением  $\text{O}_2$  и образованием металлической фазы железа согласно уравнению реакции:



Нитрид азота  $\text{Si}_3\text{N}_4$  неустойчив в условиях эксперимента и полностью расходуется согласно уравнению реакции:



с последующим участием азота в реакциях с компонентами силикатного расплава, углеродом и водородом. Равновесия (1) и (2) определяют значения  $f\text{O}_2$  в системе во время экспериментов. В результате взаимодействия нитрида кремния с силикатным расплавом и  $\text{O}_2$ , образующимся согласно уравнению реакции восстановления (1), значения  $f\text{O}_2$  внутри платиновой ампулы оказываются зна-

чительно ниже значений  $fO_2$  буферного равновесия IW. При этом уменьшение значений  $fO_2$  прямо пропорционально количеству  $Si_3N_4$  в исходной смеси.

Экспериментальные значения  $fO_2^{\text{эксп}}$  были представлены относительно  $fO_2$  буферного равновесия IW как

$$\Delta \log fO_2(IW) = \log fO_2(IW) - \log fO_2^{\text{эксп}}, \quad (3)$$

где  $fO_2(IW)$  и  $fO_2^{\text{эксп}}$  представляют собой летучесть кислорода буферного равновесия IW и летучесть кислорода в экспериментах соответственно. Значения  $fO_2^{\text{эксп}}$  рассчитывались на основании эмпирической зависимости (Арискин и др., 1992)

$$\log fO_2^{\text{эксп}} = 2 \log (X_{FeO}/a_{Fe}) - h/T(K) - \sum dX_i, \quad (4)$$

которая основывается на экспериментальных данных по равновесию между жидкой фазой железа и силикатным расплавом как в природных, так и модельных магматических системах. В уравнении (4)  $h$  и  $d$  — параметры регрессии,  $X_i$  — компоненты силикатных расплавов в виде окислов (мол. %),  $a_{Fe} = x_{Fe} \cdot \gamma_{Fe}$  — активность Fe в металлическом сплаве,  $x_{Fe}$  — мольная доля Fe,  $\gamma_{Fe}$  — коэффициент активности Fe. При расчетах значения  $\gamma_{Fe}$  были приняты равными 1. Основанием для этого допущения является близость  $\gamma_{Fe}$  к единице в сплавах железа при высоких мольных долях Fe, которые в случае наших экспериментов составляют 0,90–0,98. Значения  $fO_2(IW)$  определены на основании экспериментальных данных (O'Neil, Pownceby, 1993).

Химический анализ продуктов экспериментов осуществлен с помощью электронного микроскопа CAMEBAX SX-100 фирмы CAMECA с 4 вертикальными спектрометрами в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН. Одновременно измерялся весь набор элементов, поэтому ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, ток зонда — 30 нА, расфокус электронного пучка составлял 5 мкм. В качестве кристалл-анализатора для измерения азота использовался псевдокристалл PC2 с межплоскостным расстоянием  $2d = 97,46 \text{ \AA}$ . С целью улучшения статистических характеристик анализа было увеличено время набора аналитической информации для азота до 30 с на пике. В качестве стандартного образца для измерения азота использовалась керамика BN. Предел обнаружения содержания азота составлял 0,3 мас. %.

Определение отношения  $^1H/^30Si^+$  в стеклах проведено с использованием ионного микроскопа Cameca IVS 3f (Ярославский филиал ФТИАН). Аншлифы образцов прошли ультразвуковую очистку и были покрыты золотом. Интенсивность пиков  $^1H^+$  и  $^{30}Si^+$  была измерена под бомбардировкой пучка  $O_2^-$  интенсивностью 10–15 нА и размером 10 мкм при разрешении масс 1200 и энергии фильтрации  $100 \pm 20$  эВ. Для определения соотношения  $^1H/^30Si^+$  использована калибровочная кривая (Sobolev, Chaussidon, 1996), которая характеризуется отсутствием влияния матрицы на результаты измерений в области содержаний  $SiO_2$  между 49 и 71 мас. %.

Исследование N–H–C содержащих стекол методом спектроскопии КР проведено в Научном центре волоконной оптики РАН. Измерение КР спектров проводилось в конфигурации рассеяния под углом  $180^\circ$  на тройном спектрометре T-64000 (Jobin Yvon), оснащенный CCD приемником, охлаждаемым жидким азотом. Возбуждающее излучение от  $Ar^+$ -лазера (Spectra Physics) с длиной волны  $5145 \text{ \AA}$  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  $1 \text{ см}^{-1}$ .

## 2. Результаты экспериментальных исследований

Эксперименты выполнены при 1,5 ГПа,  $1400^\circ\text{C}$  и  $\Delta \log fO_2(IW)$ , равных  $-1,9$  (опыт 3S),  $-2,1$  (опыт 6S),  $-2,4$  (опыт 7S) и  $-3,7$  (опыт 8S). Продукты экспериментов представляют собой прозрачное стекло с включениями глобулей металлической фазы железа размером  $< 50 \text{ мкм}$  (рис. 2). Цвет стекла зависит от условий экспериментов и меняется от золотисто-желтого (опыт 3S) до зеленоватого (опыты 7S и 8S). Сферическая форма металлической фазы Fe позволяет заключить, что она была жидкой во время экспериментов. Микроскопические исследования не обнаруживают в стеклах газовых включений, что свидетельствует о том, что расплав не был насыщен в отношении летучих соединений азота, водорода и углерода.

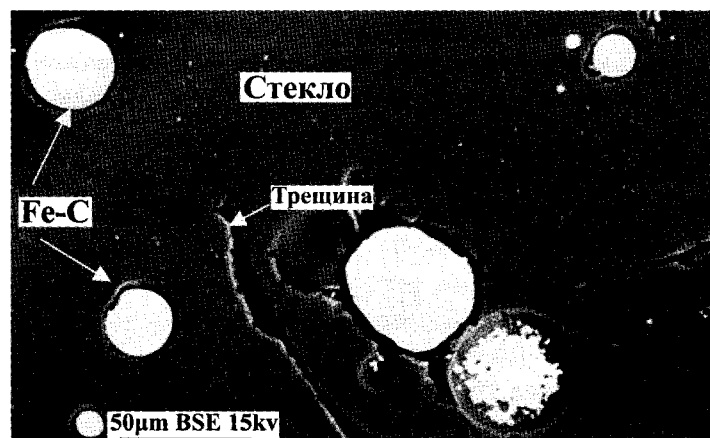


Рис. 2. Растровое изображение в обратно рассеянных (отраженных) электронах продуктов закалки опыта 8S ( $P=1,5$  ГПа,  $T=1400$  °C,  $\Delta \log f_{O_2}(IW)=-3,7$ ): стекло с каплями металлического железа

Таблица 2

Химический состав стекол и металлической фазы после экспериментов При 1,5 ГПа и 1400 °C (мас. %)

Стекло								
Опыт	$\Delta \log f_{O_2}(IW)$	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	FeO	N	C	Сумма
3S	-1,9	63,48(21)	15,26(12)	8,39(10)	10,73(10)	0,47(13)	0,64(21)	98,97
6S	-2,1	67,82(26)	12,8(10)	7,36(15)	9,78(14)	0,62(19)	0,65(19)	99,03
7S	-2,4	70,03(41)	13,74(17)	8,11(24)	6,93(39)	0,60(19)	0,40(20)	99,81
8S	-3,7	74,71(20)	13,42(20)	7,55(13)	1,58(8)	1,47(24)	0,84(15)	99,57
Глобули металлической фазы								
Опыт	$\Delta \log f_{O_2}(IW)$	Fe	Si	Al	N	C	W	Сумма
7S	-2,4	96,92(19)	0,04(1)	0,02(1)	1,75(17)	0,84(16)	0,16(13)	99,68
8S	-3,7	97,90(75)	0,05(1)	0,02(1)	0,71(21)	0,45(18)	0,12(9)	99,59

Примечание. Представлены средние содержания окислов и элементов в стеклах из 10 определений и металлической фазы из 5 определений для каждого опыта; в скобках указаны стандартные отклонения; состав металлической фазы для опытов 3S и 6S не определен из-за небольших размеров глобулей (<10 мкм).

Характерной особенностью химического состава стекол является уменьшение концентрации FeO от ~19 мас. %, что соответствует содержанию FeO в исходной смеси (табл. 1), до 1,6 мас. % при наиболее низких значениях  $\Delta \log f_{O_2}(IW)$  (табл. 2). Это свидетельствует о восстановлении FeO в расплаве с образованием жидкой фазы Fe в соответствии с уравнением реакции (1).

Согласно реакциям (1) и (2) содержание SiO<sub>2</sub> в расплаве должно определяться двумя процессами, а именно формированием жидкой фазы железа с удалением FeO из расплава и окислением Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> исходной смеси с добавлением к расплаву некоторого количества SiO<sub>2</sub>, что и демонстрируется на рис. 3. На нем показана концентрационная зависимость SiO<sub>2</sub>-FeO для экспериментов в сравнении

с содержаниями SiO<sub>2</sub> в расплаве, рассчитанными в предположении, что они определяются только восстановлением FeO. Зависимость SiO<sub>2</sub>-FeO для экспериментов обнаруживает более высокие содержания SiO<sub>2</sub> в стеклах, как этого и следовало ожидать из-за участия реакции (2) в формировании состава силикатной жидкости. Химический состав стекол, наряду с результатами оптических исследований, свидетельствует о том, что Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, исходный компонент смеси для опытов, нестабилен в условиях экспериментов и полностью расходуется согласно уравнения реакции (2).

Распределение компонентов FeO, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, N и C в стекле относительно гомогенно и свидетельствует о достижении химического равновесия во время опытов (рис. 4).

Содержание азота в стекле лежит в пределах 0,5–1,5 мас. %, C — в пределах 0,4–0,8 мас. % (табл. 2, рис. 5). Наиболее высокие содержания азота и углерода в стекле соответствуют наиболее низким значениям  $fO_2$  в экспериментах ( $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$ ). Содержание H в стекле составляет 0,3–0,6 мас. %, уменьшаясь с понижением  $fO_2$  (рис. 5).

Глобулы металлической фазы содержат азот и углерод в количествах 0,7–1,8 и 0,5–0,8 мас. % соответственно (табл. 2).

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

КР спектры стекол в области 2000–4150  $\text{см}^{-1}$  обнаруживают ряд пиков, которые могут быть приписаны комплексам или молекулам с O–H, N–H, N–N, C–H и H–H связями (рис. 6).

**O–H связи.** КР спектры стекол в высокочастотной области содержат широкую и асимметричную полосу с максимумом на 3561  $\text{см}^{-1}$ . Форма этой полосы подобна той, которая была обнаружена для водосодержащих стекол в системе  $\text{Na}_2\text{O}–\text{Al}_2\text{O}_3–\text{SiO}_2$  и других (Mysen and Virgo, 1986). Она соответствует колебаниям O–H связей в  $\text{OH}^-$  группах и молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре силикатных расплавов.

**N–H связи.** Согласно спектральным исследованиям форм нахождения азота в стеклах состава  $\text{Na}_2\text{O}–\text{SiO}_2$  (Mysen et al., 2008) и  $\text{FeO}–\text{Na}_2\text{O}–\text{Al}_2\text{O}_3–\text{SiO}_2$  (Kadik, Litvin, 2007), после опытов при 1–2 ГПа, 1300–1500 °C и 4 ГПа, 1550 °C соответственно острый и интенсивный пик на 3293  $\text{см}^{-1}$  и пики на 3377  $\text{см}^{-1}$  и 3188  $\text{см}^{-1}$  принадлежат комплексам или молекулам со связью типа N–H. К ним относятся  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^-(\equiv\text{Si}-\text{NH}_2)$ ,  $\text{NH}_2^+(\text{O}-\text{NH}_2)$ . Пик на 2912  $\text{см}^{-1}$  согласно (Mysen et al., 2008) соответствует колебаниям N–H связей комплекса  $\text{NH}_2^+(\text{O}-\text{NH}_2)$ .

**N–N связи.** Острый и узкий пик в области 2331  $\text{см}^{-1}$  принадлежит молекулярному азоту, растворенному в стекле. При нормальном давлении и температуре колебание связей N–N молекулы  $\text{N}_2$  приходится на 2331  $\text{см}^{-1}$ . Однако этот пик для молекулы  $\text{N}_2$  в стекле более широкий, чем для  $\text{N}_2$  в воздухе. Подобный пик для  $\text{N}_2$  в стекле был определен (Roskosz et al., 2006; Kadik and Litvin, 2007) после изучения растворимости азота и его соединений с водородом в силикатных расплавах при высоких давлениях.

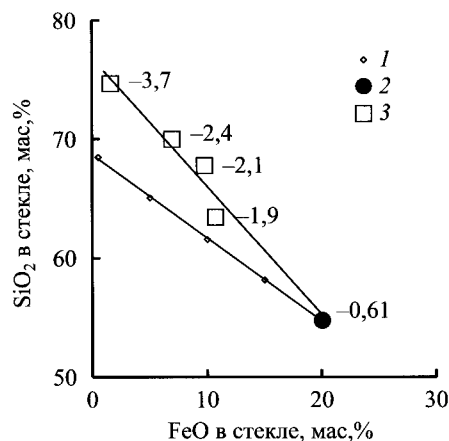


Рис. 3. Зависимость содержания  $\text{SiO}_2$  в стеклах от содержания FeO: 1 — расчетное содержание  $\text{SiO}_2$ , определяемое только восстановлением FeO; 2 — содержания  $\text{SiO}_2$  и FeO в исходной смеси  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (80 мас. %) + FeO (20 мас. %),  $\Delta \log fO_2(IW) = -0,61$  соответствует равновесию расплава исходной смеси с металлической фазой железа при 1,5 ГПа и 1400 °C; 3 — содержания  $\text{SiO}_2$  и FeO в стеклах, определяемые значениями  $fO_2$  во время экспериментов ( $\Delta \log fO_2(IW) = -1,9$ , опыт 3S;  $\Delta \log fO_2(IW) = -2,1$ , опыт 6S;  $\Delta \log fO_2(IW) = -2,4$ , опыт 7S,  $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$ , опыт 8S)

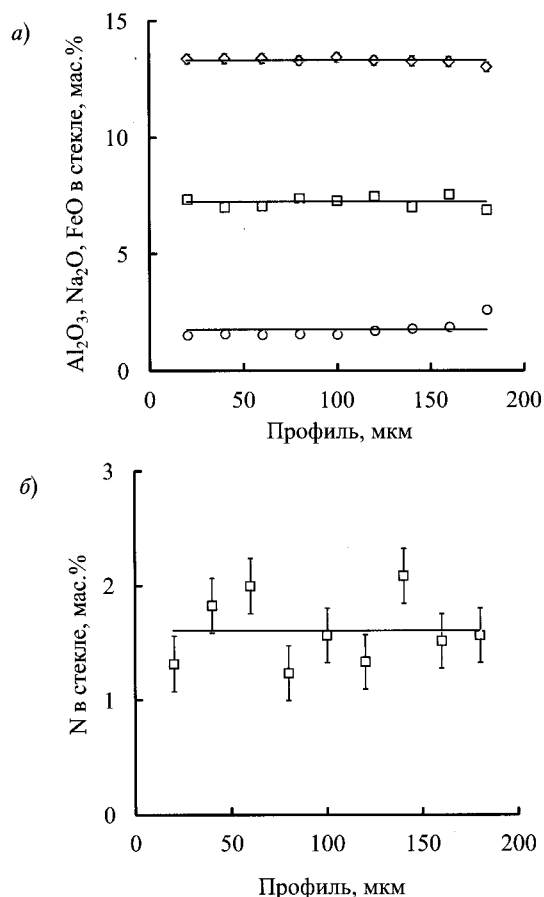


Рис. 4. Содержание в стекле по профилю от края капли железа для опыта 8S ( $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$ ): (а) — FeO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (б) — N



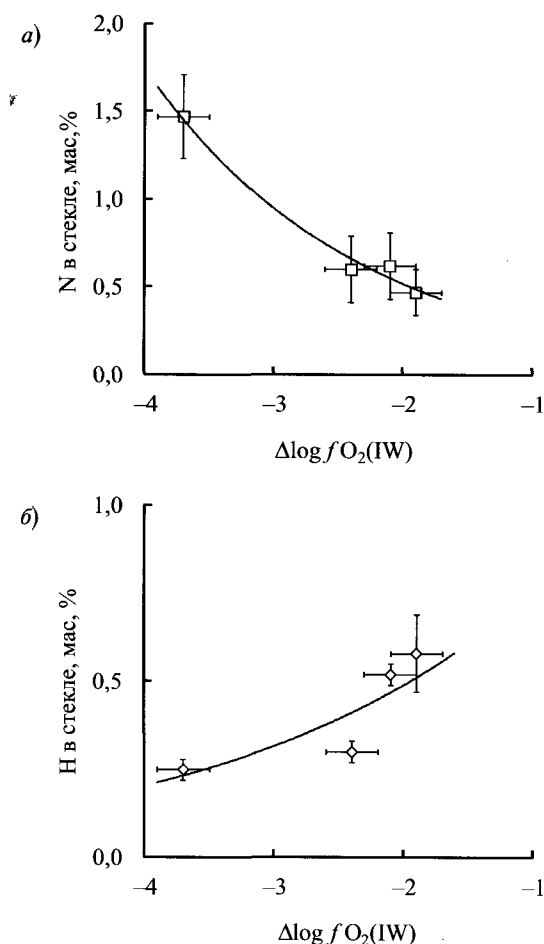


Рис. 5. Содержание в Fe-содержащем силикатном расплаве как функция летучести кислорода: (а) — азота и (б) — водорода.

**N-H связи.** Полоса на  $4133\text{ см}^{-1}$  имеет слабо выраженный характер и принадлежит молекулярному  $\text{H}_2$ , растворенному в стекле (Luth et al., 1987; Dianov et al., 2005).

Таким образом, спектральные исследования свидетельствуют об образовании в силикатных расплавах состава  $\text{FeO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , равновесных с металлической фазой железа, комплексов азота с водородом ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), молекулярного азота  $\text{N}_2$ . Водород присутствует в расплаве также в виде гидроксильной группы  $\text{OH}^-$ , молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и молекулярного водорода  $\text{H}_2$ .

**C-H связи.** КР спектроскопия стекол в области колебательных движений C-H связей обнаруживает полосы на  $2912\text{ см}^{-1}$ . Согласно (Pouchert, 1981), они соответствуют колебательным движениям молекулярного  $\text{CH}_4$  или других углеводородных групп, таких как  $\text{CH}_3^-$  или  $\text{CH}_2^{2-}$ .

Формы растворения азота и водорода в расплаве состава  $\text{FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  при давлении

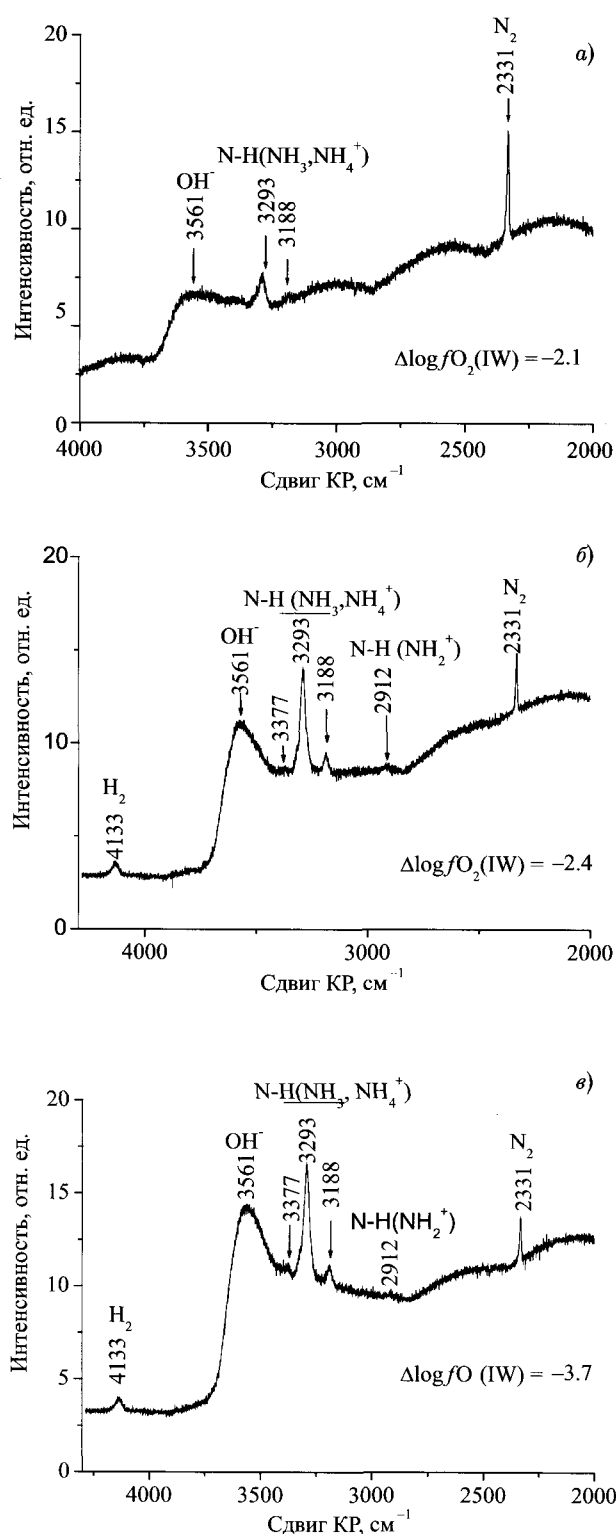


Рис. 6. КР спектры N-H содержащих стекол ( $P = 1,5\text{ ГПа}$ ,  $T = 1400\text{ °C}$ ): (а) — опыт 6S,  $\Delta\log f\text{O}_2(\text{IW}) = -2,1$ ; (б) — опыт 7S,  $\Delta\log f\text{O}_2(\text{IW}) = -2,4$ ; (в) — опыт 8S,  $\Delta\log f\text{O}_2(\text{IW}) = -3,7$

$1,5\text{ ГПа}$ ,  $1400\text{ °C}$  идентичны обнаруженным ранее (Kadik and Litvin, 2007) для расплавов  $\text{FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  при давлении  $4\text{ ГПа}$ ,  $1550\text{ °C}$  и анало-

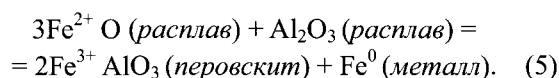
гичных значениях  $fO_2$ . Можно заключить, что понижение давления с 4 до 1,5 ГПа не оказало влияния на формы растворения азота и водорода в силикатных расплавах, равновесных с металлической фазой железа.

## 2.2. Особенности магматической дегазации ранней мантии земли

Режим  $fO_2$  при формировании магматического океана имеет принципиальное значение при оценке состава газов, которые будут извлекаться из восстановленного планетарного вещества

Во время сегрегации железа мантия Земли должна быть высоко восстановленной. При современном содержании в мантии около 8 % вес. FeO и около 80 % Fe в ядре, как ожидается, значения  $fO_2$  должны быть на 2 log единицы ниже  $fO_2(IW)$  (Wanke, Dreibus, 1988; O'Neill, 1991). Однако как предполагается, более вероятным сценарием эволюции окислительно-восстановительного режима ранней мантии является такой, когда первоначальная Земля характеризовалась весьма восстановленным состоянием, а затем испытала повышение  $fO_2$  с окислением мантии и магматического океана (Javoy, 1995; O'Neill, 1991; Galimov, 2005; Wade, Wood, 2005).

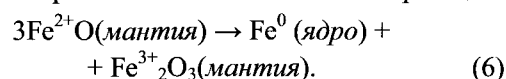
Предполагается, что повышение  $fO_2$  во время аккреции и сегрегации металлической фазы обусловлено добавлением вещества поздних планетезималей, которые имели более высокое отношение FeO/Fe по сравнению с более ранними планетезималями (O'Neill, 1991). Однако недавние исследования позволяют считать, что эволюция ранней мантии и магматического океана сопровождалась самоокислением с повышением летучести кислорода в результате фракционирования Fe, Si и O между силикатной и металлической фазами (Javoy, 1995; Frost et al., 2004; Rubie et al., 2004; Galimov, 2005; Wade, Wood, 2005). Согласно гипотезе (Frost et al., 2004; 2008; Wade, Wood, 2005), повышение  $fO_2$  в магматическом океане обусловлено диспропорционированием FeO при кристаллизации перовскита (Mg, Fe, Al)(Al, Si)O<sub>3</sub> согласно уравнения реакции:



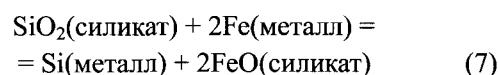
Магматический океан постепенно окислялся с повышением  $fO_2$ . Как было оценено (Wade,

Wood, 2005),  $\Delta \log fO_2(IW)$  возрастал от –4 до –2, где  $\Delta \log fO_2(IW) = \log fO_2(IW) - \log fO_2^{\text{мантия}}$ ,  $fO_2(IW)$  и  $fO_2^{\text{мантия}}$  — летучести кислорода буферного равновесия IW и мантии соответственно.

В рамках представлений о многостадийном характере образования ядра Земли (Galimov, 2005) восстановленный режим мантии был характерен для его первой стадии в течение первых 100 млн лет жизни Земли. Вторая стадия, связанная с взаимодействием силикатной мантии с ядром, продолжалась последующие 150–300 млн лет и сопровождалась ростом  $fO_2$  в недрах планеты в результате диспропорционирования FeO мантии согласно реакции:



По представлениям (Javoy, 1995; Frost et al., 2008; Javoy et al., 2010) фракционирование Si при взаимодействии мантии с ядром



повышает содержание FeO в мантии и, следовательно,  $fO_2$ . Моделирование показало, что в результате вхождения Si в ядро мантия постепенно становилась все более окисленной:  $\Delta \log fO_2(IW)$  возрастал от –3,2 до –1,4 по (Javoy et al., 2010) и от –4,5 до –2,5 по (Frost et al., 2008).

Существенное изменение режима кислорода ранней мантии в процессе сегрегации металлической фазы и эволюции металлического ядра Земли позволяет предполагать изменение состава летучих соединений углерода, азота, водорода и кислорода и форм их растворения в магмах.

Экспериментальные исследования по растворимости C–O–H компонентов в расплавах при значениях  $fO_2$ , которые соответствуют стабильности металлической фазы железа (Kadik et al., 2004), позволяют предполагать, что в первичных расплавах восстановленной мантии наряду с окисленными формами водорода (в виде OH<sup>–</sup>, H<sub>2</sub>O), характерными для магм современной мантии, следует ожидать образования соединений со связью типа C–H (например, CH<sub>4</sub> и другие молекулы с этой связью), а также молекулярного водорода H<sub>2</sub>.

Значительное влияние  $fO_2$  на растворимость в магмах обнаруживается и для другого компонента мантии — азота. Небольшое число экспериментальных данных по влиянию  $fO_2$  на растворимость азота в магматических расплавах (Fogel,

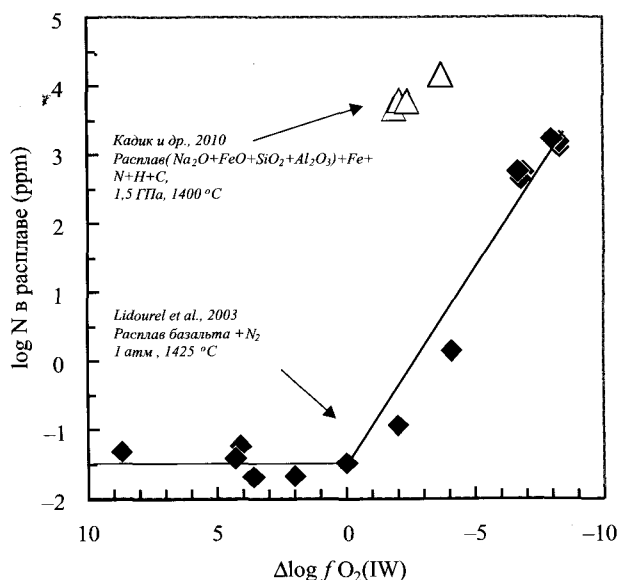


Рис. 7. Общее содержание азота в расплаве состава FeO–Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> в виде N–H комплексов и N<sub>2</sub> при 1,5 ГПа и 1400 °С (Кадик и др., 2011) в сравнении с содержанием азота в модельном базальтовом расплаве (без Fe) при 1 атм и 1425 °С как функции  $fO_2$  (Libourel et al., 2003)

1994; Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004; Roskosz et al., 2006; Kadik, Litvin, 2007) и в металлургических шлаках (Mulfinger, 1966; Schrimpf, Frischat, 1983) позволяет предполагать существенное отличие механизмов растворения азота в продуктах плавления восстановленной мантии от таковых, формирование которых проходило при умеренных значениях  $fO_2$ . При значениях  $fO_2$  современной мантии, близких к значениям  $fO_2$  буферного равновесия фаялит—магнетит—кварц (FMQ), растворимость азота в базальтовых расплавах весьма невелика ввиду молекулярного характера вхождения N<sub>2</sub> в структуру силикатной жидкости (физическое растворение) и составляет доли ppm (Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004). Однако при значениях  $fO_2$  ниже значений  $fO_2$  буферного равновесия IW растворимость азота резко возрастает и достигает нескольких сот ppm. Это связано со сменой механизма растворения азота, который при этих значениях  $fO_2$  вступает в химическое взаимодействие с кремний-кислородными ионами расплавов с формированием нитридных и других комплексов (химическое растворение).

Экспериментальные исследования взаимодействия азота и водорода с силикатным расплавом состава FeO–Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 4 ГПа, 1550 °С (Kadik, Litvin, 2007) и расплавами Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

при 1,0–2,5 ГПа (Mysen et al., 2008) и значениях  $fO_2 < fO_2(IW)$  привели к заключению о растворении азота в силикатных жидкостях в виде соединений со связью типа N–H (NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и др.) и молекулы N<sub>2</sub>.

Экспериментальные исследования при 1,5 ГПа и 1400 °С показали, что плавление в области стабильности металлической фазы Fe в присутствии водорода приводит к формированию силикатных жидкостей, которые содержат соединения азота со связью N–H наряду с молекулярным азотом N<sub>2</sub> и молекулярным водородом H<sub>2</sub>. Примечательной особенностью окислительно-восстановительных реакций в расплавах является то, что, несмотря на низкие значения  $fO_2$ , в них формируются комплексы со связью O–H (OH<sup>–</sup>, H<sub>2</sub>O). Таким образом, следует ожидать, что продукты дегазации ранней восстановленной мантии, равновесной с металлической фазой, наряду с N<sub>2</sub>, соединениями азота с водородом, могли содержать также и первичную магматическую воду.

Формирование N–H связей в расплавленном силикатном веществе приводит к существенному увеличению растворимости азота, которая может достигать 0,5–1,5 мас. % для  $\Delta \log fO_2(IW) = -1,9 \div -3,7$  (рис. 7). Таким образом, можно предполагать более высокие содержания азота в ранних продуктах плавления Земли по сравнению с магмами более поздних геологических эпох со значениями  $fO_2$ , более высокими, чем  $fO_2(IW)$ . В последнем случае растворимость азота в виде молекулы N<sub>2</sub> составляет  $n \times 10^{-4}$  мас. % (Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004).

Изменение механизма растворения азота при низких значениях  $fO_2$  по сравнению с теми значениями  $fO_2$ , которые характерны для современной мантии, имеет принципиальное значение для выяснения геохимической истории азота. В современной геохимии поведение азота в глубинных мантийных резервуарах, кроме изотопного состава азота, определяется по подобию с поведением благородных газов. В основе этого предположения лежит общая физическая природа растворения этих летучих в силикатных жидкостях при определенных значениях  $P$ ,  $T$ , и  $fO_2$ .

В наибольшей степени растворимость азота сопоставима с таковой для аргона, как это было определено рядом авторов для базальтовых расплавов при нормальном давлении и температурах между 1300 и 1650 °С (Hiyagon, Ozima, 1986; Jambon et al.,

1986; Lux, 1987; Carroll, Draper, 1994; Miyazaki, 1996; Marty, Dauphas, 2003). Близость их растворимости обусловлена сравнимыми атомными размерами. Они одинаково заполняют пространства внутри структуры силикатного расплава. Подобие в физической растворимости N и Ar позволяет считать, что отношение N/Ar мало фракционирует при дифференциации магм, и оно может быть использовано для оценки поведения азота при дегазации мантии и формировании атмосферы. Однако как показывают исследования (Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004; Roskosz et al., 2006; Kadik, Litvin, 2007) и данные эксперименты, подобие в растворимости азота и благородных газов ограничено окислительно-восстановительными условиями зарождения магм в мантии. При значениях  $fO_2$  ниже  $fO_2(IW)$  химическое взаимодействие азота с силикатными расплавами с формированием комплексов N–H исключает подобие в растворимости N и благородных газов. Таким образом, соотношение N/Ar не может быть использовано для выяснения геохимической истории азота, связанной с его растворением и дегазацией при плавлении ранней восстановленной мантии.

Экспериментальные исследования (Kadik, Litvin, 2007) обнаружили существенное влияние давления и  $fO_2$  на коэффициент распределения азота между расплавом состава  $FeO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$  и равновесной металлической фазой ( $D_N = N_{металл}/N_{силикат}$ ). Как было найдено, при 4 ГПа, 1550 °C и  $\Delta \log fO_2(IW) = -3,3$  величина  $D_N$  равна 0,82, тогда как при нормальном давлении  $N_2$ , 1600 °C и  $fO_2 = fO_2(IW)$  значения  $D_N$  более высокие и близки к  $10^4$  (Miyazaki et al., 2004). Аналогичное влияние на распределение азота между расплавом состава  $FeO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$  и равновесной металлической фазой обнаружено и в наших экспериментах: при 1,5 ГПа, 1400 °C,  $\Delta \log fO_2(IW) = -2,4$  и  $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$  значения  $D_N$  равны 2,9 и 0,5 соответственно.

Существенное понижение величин  $D_N$  по сравнению с нормальным давлением является прямым результатом увеличения растворимости азота в силикатном расплаве и жидкой металлической фазе железа при высоких давлениях, значениях  $fO_2$  ниже  $fO_2(IW)$  и в присутствии водорода в системе. Результаты экспериментов позволяют считать, что при этих условиях возможности силикатных расплавов по извлечению азота из вещества ран-

ней мантии оказываются близкими к таковым для расплавленной металлической фазы. Это усиливает роль магм в выносе азота из глубин ранней Земли к ее поверхности в тот короткий период геохимической истории Земли, который был связан с формированием ядра планеты при низких значениях  $fO_2$  в мантии.

Повышение  $fO_2$  в результате взаимодействия ядра с компонентами мантии на последних стадиях его формирования (Galimov, 2005) или же в процессе образования и эволюции магматического океана (Wood et al., 2008) привело к понижению растворимости азота в продуктах плавления Земли и, соответственно, к изменению условий его магматического переноса к поверхности Земли.

Восстановленная атмосфера ранней мантии Земли рассматривается исследователями как одно из необходимых условий происхождения жизни на Земле (Delano, 2001; Galimov, 2004). Предполагается, что атмосфера, содержащая  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$  и  $H_2O$  в качестве ее главных летучих компонентов, может быть источником предбиогенных молекул, что привело к возникновению жизни на Земле.

Однако условия формирования ранней восстановленной атмосферы Земли и ее превращение в нейтральную атмосферу  $N_2$  и  $CO_2$  во многом остаются предметом дискуссии (Abe et al., 2000; Galimov, 2005; Hashimoto et al., 2007). Предполагается, что атмосфера, которая образовалась во время главной фазы аккреции, была потеряна во время гигантского импактного процесса, который привел к образованию Луны (Ahrens, 1990; Pepin, 2006). Однако авторы (Hashimoto, Abe et al., 1995; Abe et al., 2000) предполагают, что трудно осуществить достоверную оценку степени импактной эрозии атмосферы Земли, и полная потеря ранней восстановленной атмосферы Земли не является очевидным процессом.

Согласно представлениям (Hashimoto et al., 2007), часть восстановленной атмосферы, созданная до или после гигантского импактного процесса, сохранилась и оказывала влияние на создание окислительно-восстановительных условий, необходимых для возникновения жизни на Земле.

Модель формирования Земли и Луны из единого облака примитивного состава, предложенная в (Galimov, Krivtsov, 2005), является новой альтернативой гипотезам импактного происхождения Луны. В рамках этих представлений можно пред-

полагать постепенное превращение восстановленной атмосферы в нейтральную атмосферу, содержащую  $N_2$  и  $CO_2$ , в результате самоокисления мантии в течение 100–150 миллионов лет (Galimov, 2005).

## Заключение

Изучение физико-химической природы восстановленных магматических расплавов и окислительно-восстановительных реакций, которые протекают в них с участием  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и N–C–H–O компонентов, обнаруживает ряд особенностей, которые важны для оценки вклада плавления ранней мантии в формирование восстановленной атмосферы.

Проведенные экспериментальные исследования в системе силикатный расплав ( $FeO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ ) + жидкая металлическая фаза  $Fe + C$  (графит) + летучие компоненты (N–C–H) при 1,5 ГПа, 1400 °C и значениях  $fO_2$  от 1,9 до 3,7 логарифмических единиц ниже значений  $fO_2(IW)$  свидетельствуют о формировании в силикатных расплавах комплексов азота с водородом ( $NH_3$ ,  $NH_2^-$ ,  $NH_2^+$ ) и молекулярного азота  $N_2$ . Водород присутствует в расплаве также в виде гидроксильной группы  $OH^-$ , молекулы  $H_2O$  и молекулярного водорода  $H_2$ . Главным комплексом углерода в расплаве является  $CH_4$ . Летучесть кислорода существенно влияет на величину растворимости и формы растворения азота в исследуемых расплавах: с понижением  $fO_2$  растворимость азота увеличивается, доля молекулярного азота уменьшается, а комплексов со связью N–H возрастает. Формирование N–H связей в расплавленном силикатном веществе приводит к существенному увеличению растворимости азота, которая может достигать 0,5–1,5 мас. % для  $\Delta \log fO_2(IW) = -1,9 \div -3,7$ . Таким образом, можно предполагать более высокие содержания азота в ранних продуктах плавления Земли по сравнению с магмами более поздних геологических эпох со значениями  $fO_2$  более высокими, чем  $fO_2(IW)$ .

Несмотря на низкие значения  $fO_2$ , в расплавах формируются комплексы со связью O–H ( $OH^-$ ,  $H_2O$ ), т. е. продукты дегазации ранней восстановленной мантии, равновесной с металлической фазой, могли содержать, наряду с комплексами N–H и молекулярными  $N_2$  и  $H_2$ , также и первичную

магматическую воду. Количество O–H комплексов увеличивается с возрастанием  $fO_2$ .

Исследования обнаруживают существенное влияние давления и  $fO_2$  на коэффициент распределения азота между силикатным расплавом и равновесной металлической фазой ( $D_N = N^{металл}/N^{силикат}$ ). При 1,5 ГПа, 1400 °C и  $\Delta \log fO_2(IW)$ , равных –2,4 и –3,7, значения  $D_N$  составляют 2,9 и 0,5 соответственно. Это свидетельствует о возможности захоронения некоторого количества первичного азота в мантии при сегрегации металлической фазы.

Установленные свойства восстановленных расплавов позволяют предполагать, что эволюция режима кислорода при самоокислении мантии (Galimov, 2005) и магматического океана (Frost et al., 2004; Rubie et al., 2004; Wade, Wood, 2005) в результате фракционирования Fe, Si и O между силикатной и металлической фазами сопровождалась принципиальным изменением характера магматического переноса летучих соединений углерода и водорода из недр планеты к ее поверхности. В рамках этих представлений плавление мантии на ранней стадии формирования ядра при низких значениях летучести кислорода приводило к образованию магм, в которых азот, углерод и водород существуют в виде комплексов N–H,  $NH_3$ ,  $NH_2^-$ ,  $NH_2^+$ , C–H ( $CH_4$ ), при подчиненных количествах молекулярных соединений  $N_2$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ . Соответственно, состав продуктов дегазации восстановленных магм в условиях сегрегации металлической фазы принципиально отличается от тех, которые характерны для магматической дегазации современной мантии с преобладанием в них  $N_2$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$ . В рамках представлений о многостадийном характере эволюции металлического ядра Земли (Galimov, 2005), глобальное повышение  $fO_2$  в теле планеты в течение 100–300 миллионов лет при взаимодействии ядра с силикатной мантией согласно реакции (1) явилось причиной существенного изменения форм растворения углерода, водорода и азота в продуктах плавления мантии, в которых стали преобладать  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ .

## Литература

- Арискин А. А., Борисов А. А., Бармина Г. С. (1992) Моделирование равновесия железо–силикатный расплав в базальтовых системах // Геохимия. № 9. С. 1231–1240.

- Кадик А. А., Куровская Н. А., Игнат'ев Ю. А., Кононкова Н. Н., Колташев В. В., Плотниченко В. Г. (2010) Влияние летучести кислорода на растворимость углерода и водорода в расплавах  $\text{FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , равновесных с жидкой фазой железа, при 1,5 ГПа и 1400 °C // *Геохимия*. № 10. С. 1011–1018.
- 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.
- Литвин Ю. А. (1981) К методике исследования при высоком давлении фазовых равновесий с участием железосодержащих магматических расплавов // *Геохимия*. 1981. № 8. С. 1234–1242.
- Слуцкий А. Б. (1962) Установка для геохимических исследований в условиях сверхвысоких давлений и повышенных температур // *Сб. Экспериментальные исследования в области глубинных процессов*. М.: Изд-во Академии наук СССР. С. 212–215.
- Abe Y., Ohtani E., Okuchi T., Richter K., Drake M. (2000) Water in the early Earth // *Origin of the Earth and Moon* / Eds. R. M. Canup, K. Richter. Tucson: Univ. of Ariz. Press. P. 413–433.
- Ahrens T. J. (1990) Earth accretion // *Origin of the Earth* / Eds. H. E. Newsom, J. H. Jones. Oxford, UK: Oxford University Press. P. 211–227.
- Carroll M. R., and Draper D. S. (1994) Noble gases as trace elements in magmatic processes // *Chem. Geol.* V. 117. P. 37–56.
- Delano J. W. (2001) Redox history of the Earth's interior since ~3900 Ma: Implications for prebiotic molecules // *Origin of Life and Evolution of the Biosphere*. V. 31. P. 311–341.
- 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 150–170 MPa // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 351 (49–51). P. 3677–3684.
- Fogel R. A. (1994) Nitrogen solubility in aubrite and E chondrite melts // *Lunar Planet. Sci. Conf.* 25. P. 383–384.
- France P. W., Carter S. F., Williams J. R. (1984)  $\text{NH}_4^+$  absorption in fluoride glass infrared fibers // *Journal of the American Ceramic Society*. V. 67 (11). C. 243–244.
- Frost D. J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C. A., Trønnes R. G., Rubie D. C. (2004) Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle // *Nature*. V. 428(6981). P. 409–412.
- Frost D. J., Mann U., Asahara Y., Rubie D. C. (2008) The redox state of the mantle during and just after core formation // *Philosophical Transactions of the Royal Society*. A 366. P. 4315–4337.
- Galimov E. M., Krivtsov A. M. (2005). Origin of the Earth-Moon system Luna-Glob project in the context of the past and present lunar exploration in Russia // *Journal of Earth System Science*. V. 114 (6). P. 593–600.
- Galimov E. M. (2004) Phenomenon of life: Equilibrium and non-linearity. Origin of Life and Evolution of the Biosphere. 34/6. P. 599–613.
- Galimov E. M. (2005) Redox Evolution of the Earth Caused by a Multistage Formation of Its Core // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 233. P. 263–276.
- Hashimoto G. L., Abe Y. (1995) Chemical composition of the early terrestrial atmosphere-possibility  $\text{CH}_4$  atmosphere and hydrocarbon ocean // *Proceedings of the 28th ISAS Lunar and Planetary Symposium*. P. 126–129.
- Hashimoto G. L., Abe Y., Sugita S. (2007) The chemical composition of the early terrestrial atmosphere: Formation of a reducing atmosphere from CI-like material // *Journal of Geophysical Research*. V. 112. № E05. E05010.
- Hiyagon H., Ozima M. (1986) Partition of noble gases between olivine and basalt melt // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 50. P. 2045–2057.
- Jambon A., Weber H., Braun O. (1986) Solubility of He, Ne, Ar, Kr and Xe in a basalt melt in the range 1250–1600 °C: Geochemical implications // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 50. P. 401–408.
- Javoy M. (1995) The integral Enstatite Chondrite model of the Earth. // *Geophysical Research Letters*. V. 22. P. 2219–2222.
- Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andraut D., Sanloup C., Moreiraa M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P., Davaille A., Jaupart C. (2010) The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models // *Earth and Planetary Sciences Letters*. V. 293. P. 259–268.
- Kadik A. A., Kurovskaya N. A., Ignat'ev Yu. A., Kononkova N. N., Koltashev V. V., Plotnichenko V. G. (2011) Influence of Oxygen Fugacity on the Solubility of Nitrogen, Carbon, and Hydrogen in  $\text{FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Melts in Equilibrium with Metallic Iron at 1,5 GPa and 1400 °C // *Geochemistry International*. V. 49. № 5. P. 451–461.
- Kadik A. A., Litvin Yu. A. (2007) Magmatic transport of carbon, hydrogen, and nitrogen constituents from reduced planetary interiors // *Lunar and Planetary Science XXXVIII. LPI Contribution*. № 1338. P. 1020.
- Kadik A. A., Pineau F., Litvin Yu. A., Jendzejewski N., Martinez I., Javoy M. (2004) Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity // *Journal of Petrology*. V. 45. № 7. P. 1297–1310.
- Li J., Agee C. B. (1996) Geochemistry of mantle-core differentiation at high pressure // *Nature*. V. 381. P. 686–689.
- Libourel G., Marty B., Humbert F. (2003) Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 67. № 21. P. 4123–4135.

- Luth R. W., Mysen B. O., Virgo D. (1987) Raman spectroscopic study of the solubility behavior of  $H_2$  in the system  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2$  // *American Mineralogist*. V. 72. P. 481–486.
- Lux G. (1987) The behaviour of noble gases in silicate liquids: solution, diffusion, bubbles and surface effects with application to natural samples // *Geochimica Cosmochimica Acta*. V. 51. P. 1549–1560.
- Martinez E. R., Sano N. (1990) Nitrogen solubility in  $CaO-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-SiO_2$ , and  $BaO-MgO-SiO_2$  melts // *Metallurgical and Materials Transactions B*. V. 21B. P. 97–104.
- Marty B., Dauphas N. (2003) The nitrogen record of crust-mantle interaction and mantle convection from Archean to Present // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 206. P. 397–410.
- Melosh H. (1990) Giant impacts and the thermal state of the early Earth // *Origin of the Earth* / Eds. H. E. Newsom, J. H. Jones. New York: Oxford Univ. P. 69–83.
- Miyazaki A. (1996) Studies on Solubilities of Nitrogen and Noble Gases in Silicate Melts // Ph. D. dissertation, University of Tokyo.
- 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 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 68. № 2. P. 387–401.
- Mulfinger H. O. (1966) Physical and chemical solubility of nitrogen in glass melts // *Journal of the American Ceramic Society*. V. 49. P. 462–467.
- Mysen B. O., Virgo D. (1986) Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature. 2: Water in melts along the join  $NaAlO_2-SiO_2$  and a comparison of solubility mechanism of water and fluorine // *Chemical Geology*. V. 57. P. 333–358.
- Mysen B. O., Yamashita S., Chertkova N. (2008) Solubility and solution mechanisms of NOH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature-amine groups and hydrogen fugacity // *American Mineralogist*. V. 93. P. 1760–1770.
- Mysen B. O., Fogel M. L., Morrill P. L., Cody G. D. (2009) Solution behavior of reduced C–O–H volatiles in silicate melts at high pressure and temperature // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 73. P. 1696–1710.
- O'Neill H. S. C. (1991) The origin of the Moon and the early history of the Earth — A chemical model. Part 2: The Earth // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 55. P. 1159–1172.
- O'Neill H. S. C., Pownceby M. I. (1993) Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures: I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe–“FeO”, Co–CoO, Ni–NiO and Cu–Cu<sub>2</sub>O oxygen buffers, and new data for the W–WO<sub>2</sub> buffer // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. V. 114. P. 296–314.
- Pepin R. O. (2006) Atmospheres on the terrestrial planets: Clues to origin and evolution // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 252. P. 1–14.
- Pouchert C. G. (1981) The Aldrich Library of Infrared Spectra // 3rd edn. Milwaukee, WI: Aldrich Chemical Co. 1203 p.
- Righter K., Drake M. J. (2000) Metal/silicate equilibrium in the early Earth-New constraints from the volatile moderately siderophile elements Ga, Cu, P, and Sn. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 64. P. 3581–3597.
- Roskosz M., Mysen B. O., Cody G. D. (2006) Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 70. P. 2902–2918.
- Rubie D. C., Gessmann C. K., Frost D. J. (2004) Partitioning of oxygen during core formation on the Earth and Mars // *Nature*. V. 429. P. 58–62.
- Sasaki S., Nakazawa K. (1986) Metal-silicate fractionation in the growing Earth: energy source for the terrestrial magma ocean // *Journal of Geophysical Research*. V. 91. P. B9231–B9238.
- Schrumpf C., Frischat G. H. (1983) Property-composition relations of  $N_2$ -containing  $Na_2O-CaO-SiO_2$  glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 56. P. 153–160.
- Sobolev A. V., Chaussidon M. (1996)  $H_2O$  concentrations in primary melts from suprasubduction zones and mid-ocean ridges: Implications for  $H_2O$  storage and recycle in the mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 137. P. 45–55.
- Stevenson D. (1981) Models of the Earth's core // *Science*. V. 214. P. 611–619.
- Wade J., Wood B. J. (2005) Core formation and the oxidation state of the Earth // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 236. P. 78–95.
- Wanke H., Dreibus G. (1988) Chemical-composition and accretion history of terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Math. Phys. Eng. Sci.* V. 325(1587). P. 545–557.
- Wood B. J., Wade J., Kilburn M. R. (2008) Core formation and the oxidation state of the Earth: Additional constraints from Nb, V and Cr partitioning // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 72. P. 1415–1426.
- Wood B. J., Walter M. J., Wade J. (2006) Accretion of the Earth and segregation of its core // *Nature*. V. 441. P. 825–833.

---

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЕРВИЧНОЙ ВОДНОЙ ФАЗЫ ЗЕМЛИ

---

Э. М. Галимов<sup>(\*)</sup>, Ю. В. Наточин<sup>(\*\*)</sup>, Б. Н. Рыженко<sup>(\*)</sup>, Е. В. Черкасова<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.  
ryzhenko@geokhi.ru

<sup>(\*\*)</sup> Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И. М. Сеченова РАН.

У прокариот и в цитоплазме клеток эукариот доминируют ионы  $K^+$ , во внеклеточной жидкости большинства видов многоклеточных организмов преобладают  $Na^+$ . Обосновано предположение, что  $K^+/Na^+$  отношение в солевом составе клеток современных организмов качественно отражает соотношение между этими элементами в водной фазе на Земле, в которой появились первые формы жизни, зародилась протоклетка. К такому же выводу пришли Armen Y. Mulkidjian и др. (PNAS 13, 2012, E821–830). Для реконструкции химического состава первичной водной фазы Земли выполнено термодинамическое компьютерное моделирование равновесного состава систем «вещество углистых хондритов — вода», «вещество примитивной мантии — вода», «ультраосновные породы — вода», «основные породы — вода», открытых относительно  $CO_2$  и  $CH_4$ .

Показано, что при 25 °C, общем давлении 1 бар и парциальных давлениях  $CO_2$   $10^{-5}$ – $10^{-8}$  бар и  $CH_4$   $10^{-2}$ – $10^{-8}$  бар в водной фазе систем с веществом углистого хондрита и примитивной мантии отношение  $K^+/Na^+ > 1$ , что соответствует отношению этих элементов во внутриклеточном растворе. Водная фаза имеет  $pH = 8$ – $9$ ,  $Eh = -450 \pm 50$  mV, аммиачный азот, концентрации K, Na, Mg близкие к таковым в предполагаемой внутриклеточной жидкости. При взаимодействии воды с ультраосновными и основными породами в водном растворе отношение  $K^+/Na^+ < 1$ , что соответствует химическому составу современных природных вод земной коры.

Результаты моделирования показывают, что развитие протоклеток могло начаться в первичной водной фазе Земли при дифференциации хондритового вещества на ядро и мантию, в период после формирования азотной атмосферы, содержащей  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$ , CO и другие газы, но до формирования современных пород земной коры (первый миллиард лет формирования планеты).

### Введение

Распространенная точка зрения, многие десятилетия не подвергавшаяся сомнению, состоит в утверждении: жизнь возникла в море. «В настоящее время никто не сомневается в том, что жизнь возникла в воде океана протерозойской эры, содержащей определенные соотношения одновалентных и двухвалентных катионов, которые с полным основанием могут быть названы биологическими» (Гинецинский, 1963, с. 9). «Жизнь зародилась в море. Как показывают данные геохимии, ионный состав морской воды не претерпел существенных изменений с раннекембрийского периода, хотя ее общая соленость, по-видимому, несколько возросла»

(Проссер, 1977, с. 177). «Жизнь возникла в море. Химический состав морской воды определен составом земной коры, физическими и химическими свойствами ее компонент, а следовательно, химическим составом планеты. Высокая вероятность возникновения жизни именно в море подчеркивалась почти всеми. Мне также кажется это почти бесспорным» (Шноль, 1979, с. 95).

Есть ли сомнения в справедливости таких утверждений? Во-первых, стало ясно, что жизнь возникла даже не сотни миллионов лет тому назад (Douzery et al., 2004), а около 4 млрд лет назад, т.е. первые следы живых форм найдены в породах, образовавшихся несколько сот млн лет после формирования Земли (Розанов, 2003). Второе обстоятельство состоит в том, что при возникновении «первой» клетки (протоклетки) её содержимое должно было быть отделено от окружаю-



щей среды, в цитоплазме протоклетки должна была иметься достаточная критическая концентрация нуклеотидов, аминокислот, ионов — всего, что необходимо для синтеза белков, метаболизма, должна была сформироваться мембрана клетки.

Возникновение плазматической мембраны клетки, несомненно, относится к одному из ключевых событий в происхождении жизни на Земле. Живому существу необходимы молекулы органических веществ, генетический код, механизм синтеза полимеров биологически значимых веществ, все это должно быть собрано вместе, отделено от окружающего мира в единое целое и для этого требуется появление оболочки, мембраны. Физико-химические условия водной среды, где происходило формирование первых живых существ, её электролитный состав должны обеспечить условия выживания и развития протоклеток. Нет сомнения в том, что водная среда была и фоном, и важнейшим компонентом первичной жизни, сценой для химических процессов организации жизни.

Выше были приведены данные литературы о возникновении жизни в море (Гинецинский, 1964; Проссер, 1977; Шноль, 1979). Верно ли это утверждение? Приведем ряд аргументов, которые вызывают сомнения в правомерности предположения о возникновении жизни в море, подобном современному, в море, где доминировали ионы натрия. Главный довод в том, что плазматическая мембрана не могла быть первично синтезирована в океанической воде, где превалируют ионы натрия, а без такой мембраны нет одного из обязательных условий для последующей адаптации клеток к натриевой океанической среде, к жизни в пресной воде и на суше (Наточин, 2005, 2006). В 60-е гг. XX в. стало ясно, что ключевые реакции, связанные с синтезом белка, требуют присутствия *in vivo* и *in vitro* 5–20 мМ  $Mg^{2+}$  и 100 мМ  $K^+$ , а ионы  $Na^+$  «являются антагонистами, ингибируя работу белок-синтезирующей системы» (Спирин, Гаврилова, 1971, с. 152). Реакция транспептидации на рибосоме нуждается в присутствии в среде ионов  $Mg^{2+}$  и  $K^+$  (или  $NH_4^+$ ) (Monro, Marcker, 1967; Maden, Monro, 1968; Спирин, Гаврилова, 1971). Сказанное выше позволяет заключить, что при сохранении базовых молекулярных механизмов синтеза белка в ходе эволюции жизни на Земле принципиально неизменными, плазматическая

мембрана с включенными в неё молекулами белка не могла возникнуть в среде, где превалировали ионы натрия. Без плазматической мембраны не могла возникнуть и клетка в её современном понимании, она была бы незащищенной, её компоненты были бы разрозненными, она не могла бы адаптироваться к средам с различным ионным составом, разной осмоляльностью, разной концентрацией неорганических веществ. Следовательно, необходимо предложить иную схему последовательности событий, происходивших на начальных этапах эволюции жизни, чем появление жизни в среде, подобной современной океанической.

Суть нашей гипотезы состоит в том, что средой возникновения первых форм жизни могли быть водоёмы с доминированием в качестве катионов магния и калия, поскольку в этих условиях могли протекать процессы синтеза белка, а затем могли сформироваться белковые компоненты клетки, включая плазматическую мембрану протоклетки. Аргументами в пользу этой гипотезы служат данные об электролитном составе клеток и внеклеточных жидкостей у представителей десятков видов различных групп современных животных, анализ функций существующих различных типов мембран. Очевидно, что прямых сведений о событиях, которые происходили около 4 млрд лет назад, нет. Дополнительными аргументами могут быть модельные системы, математическое моделирование этих процессов.

Можно принять, что солевой состав среды в период зарождения первых форм жизни должен был представлять собой водные растворы, в которых концентрация ионов благоприятствовала биохимическим процессам, необходимым для реализации базовых жизненных функций, в частности, синтеза белков. Консерватизм природы в отношении базовых принципов построения живых систем должен был проявиться в качественном сходстве фундаментальных условий реализации жизненных функций в ряду последующих поколений от первых её форм до ныне живущих поколений. Анализ геологического прошлого планеты был необходим для понимания физико-химических условий среды, где сформировалась жизнь.

Поэтому попытаемся использовать иной подход для ответа на поставленный вопрос. Суть нашей

Таблица 1

Содержание натрия и калия (мкмоль/г в-ва) и их соотношение в тканях животных (Наточин и др., 2008)

Объект исследования	Na	K	K/Na
Крыса печень	31,8 ± 1,6	88,2 ± 2,0	2,77
Пчела <i>Apis mellifera</i> , глаз	23,9 ± 6,6	101 ± 2,0	4,22
Крыса, почка, кора	73,9 ± 5,2	80,9 ± 1,9	1,09
Треска <i>Gadus morhua</i> , мышца	26,3 ± 2,8	129 ± 3,9	4,90
Литорина, <i>Littorina littorea</i> , мышца 26,8 %	126 ± 8	94 ± 6	0,75
Асцидия <i>Goniocarpa rustica</i> , стенка тела	183 ± 7	85,6 ± 4,6	0,46
Русский осетр <i>A. guldénstädti</i> , мышца	25,3 ± 1,1	91,3 ± 3,6	3,61
Таракан <i>P. americana</i> , крыловая мышца	21,7 ± 4,8	85,6 ± 2,6	3,94
Пилильщик <i>Rhadinoceraea micas</i> , мышца	11,0 ± 1,6	72,7 ± 2,8	6,60

гипотезы состоит в том, что на первом этапе возникновения функций живых систем физико-химические свойства внешней водной среды не отличались от среды внутри протоклетки и были пригодны для синтеза полипептидов. Это обеспечило возможность образования плазматической мембраны, создания собственной внутриклеточной среды и поддержания её состава в течение всей жизни клетки, её последующей адаптации к меняющимся условиям внешней среды.

При возникновении живой клетки произошло обособление протобионтов от внешней водной среды. Внутриклеточная жидкость и внешняя среда должны были содержать  $K^+$  и  $Mg^{2+}$  — компоненты, которые обеспечивают синтез необходимых для развития органических веществ, но калия должно быть больше натрия, так как Na подавляет этот процесс. В работе (Наточин и др., 2008) приведены результаты измерения концентраций натрия и калия (табл. 1, 2) в клетках живых существ разного уровня эволюционного развития ( $K^+/Na^+ = 0,46–6,6$ ), а также во внеклеточной жидкости, плазме крови ( $K^+/Na^+ = 0,007–0,097$ ). Соотношение между калием и натрием, аналогичное внеклеточной жидкости, характерно для современных вод Земли:  $K/Na = \sim 0,03$  в мировом океане,  $K/Na \sim 0,02–0,6$  в водах суши (Шварцев, 1998; Крайнов и др., 2004). Таким образом, возник *K/Na биогеохимический парадокс*, состоящий в противоречии между современным составом природ-

Таблица 2

Концентрация (миллимоль/л) и соотношение ионов натрия и калия в гемолимфе и сыворотке крови некоторых животных и человека (Наточин и др., 2008)

Объект исследования	Na	K	K/Na
Человек	141 ± 1,2	4,3 ± 0,03	0,030
Собака	148 ± 2	4,1 ± 0,2	0,028
Крыса, линия Вистар	138 ± 1,4	4,7 ± 0,1	0,034
Водная полевка <i>Arvicola terrestris</i>	138 ± 14	8,5 ± 0,4	0,062
Большая песчанка <i>Rhombomys opimus</i>	155 ± 1	7,3 ± 0,26	0,047
Голубь <i>Columba livia</i>	147 ± 1,7	2,4 ± 0,3	0,016
Черепаха <i>Testudo horsfieldi</i>	135 ± 2,5	5,5 ± 0,5	0,041
Лягушка <i>Rana temporaria</i>	108 ± 1,7	2,6 ± 0,2	0,024
Нерка <i>Oncorhynchus nerka</i> , р. Белая	129 ± 3,7	0,9 ± 0,07	0,007
Горбуша <i>Oncorhynchus gorbuscha</i>	154 ± 2	2,5 ± 0,48	0,016
Сом <i>Silurus glanis</i>	135 ± 3,7	6,8 ± 1,2	0,050
Карп <i>Cyprinus carpio</i>	122 ± 2,5	1,3 ± 0,1	0,011
Судак <i>Lucioperca lucioperca</i>	148 ± 2	5,6 ± 1,3	0,038
Минога <i>Lampetra fluviatilis</i>	120 ± 1,8	3,2 ± 0,3	0,027
Миксина <i>Myxine glutinosa</i>	549	11,1	0,020
Мидия <i>Mytilus edulis</i> 26‰	331 ± 11	7,5 ± 0,3	0,023
Мидия <i>Mytilus edulis</i> 34‰	472 ± 15	13,5 ± 0,8	0,029
Жемчужница <i>Margaritana</i>	14,1 ± 0,4	0,39 ± 0,02	0,028
Перловица обыкновенная <i>U. pectorum</i>	14,4 ± 0,6	0,47 ± 0,06	0,033
Перловица клиновидная <i>Unio timidus</i>	12,9 ± 0,9	0,41 ± 0,04	0,032
Живородка <i>Viviparus</i>	31,8 ± 1,0	1,65 ± 0,1	0,052
Таракан <i>Periplaneta americana</i>	116 ± 8	11,3 ± 1,3	0,097
Медуза <i>Thiaropsis multicirrata</i>	426 ± 5,4	15,3 ± 0,4	0,036

ных вод и неприемлемостью этого состава для функционирования клеток протобионтов.

Если допустить, что а) параметры внешней среды и среды первых живых форм были идентичны и характеризовались преобладанием калия над натрием, б) за время существования Земли живые организмы создали плазматическую клеточную мембрану для приспособления к изменяющемуся солевому составу водной оболочки,

то для разрешения  $K^+/Na^+$  парадокса необходимо реконструировать состав (особенно, отношение  $K^+/Na^+$ ) первичной водной оболочки Земли.

По представлениям А. П. Виноградова (1967) солевой состав водной фазы Земли образовался в результате взаимодействия летучих элементов с первичными горными породами Земли. Однако для современного мирового океана и природных вод земной коры отношение  $K/Na < 1$ . Косвенным доводом в пользу преобладания К над Na в первичном океане Земли в работе (Наточин, Ахметов, 2005) приведены отношения  $K_2O/Na_2O$  глин, которые наиболее высоки (до 20–30) в алевропелитах верхнего ятулия Балтийского щита (2,3–2,1 млрд лет).

Моделирование взаимодействия горных пород с водой при высоких отношениях масс порода/вода показало (Рыженко и др., 1997, 2000), что преобладание калия над натрием возможно только при взаимодействии воды с веществом ультраосновного и основного состава при температурах выше 600–700 °С, но охлаждение образовавшегося водного раствора приводит к  $K/Na$  отношению существенно меньше 1, т. е. обычному для поверхностных условий. В системах «вода—вещество ультраосновного и основного состава» при 400–700 °С и давлении несколько килобар моделированием установлено образование углекислотно-метановой флюидной фазы (Рыженко и др., 1997, 2000) и прямым экспериментальным исследованием определена летучесть водорода  $10^{0,3 \pm 0,2}$  бар при 400 °С, 1 кбар (Рыженко, Коваленко, 2002). Такие свойства флюидной фазы подтверждают представления о восстановительном составе первичной атмосферы Земли (Галимов, 1967, 2005). В обзорной работе (Rauchfuss, 2008) кометы и/или метеориты рассматриваются как возможный источник вещества первичной гидросферы Земли. Отметим, что как в случае земного, так и космического вещества, первичный водный раствора Земли формируется благодаря реакции  $H_2O$  и минерального вещества при параметрах существования жидкой воды.

### 1. Метод термодинамического моделирования систем «порода—вода»

Целью настоящей работы является реконструкция состава первичной водной фазы Земли и

поиск условий, при которых в составе водного раствора отношение  $K/Na > 1$ . Для этого был использован метод термодинамического компьютерного моделирования систем «порода—вода», основы которого описаны в монографиях (Борисов, Шваров, 1976; Гричук, 2000; Крайнов и др., 2004). Для выполнения моделирования любой системы «вода—порода» необходимо знать: а) температуру и давление существования системы; б) компонентный состав (набор химических элементов) системы; в) какие компоненты выступают как инертные и какие как вполне подвижные; а также г) определить список потенциальных твердых фаз и форм существования компонентов в водном растворе в каждой фазе системы и установить их свободные энергии Гиббса, кинетические характеристики при заданных температурах и давлениях; д) создать алгоритм моделирования, т. е. последовательность изменения параметров и баланса масс системы, которая обеспечивает решение поставленной задачи через расчет серии равновесных состояний.

Метод термодинамического моделирования имеет принципиальные ограничения: если какие-либо твердые или газообразные фазы, устойчивые в реальности, или частицы, преобладающие в водной фазе в реальности, не будут включены в рассмотрение при моделировании, то результат (модельный состав водного раствора) будет отличаться от равновесного для заданной системы. Другим источником погрешности является несовершенство моделей коэффициентов активности для твердых растворов и для концентрированных водных растворов. Ввиду зависимости результатов моделирования от полноты и достоверности использованной термодинамической информации, необходима верификация результатов компьютерного моделирования.

Обратимся к описанию исследуемой системы.

Моделируемая система «порода—вода» рассматривалась при различных параметрах, но преимущественно при температуре 25 °С и общем давлении 1 бар. Система образована 14 химическими элементами (H, O, K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si, Ti, P, C, S, N) со 113 потенциальными твердыми фазами, из которых только 23 оказались устойчивыми при параметрах моделирования. Из выбранных 227 простых и комплексных частиц в водном растворе 40 достигали концентрации более  $10^{-6} m$

Таблица 3

Свободные энергии Гиббса устойчивых при параметрах моделирования твердых фаз, растворенных (концентрации более  $10^{-6}m$ ) и газообразных форм элементов при 25 °С, 1 бар

Твердые фазы, газы	Дж/моль	Растворенные формы	Дж/моль
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (альбит)	-3 712 020	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-744 459
CaFe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (анкерит)	-1 819 787	SiO <sub>2</sub>	-833 411
Mg <sub>48</sub> Si <sub>34</sub> O <sub>147</sub> H <sub>62</sub> (антигорит)	-66 126 875	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-79 454
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH (апатит)	-6 338 438	NH <sub>3</sub>	-26 706
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	-1 129 258	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1 011 591
KFeAl[Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> (Fe-селадонит)	-5 127 872	NaOH	-414 634
Mg <sub>5</sub> Al[AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>8</sub> (клинохлор)	-8 263 504	NaHCO <sub>3</sub>	-847 279
Mg <sub>9</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> (клиногумит)	-9 062 912	NaH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub>	-1 513 322
Mg <sub>6</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>8</sub> (хлорит)	-8 078 625	NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-797 398
Fe <sub>5</sub> Al[AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>8</sub> (дафнит)	-6 535 708	NaCl	-388 890
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (доломит)	-2 162 010	Na <sup>+</sup>	-261 881
FeOOH (гетит)	-490 875	N <sub>2</sub>	18 188
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит)	-1 012 339	MgOH <sup>+</sup>	-624 490
MgCO <sub>3</sub> (магнезит)	-1 027 799	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1 045 891
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (микроклин)	-3 750 240	MgCO <sub>3</sub>	-998 978
KMg <sub>3</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> (флогопит)	-5 837 506	MgCl <sub>2</sub>	-720 275
FeS <sub>2</sub> (пирит)	-160 063	MgCl <sup>+</sup>	-589 042
SiO <sub>2</sub> (кварц)	-856 239	Mg <sup>2+</sup>	-453 985
NaFe <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (рибекит)	-9 352 421	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1 031 487
TiO <sub>2</sub> (рутил)	-888 951	KOH	-437 098
Na <sub>2</sub> Mg <sub>18</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>60</sub> (OH) <sub>12</sub> (Na-сапонит)	-33 736 738	KHCO <sub>3</sub>	-867 404
K <sub>2</sub> Mg <sub>18</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>60</sub> (OH) <sub>12</sub> (K-сапонит)	-33 789 078	KCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-817 180
CaMg <sub>18</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>60</sub> (OH) <sub>12</sub> (Ca-сапонит)	-33 767 391	KCl	-403 763
MgMg <sub>18</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>60</sub> (OH) <sub>12</sub> (Mg-сапонит)	-33 670 867	K <sup>+</sup>	-282 462
FeCO <sub>3</sub> (сидерит)	-6 881 218	HS <sup>-</sup>	11 966
CaTiSiO <sub>5</sub> (сфен)	-2 454 585	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-586 940
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>37</sub> O <sub>25</sub> H <sub>14</sub> (стильбит)	-10 004 942	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1 253 011
Ca <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (тремолит)	-11 582 379	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1 176 639
Ca <sub>19</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>11</sub> Si <sub>18</sub> O <sub>78</sub> H <sub>9</sub> (везувианит)	-39 905 473	FeOHCl	-416 650
		FeCl <sup>+</sup>	-221 881
		Fe <sup>2+</sup>	-91 504
		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-527 983
Hydrogen <sub>r</sub>	0	CO <sub>2</sub>	-385 974
CH <sub>4</sub> , г	-50 718	Cl <sup>-</sup>	-131 290
CO, г	-137 168	CaOH <sup>+</sup>	-716 616
CO <sub>2</sub> , г	-394 359	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1 145 666
Nitrogen <sub>r</sub>	0	CaCO <sub>3</sub>	-1 099 724
NH <sub>3</sub> , г	-16 451	CaCl <sub>2</sub>	-811 716
H <sub>2</sub> S, г	-33 560	CaCl <sup>+</sup>	-680 084
SO <sub>2</sub> , г	-300 194	Ca <sup>2+</sup>	-552 790

(во всем тексте и таблицах  $m$  обозначает концентрацию в единицах моляльность) при параметрах моделирования. Предполагалось, что для описания газовой фазы достаточно 8 компонентов.

В табл. 3 представлены свободные энергии Гиббса твердых фаз, растворенных частиц и газов при 25 °С, которые образовывали равновесную минеральную ассоциацию и равновесный с ней состав

Таблица 4

Химический состав (мас. %) первичного минерального вещества, принятый при моделировании

Компоненты	Углистый хондрит Orguell (Anders, Grevesse, 1989)	Примитивная мантия (Palme, O'Neill, 2003)	Ультраосновные породы (Крайнов и др., 2004)	Основные породы (Крайнов и др., 2004)
SiO <sub>2</sub>	22,69	45,40 ± 0,30	38,55	49,22
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,342	0,15	0,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,70	4,49 ± 0,37	1,40	17,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,35	—	2,55	2,62
FeO	4,63	8,1 ± 0,05	6,06	6,39
MnO	—	—	0,12	0,13
MgO	15,87	36,77 ± 0,44	45,14	7,42
CaO	1,36	3,65 ± 0,31	0,85	12,00
Na <sub>2</sub> O	0,76	0,698	0,11	2,72
K <sub>2</sub> O	0,06	0,0626	0,07	0,50
H <sub>2</sub> O	(16,9)	(10,0)	4,78	0,94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	0,0394	0,15	0,36
F	—	—	0,01	0,037
Cl	0,0698	0,003	0,005	0,005
S	—	0,02	0,01	0,03
C	2,8	0,01	0,01	0,01
N	0,318	0,0002	—	—
FeS	9,08	—	—	—

водной фазы. Рабочий файл стехиометрии и банк термодинамических данных включали информацию для полного списка из 113 минералов, 227 растворенных частиц и 8 газов.

Для расчета равновесного состояния моделируемой системы использовали алгоритм HCh, который позволяет моделировать динамические процессы, используя метод проточного ступенчатого реактора (Шваров, 1999, 2008). Расчет равновесного состояния моделируемой системы при постоянных температуре и давлении выполнялся методом минимизации свободной энергии Гиббса системы с данным балансом масс инертных компонентов и данными потенциалами вполне подвижных компонентов. 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. Различием в кинетике взаимодействия разных минеральных фаз пренебрегали в предположении достаточной продолжительности процесса. Из опыта моделирования систем «порода—вода» известно (Крайнов и др., 2004) существенное влияние отношения масс реагирующих породы и воды на состав водной фазы.

Рассматривались несколько возможных составов первичного минерального вещества (табл. 4): углистый хондрит с летучими N (3,18 %), Cl (0,0698 %), первичная мантия Земли, ультраосновная и основная породы. Состав углистого хондрита взят из работы (Anders, Grevesse, 1989). В работе (Palme, O'Neill, 2003) выполнен критический анализ и представлены два возможных состава первичной мантии Земли (мас.%): а) как результат дифференциации «солнечного» вещества на ядро и мантию (SiO<sub>2</sub> — 51,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 3,7; FeO — 6,3; MgO — 35,8; CaO — 3,0) и б) как результат усреднения состава ксенолитов верхней мантии Земли (SiO<sub>2</sub> — 45,40; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 4,49; FeO — 8,1; MgO — 36,77; CaO — 3,65). Состав верхней мантии, основанный на составе вещества ксенолитов (Palme, O'Neill, 2003), более полон и с учетом погрешности представлен в табл. 4. Воспользоваться «солнечной» моделью состава примитивной мантии для оценки K/Na в равновесной водной фазе было невозможно, поскольку не было учтено распределение Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O и летучих при дифференциации на оболочки. Обоснование выбранных составов ультраосновной и основной пород приведено в работе (Крайнов и др., 2004).

## 2. Моделирование системы «углистый хондрит — вода»

Чтобы элиминировать воздействие первичной атмосферы Земли на продукты взаимодействия воды и минерального вещества и проверить роль углерода как компонента для формирования состава первичной водной фазы, поиск условий образования водной фазы с K/Na > 1 был начат с моделирования закрытой системы «вещество углистых хондритов — вода» при температурах 0–300 °C, давлениях 0,001–1 кбар (табл. 5). Максимальное значение отношения K/Na ~ 1,8 приходится на температуру 50–60 °C, дальнейшее повышение температуры оказывает отрицательное действие.

Таблица 5

Равновесный состав закрытой системы вода — вещество углистых хондритов при 0–300 °С, 1–1000 бар

T, °C	0	25	50	75	100	200	300	400	500	600
P, бар	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	500	1000	1500	2000	2500
<i>Равновесная минеральная ассоциация, моли</i>										
Графит	1,59E+02	1,36E+02	1,12E+02	0	0	1,63E+02	0	0	0	0
Анкерит	0	1,91E+01	1,91E+01	1,91E+01	1,86E+01	0	0	0	0	0
Антигорит	0	6,87E+00	0	0	0	0	0	0	0	0
Апатит—ОН	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	0	0
Апатит—Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	1,03E+00	1,03E+00
Кальцит	1,91E+01	0	0	0	0	1,89E+01	0	0	1,69E+01	0
Хлорит	5,86E+01	0	5,81E+01	5,79E+01	4,02E+01	2,64E+01	2,14E+00	4,69E+00	0	0
Клинохлор	8,42E+00	1,28E+01	9,02E+00	9,06E+00	1,14E+01	4,98E+00	0	6,53E-02	0	0
Дафнит	0	0	0	0	0	0	0	0	1,36E+01	1,50E+01
Дафнит 1	8,25E+00	3,87E+00	7,66E+00	7,56E+00	0	0	0	0	0	0
Гетит	1,84E+02	0	0	0	0	0	1,87E+01	1,86E+01	0	0
Ильменит	0	0	0	0	0	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01
Магнезит	0	0	0	0	0	0	5,53E+01	4,75E+01	0	0
Магнетит	0	6,20E+01	5,06E+01	3,04E+01	5,03E+01	9,42E+01	9,42E+01	9,45E+01	9,57E+01	1,02E+02
Флогопит	0	0	0	0	0	0	0	8,36E-01	1,03E+00	9,71E-01
Флогопит-Na	0	0	0	0	0	0	0	0	4,43E+00	1,39E+01
Пирит	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01	5,15E+01	5,07E+01	4,69E+01	2,81E+01
Рибекит	1,16E+01	1,18E+01	1,19E+01	1,19E+01	8,44E+00	0	0	0	0	0
Рутил	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01	0	0	0	0	0
Сидерит	0	0	1,47E+01	7,58E+01	7,16E+01	0	0	0	0	0
Тальк	0	0	0	0	0	0	5,67E-01	0	0	0
Тремолит	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,68E+00
<i>Твердый раствор, молярная доля</i>										
Сапонит—Na	0	0	0	2,40E-02	5,65E-01	9,34E-01	6,41E-01	6,35E-01	5,64E-01	3,41E-01
Сапонит—K	0	0	0	9,51E-01	9,99E-02	4,04E-02	2,47E-02	5,24E-03	1,83E-03	2,57E-03
Сапонит—Ca	0	0	0	9,45E-03	1,00E-01	1,18E-02	2,38E-02	3,13E-02	1,55E-01	1,87E-01
Сапонит—Mg	0	0	0	1,60E-02	2,35E-01	1,38E-02	3,10E-01	3,29E-01	2,78E-01	4,70E-01
Сумма, моли	0	0	0	5,28E-02	5,23E+00	1,17E+01	1,67E+01	1,62E+01	1,39E+01	9,24E+00
<i>Газовая фаза, молярная доля</i>										
Hydrogen <sub>r</sub>	8,03E-06	3,30E-05	1,06E-04	3,35E-04	8,63E-04	1,95E-04	4,07E-04	1,08E-03	1,53E-03	2,45E-03
CH <sub>4</sub> , г	8,28E-01	8,38E-01	8,56E-01	9,11E-01	9,05E-01	8,23E-01	8,95E-01	8,90E-01	8,46E-01	9,04E-01
CO, г	5,73E-16	9,18E-14	6,77E-12	1,60E-10	2,40E-09	1,44E-08	2,95E-06	1,72E-05	9,19E-05	1,08E-04
CO <sub>2</sub> , г	2,02E-07	8,98E-06	2,24E-04	1,74E-03	1,02E-02	6,51E-04	3,21E-02	4,40E-02	1,05E-01	5,26E-02
Nitrogen <sub>r</sub>	1,72E-01	1,62E-01	1,43E-01	8,69E-02	8,35E-02	1,76E-01	7,23E-02	6,25E-02	4,05E-02	2,08E-02
NH <sub>3</sub> , г	3,91E-05	5,82E-05	7,33E-05	9,10E-05	1,23E-04	3,26E-04	1,26E-04	1,39E-04	6,68E-05	4,19E-05
H <sub>2</sub> S, г	7,98E-10	1,68E-08	2,15E-07	1,96E-06	1,28E-05	1,40E-05	2,22E-04	1,79E-03	6,80E-03	1,99E-02
SO <sub>2</sub> , г	1,11E-35	1,91E-31	7,48E-28	5,49E-25	1,75E-22	8,09E-20	7,34E-15	7,35E-12	2,54E-09	1,20E-07
Сумма, моли	6,59E+01	7,01E+01	7,91E+01	1,30E+02	1,36E+02	5,95E+01	1,47E+02	1,47E+02	1,55E+02	1,41E+02
<i>Водная фаза</i>										
pH	11,295	10,239	8,94	7,86	7,533	8,185	7,234	7,439	7,385	7,165
Eh (V)	-0,474	-0,473	-0,446	-0,423	-0,444	-0,721	-0,8	-1,007	-1,17	-1,309
I	0,324	0,238	0,225	0,276	0,235	0,223	0,267	0,305	0,365	0,427
<i>Содержание элементов в водной фазе, моль/кг воды</i>										
K	1,67E-01	1,34E-01	1,44E-01	1,67E-01	2,86E-02	2,85E-02	4,42E-02	2,69E-02	1,85E-02	2,62E-02
Na	1,61E-01	1,06E-01	8,28E-02	1,12E-01	2,18E-01	2,33E-01	3,09E-01	3,97E-01	4,29E-01	4,44E-01
K/Na	1,04E+00	1,26E+00	1,74E+00	1,49E+00	1,31E-01	1,23E-01	1,43E-01	6,76E-02	4,31E-02	5,90E-02
Ca	1,04E-05	1,01E-05	2,62E-05	3,75E-04	2,30E-04	2,09E-06	1,18E-06	7,74E-07	1,00E-06	6,63E-07
Mg	5,21E-07	1,14E-06	1,38E-05	1,93E-04	1,49E-04	3,78E-07	3,13E-06	4,35E-06	4,06E-06	6,46E-06
Fe	1,73E-08	4,29E-08	2,17E-07	1,66E-06	1,80E-06	2,56E-07	3,25E-06	4,19E-06	1,87E-06	5,41E-06

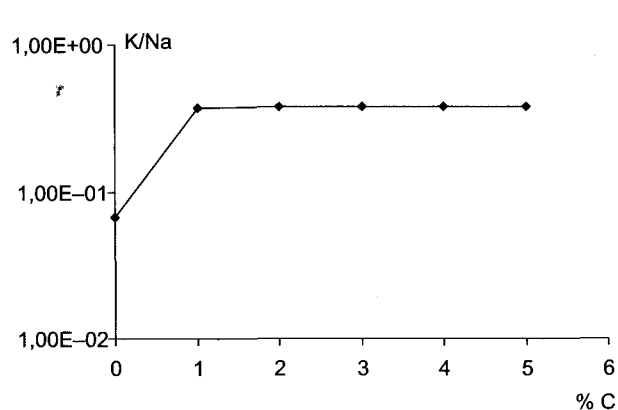


Рис. 1. Зависимость K/Na в водной фазе закрытой системы «вода — вещество углистого хондрита» от содержания углерода в минеральном веществе, 25 °C

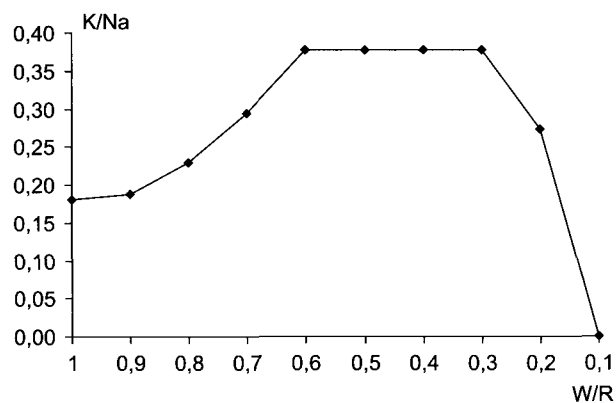


Рис. 2. Зависимость K/Na в водной фазе закрытой системы «вода — вещество углистого хондрита» от отношения масс воды и минерального вещества (W/R), 25 °C

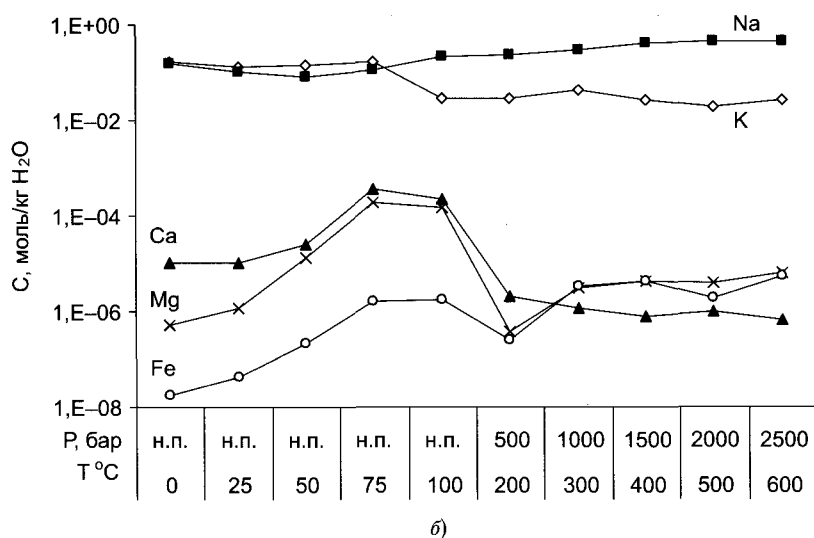
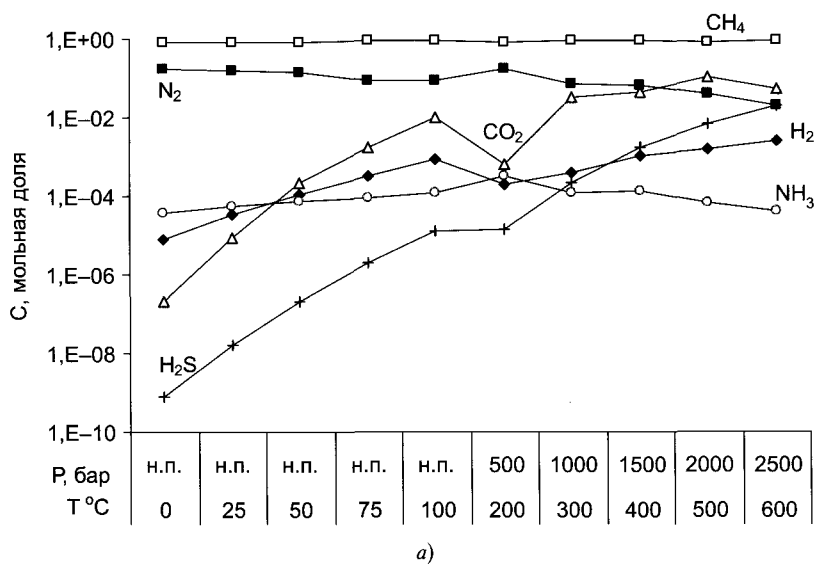


Рис. 3. Состав закрытой системы «углистый хондрит — вода» при 0–300 °C, давлении 1–1000 бар: (а) — газовой фазы ( $N_i$  — мольная доля  $i$ ); (б) — водной фазы ( $m_i$  — моляльность  $i$ )

Таблица 6

Равновесный состав закрытой системы вода — вещество примитивной мантии при 0–300 °С, 1–1000 бар

T, °C	0	25	50	75	100	200	300
P, бар	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	н.п.	500	1000
<i>Равновесная минеральная ассоциация, моли</i>							
Апатит-ОН	1,85E-01	1,85E-01	1,85E-01	1,85E-01	1,85E-01	1,85E-01	1,85E-01
Хлорит	1,44E+02	1,44E+02	1,44E+02	1,44E+02	1,01E+02	9,41E+01	8,91E+01
Клинохлор	8,10E+00	8,09E+00	8,14E+00	8,20E+00	3,89E+01	3,89E+01	3,64E+01
Дафнит	1,80E+01	1,81E+01	1,81E+01	1,80E+01	0	4,55E+00	0
Магнетит	0	0	0	0	2,99E+01	3,02E+01	3,78E+01
Флогопит	1,10E+00	1,02E+00	9,76E-01	9,67E-01	1,04E+00	1,20E+00	1,21E+00
Флогопит-Na	0	0	0	0	0	0	1,41E+01
Рибекит	4,63E+00	4,57E+00	4,60E+00	4,65E+00	4,72E+00	0	0
Сфен	4,28E+00	4,28E+00	4,28E+00	4,28E+00	4,28E+00	4,28E+00	4,28E+00
Тремолит	0	0	0	0	2,19E+01	2,99E+01	2,99E+01
Везувианит	3,15E+00	3,15E+00	3,15E+00	3,15E+00	8,47E-01	0	0
<i>Газовая фаза, молярная доля</i>							
Hydrogen <sub>r</sub>	7,78E-01	7,74E-01	7,75E-01	7,78E-01	9,75E-01	9,61E-01	8,20E-01
CH <sub>4</sub> , г	2,22E-01	2,26E-01	2,24E-01	2,22E-01	2,47E-02	3,94E-02	1,80E-01
CO, г	1,66E-31	1,89E-27	4,41E-24	3,04E-21	4,46E-20	5,56E-21	7,12E-17
CO <sub>2</sub> , г	5,97E-28	7,75E-24	1,95E-20	1,40E-17	1,65E-16	4,94E-20	3,75E-16
Nitrogen <sub>r</sub>	1,44E-18	6,16E-16	9,82E-14	7,19E-12	6,30E-11	2,03E-16	2,78E-14
NH <sub>3</sub> , г	3,42E-06	1,29E-05	3,81E-05	9,28E-05	1,29E-04	3,84E-06	7,03E-06
H <sub>2</sub> S, г	8,03E-09	5,90E-08	2,83E-07	1,03E-06	3,11E-06	1,79E-07	2,27E-06
SO <sub>2</sub> , г	1,19E-49	5,06E-44	2,41E-39	2,22E-35	2,86E-32	8,07E-33	8,76E-27
Сумма, моли	3,71E+00	3,66E+00	3,69E+00	3,74E+00	3,37E+01	1,93E+01	3,20E+00
<i>Водный раствор</i>							
pH	14,534	13,561	12,831	12,259	11,756	10,583	9,589
Eh (V)	-0,785	-0,799	-0,819	-0,843	-0,87	-1,119	-1,256
I	0,787	0,789	0,763	0,728	0,639	0,804	0,292
<i>Содержание элементов в водной фазе, моль/кг воды</i>							
K	1,31E-02	1,81E-02	2,06E-02	2,11E-02	1,56E-02	6,78E-03	6,07E-03
Na	7,72E-01	7,79E-01	7,75E-01	7,69E-01	7,02E-01	1,20E+00	4,35E-01
K/Na	<b>1,70E-02</b>	<b>2,32E-02</b>	<b>2,65E-02</b>	<b>2,74E-02</b>	<b>2,22E-02</b>	<b>5,65E-03</b>	<b>1,40E-02</b>
Ca	7,54E-07	1,57E-06	2,56E-06	3,88E-06	4,50E-06	5,97E-06	9,56E-06
Mg	1,36E-10	5,21E-10	1,69E-09	4,81E-09	1,01E-08	1,67E-07	1,30E-06
Fe	5,72E-08	1,43E-07	3,46E-07	7,78E-07	1,02E-06	1,29E-05	6,95E-06

При 25 °С показана зависимость отношения K/Na от содержания углерода в составе минерального вещества: повышение концентрации C до 1 % приводит к повышению K/Na отношения от  $n \cdot 10^{-2}$  до 0,4 (рис. 1). Следовательно, концентрация в системе «порода—вода» такого летучего компонента, как углерод, важна для формирования состава водной фазы. Для рассматриваемой нами системы «вещество углистых хондритов—вода» изменение отношения масс реагирующих воды (W) и породы (R) также не приводит к повышению K/Na более 0,38, когда система закрыта относительно газов атмосферы (рис. 2).

Результаты моделирования закрытой системы «углистый хондрит—вода» показывают возможность формирования азотно-метаново-углекислой атмосферы и водной фазы с  $K/Na \leq 1$  (табл. 5, рис. 3а, б). При реакции воды и вещества первичной мантии в закрытой системе возникает газовая фаза с высокими молярными долями водорода и метана, но низким содержанием азота и углекислоты, и водная фаза с чрезвычайно высоким pH и низким Eh, а также отношением  $K/Na < 1$  (табл. 6, рис. 4а, б). Причина этого в низком содержании углерода (0,01 %) и азота (0,0002 %) в принятом составе примитивной мантии (табл. 4).



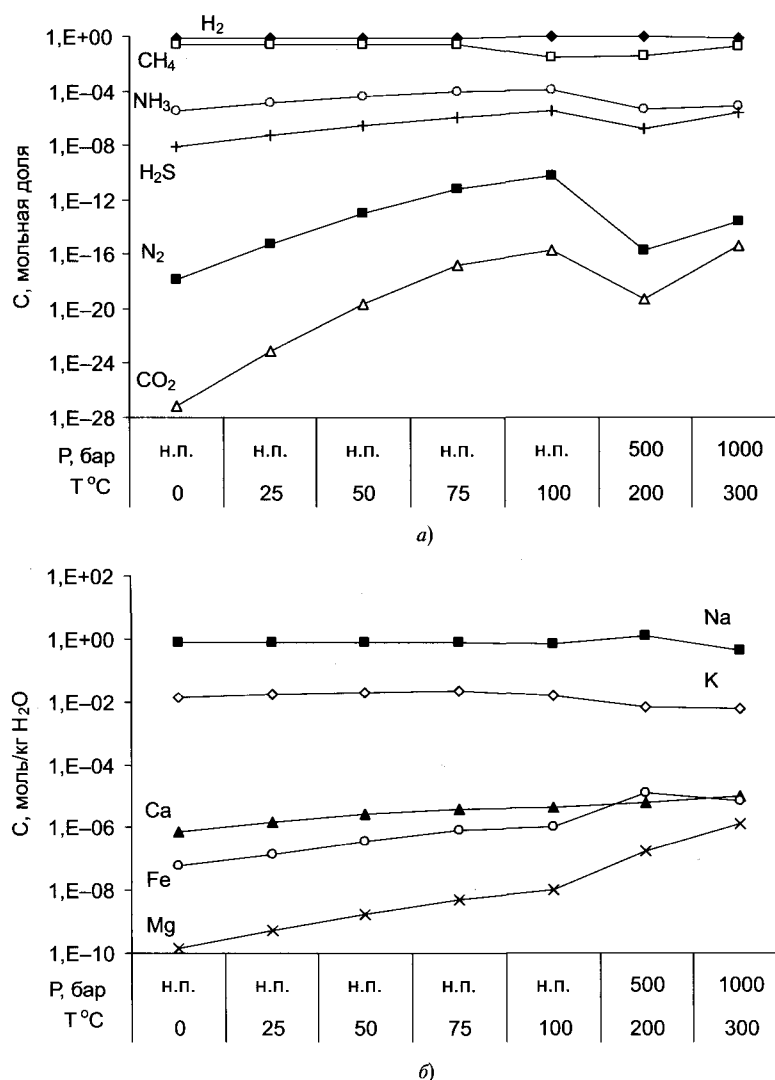


Рис. 4. Состав (а) газовой фазы ( $C_i$  — мольная доля  $i$ ) и (б) водной фазы ( $m_i$  — моляльность  $i$ ) закрытой системы вода — примитивная мантия при 0–300 °C, давлении 1–1000 бар

Учитывая важность углерода и одновременность формирования первичных водной и газовой оболочек, мы рассмотрели систему «вещество углистых хондритов—вода» как открытую к  $CO_2$ . Оказалось, что увеличение парциального давления углекислоты приводит к повышению отношения  $K/Na$  в водной фазе до  $n \cdot 10$  при  $P_{CO_2}$  равном  $10^{-5}$  бар и снижению  $K/Na$  при последующем увеличении  $P_{CO_2}$  (рис. 5). Следовательно, 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  $10^{-5} \div 10^{-7}$  бар.

Однако информация только о парциальном давлении углекислоты не позволяет уточнить влияние окислительно-восстановительных усло-

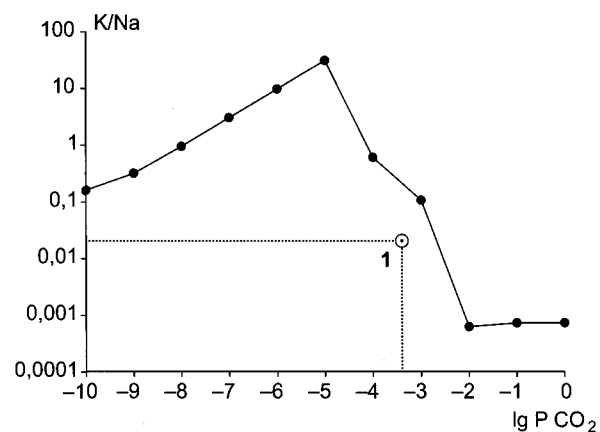


Рис. 5. Зависимость  $K/Na$  в водной фазе открытой по углекислоте системы «углистый хондрит — вода» от парциального давления  $CO_2$ , 25 °C. 1 — современное значение  $K/Na$  в Мировом океане

вий на формирование K/Na отношения в системе «вода—вещество углистых хондритов». Для восполнения этого недостатка мы выполнили моделирование зависимости отношения K/Na в водной фазе этой системы от парциальных давлений двух газов:  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Отметим, что для описания степени восстановленности атмосферы параметры  $P(\text{CO}_2)$ — $P(\text{CH}_4)$  и  $P(\text{CO}_2)$ — $P(\text{H}_2)$  равноценны. Соотношение между ними вытекает из соотношения между парциальными давлениями кислорода и водорода, а также углекислоты, кислорода и метана в равновесии с водной фазой. При выражении давления в барах и температуре 25 °C уравнения связи имеют вид:  $\lg P(\text{H}_2) = 0,5(-83,1 - \lg P(\text{O}_2))$ ;  $\lg P(\text{CH}_4) = -143,3 + \lg P(\text{CO}_2) - 2\lg P(\text{O}_2)$ .

### 3. Взаимодействие воды с минеральным веществом разных составов

Обратимся к рассмотрению результатов моделирования солевого состава водной фазы систем «вещество углистого хондрита — вода», «ве-

щество примитивной мантии — вода», которые формируются в условиях земной поверхности (25 °C, общее давление 1 бар). На рис. 6 показана проекция трехмерных диаграмм K/Na (K, Na, Mg, Ca, N, P, pH, Eh)— $P(\text{CH}_4)$ — $P(\text{CO}_2)$  на плоскость  $P(\text{CH}_4)$ — $P(\text{CO}_2)$ , из которых видны концентрации основных компонентов водной фазы как функция парциальных давлений углекислоты и метана для системы «вещество углистого хондрита — вода». При  $P(\text{CO}_2) = 10^{-7\pm1}$  бар,  $P(\text{CH}_4) = 10^{-6\pm1}$  бар отношение K/Na изменяется в пределах 4–14, при этом концентрация K составляет 0,1–0,3 *m*, концентрация Na 0,05–0,1 *m*, концентрация Mg  $\leq 0,01$  *m*, концентрация Ca 0,05–0,1 *m*, концентрация  $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$  порядка  $2 \cdot 10^{-3}$  *m*, концентрация  $P(V) \leq 5 \cdot 10^{-9}$  *m*, pH = 8–9, Eh =  $-450 \pm 50$  мВ (табл. 7).

Как и следует из общих свойств систем «порода—вода» (Крайнов и др., 2004), величина отношения K/Na водной фазы зависит от отношения масс минерального вещества и воды в системе, открытой к газам атмосферы (рис. 7). Видно, что преобладание калия над натрием в водной фазе возможно при более 10 % содержании воды в составе системы «углистый хондрит — вода».

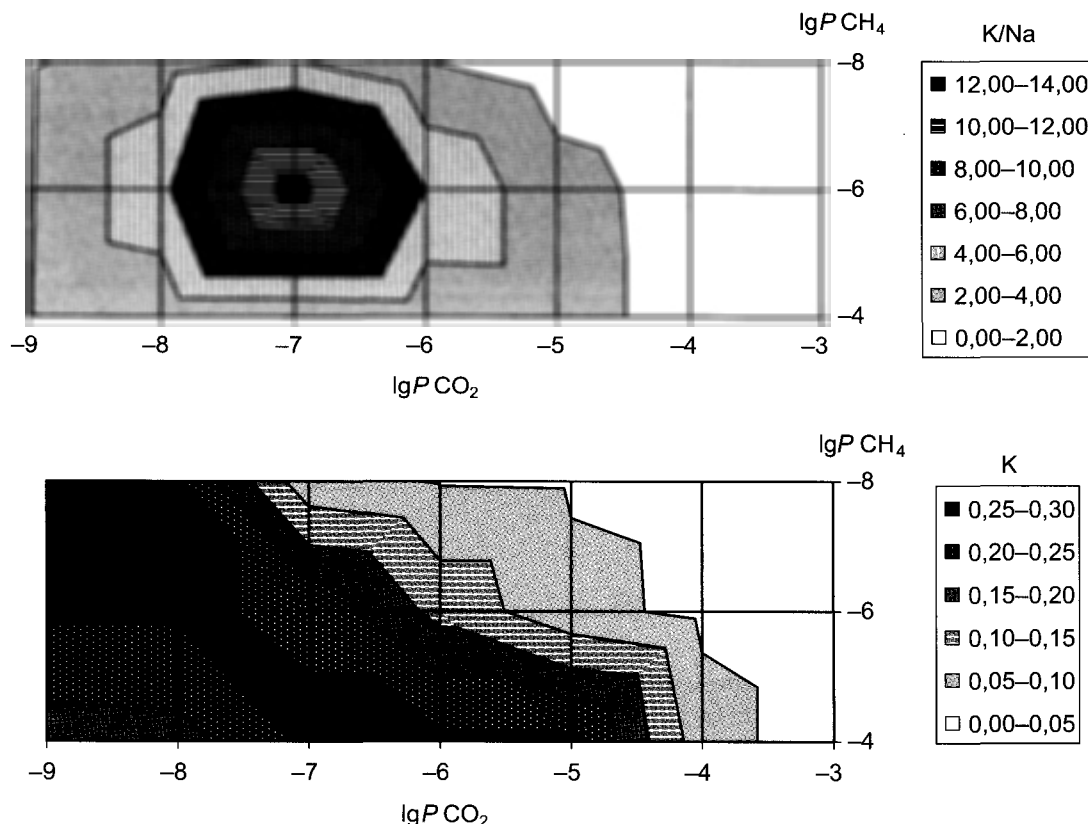


Рис. 6. Проекция трехмерной диаграммы K/Na, K —  $P(\text{CH}_4)$  —  $P(\text{CO}_2)$  на плоскость  $P(\text{CO}_2)$ — $P(\text{CH}_4)$  для системы «углистый хондрит — вода», открытой относительно  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , 25 °C

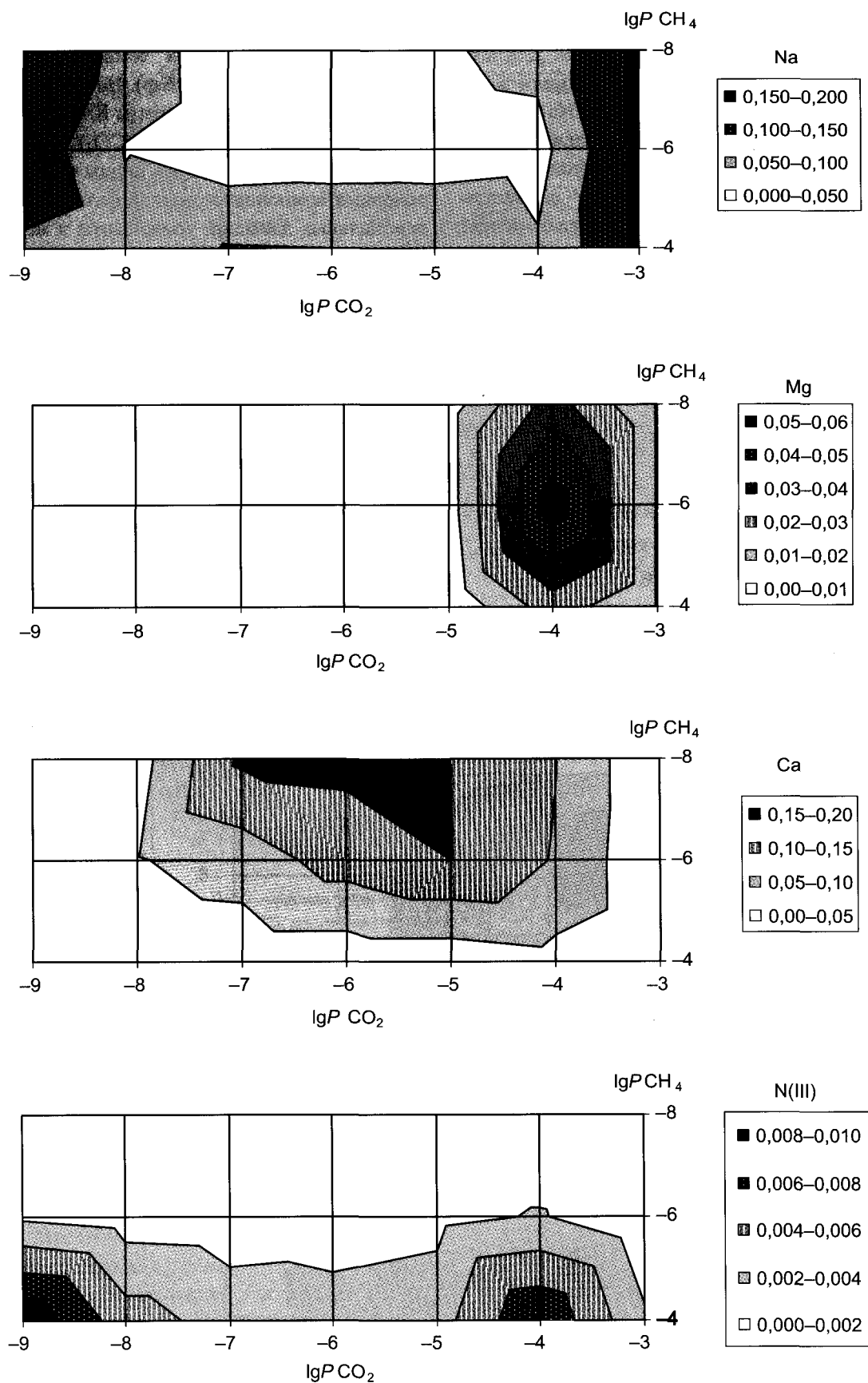


Рис. 6 (Продолжение). Проекция трехмерной диаграммы Na, Mg, Ca, N(III) —  $P(\text{CH}_4)$  —  $P(\text{CO}_2)$  на плоскость  $P(\text{CO}_2)$  —  $P(\text{CH}_4)$  для системы «углистый хондрит — вода», открытой относительно  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , 25 °C

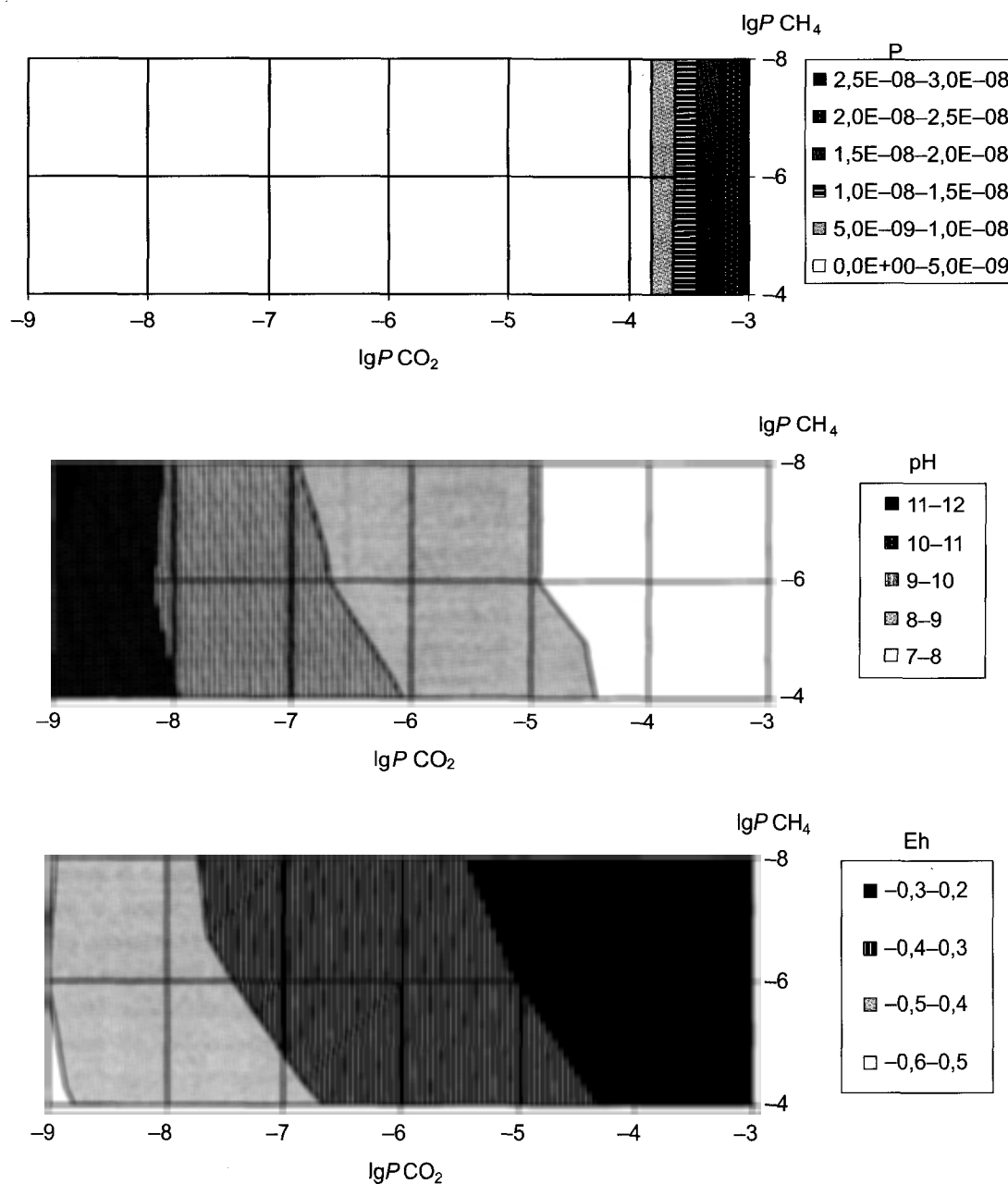


Рис. 6 (Продолжение). Проекция трехмерной диаграммы  $P, pH, Eh — P(CH_4) — P(CO_2)$  на плоскость  $P(CO_2) — P(CH_4)$  для системы «углистый хондрит — вода», открытой относительно  $CH_4$  и  $CO_2$ , 25 °C

Рис. 7. Зависимость  $K/Na$  в водной фазе системы «вода — вещество углистого хондрита», открытой по углекислоте и метану, от содержания воды в веществе метеорита, 25 °C

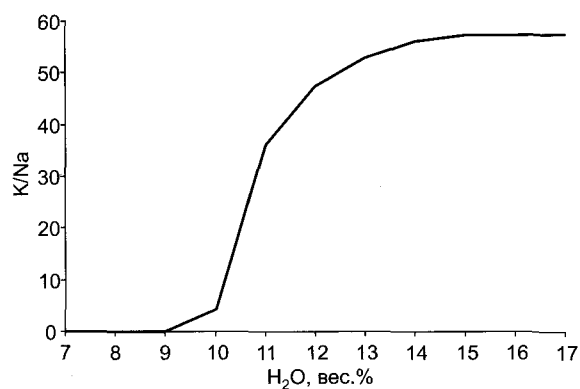


Таблица 7

Состав водной фазы и равновесная минеральная ассоциация системы «вода—вещество» углистого хондрита при 25°C (сечение вдоль линии  $\lg P(\text{CO}_2) - \lg P(\text{CH}_4)$ , рис. 5)

Парциальные давления метана и углекислоты			
$\lg P(\text{CH}_4)$	-4	-6	-8
$\lg P(\text{CO}_2)$	-8,00E+00	-7,00E+00	-6,00E+00
Водная фаза (суммарные концентрации элементов), <i>m</i>			
K/Na	2,54E+00	1,31E+01	2,02E+00
K	1,81E-01	2,39E-01	4,66E-02
Na	7,13E-02	1,83E-02	2,31E-02
Mg	1,85E-06	4,90E-05	3,17E+02
Ca	1,33E-02	7,30E-02	1,63E-01
N(III)	4,93E-03	8,34E-04	2,13E-04
P	2,33E-13	3,56E-13	1,08E-12
Cl	2,79E-01	4,04E-01	3,97E-01
pH	10,028	9,188	8,52
Eh (V)	-0,454	-0,382	-0,32
Преобладающие формы элементов в водном растворе, <i>m</i>			
H <sub>2</sub> O	9,90E-01	9,87E-01	9,89E-01
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,33E-06	8,28E-07	4,04E-07
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,35E-06	3,52E-06	7,64E-06
CO <sub>2</sub>	3,43E-10	3,44E-09	3,43E-08
Ca <sup>2+</sup>	1,30E-02	7,14E-02	1,60E-01
CaOH <sup>+</sup>	8,20E-06	5,87E-06	2,75E-06
CaCl <sup>+</sup>	2,02E-04	1,38E-03	2,89E-03
CaCl <sub>2</sub>	3,12E-05	2,83E-04	5,70E-04
CaCO <sub>3</sub>	6,76E-06	6,78E-06	6,77E-06
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9,81E-08	7,03E-07	3,29E-06
Cl <sup>-</sup>	2,77E-01	4,01E-01	3,93E-01
Fe <sup>2+</sup>	1,61E-09	4,02E-08	3,79E-07
K <sup>+</sup>	1,80E-01	2,39E-01	4,64E-02
KOH	4,55E-06	8,24E-07	3,40E-08
KCl	4,06E-04	7,01E-04	1,30E-04
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,96E-11	4,95E-10	2,89E-09
KCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,12E-06	5,72E-07	5,12E-08
KHCO <sub>3</sub>	9,03E-08	1,64E-07	6,75E-08
Mg <sup>2+</sup>	1,24E-06	2,97E-05	4,13E-04
MgCl <sup>+</sup>	5,26E-07	1,64E-05	2,16E-04
MgCl <sub>2</sub>	6,93E-08	2,87E-06	3,63E-05
MgCO <sub>3</sub>	3,52E-10	1,61E-09	1,01E-08
MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	7,56E-12	2,47E-10	7,27E-09
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,74E-04	5,37E-04	1,91E-04
NH <sub>3</sub>	3,95E-03	2,97E-04	2,22E-05
N <sub>2</sub>	6,57E-04	6,60E-04	6,58E-04
Na <sup>+</sup>	6,96E-02	1,77E-02	2,24E-02
NaOH	8,58E-07	3,03E-08	8,16E-09
NaCl	1,64E-03	5,51E-04	6,66E-04
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,57E-11	5,14E-11	1,95E-09
NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,18E-06	6,21E-08	3,62E-08
NaHCO <sub>3</sub>	4,38E-08	1,55E-08	4,17E-08
NaH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub>	4,12E-07	4,41E-08	2,28E-08

Окончание таблицы 7

Парциальные давления метана и углекислоты			
$\lg P(\text{CH}_4)$	-4	-6	-8
$\lg P(\text{CO}_2)$	-8,00E+00	-7,00E+00	-6,00E+00
HS <sup>-</sup>	2,28E-06	2,15E-07	3,04E-08
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,20E-10	1,89E-09	6,07E-08
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,81E-08	2,12E-09	1,99E-10
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,19E-05	9,90E-06	4,12E-06
SiO <sub>2</sub>	5,76E-06	1,76E-05	3,36E-05
Равновесная минеральная ассоциация, моли			
Антигорит	6,78E+00	6,70E+00	6,21E+00
Апатит	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00
Кальцит	1,81E+01	1,79E+01	1,70E+01
Клинохлор	1,36E+01	1,42E+01	1,57E+01
Дафнит	3,05E+00	2,43E+00	0
Гетит	0,00E+00	2,10E+02	2,22E+02
Магнетит	6,93E+01	0	0
Пирит	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01
Рибекит	1,20E+01	1,22E+01	1,22E+01
Сапонит-K	0,00E+00	5,43E-02	5,22E-01
Сапонит-Ca	0	0	4,22E-01
Сфен	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01

Поскольку первичное минеральное вещество Земли представлено, помимо углистого хондрита, другими веществами (примитивная мантия, горные породы земной коры), было выполнено моделирование взаимодействия воды с указанными минеральными веществами в системах, открытых по углекислоте (парциальные давления  $10^{-3}$ – $10^{-9}$  бар) и метану (парциальные давления  $10^{-2}$ – $10^{-8}$  бар). Для сравнения разных составов минерального вещества систем «порода—вода—газ» разрезы диаграмм вдоль линии  $P(\text{CO}_2) = 10^{-9} \rightarrow 10^{-2}$  бар,  $P(\text{CH}_4) = 10^{-6}$  бар для исследованных систем приведены в табл. 8 (углистый хондрит Orgueil), в табл. 9 (примитивная мантия), табл. 10 (ультраосновная порода) и табл. 11 (основная порода).

Оказалось, что максимальные значения K/Na в водной фазе разных исследованных систем достигаются при разных парциальных давлениях CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. В системе «углистый хондрит — вода» отношение K/Na = 13 при  $P(\text{CO}_2) = 10^{-7}$  бар,  $P(\text{CH}_4) = 10^{-6}$  бар (рис. 8а), в системе «примитивная мантия — вода» отношение K/Na = 62 при  $P(\text{CO}_2) = 10^{-7}$  бар,  $P(\text{CH}_4) = 10^{-4}$  бар (рис. 8б).

Из сравнения результатов табл. 8 (углистый хондрит) и табл. 9 (примитивная мантия) видно сходство pH и Eh водных фаз, равновесных с породами этих составов, и формирование водного

Таблица 8

Равновесный состав системы «вода—вещество углистого хондрита», открытой по  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4(10^{-6}$  бар), при  $25^\circ\text{C}$ 

$\lg P(\text{CO}_2)$	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2
<i>Равновесная минеральная ассоциация, моли</i>								
Анкерит	0	0	0	0	0	1,84E+01	0	0
Антигорит	6,20E+00	6,24E+00	6,70E+00	6,54E+00	6,21E+00	6,14E+00	2,69E+00	0
Апатит-ОН	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,02E+00
Кальцит	1,30E+01	1,36E+01	1,78E+01	1,76E+01	1,71E+01	0	0	0
Селадонит—Fe	0	0	0	0	0	0	0	1,24E+00
Клинохлор	1,67E+01	1,67E+01	1,42E+01	1,47E+01	1,57E+01	1,55E+01	4,25E+00	1,61E+01
Дафнит	0	0	2,42E+00	1,62E+00	0	0	0	0
Доломит	0	0	0	0	0	0	1,91E+01	1,92E+01
Гетит	2,24E+02	2,23E+02	2,10E+02	2,14E+02	2,22E+02	2,04E+02	0	0
Магнезит	0	0	0	0	0	0	0	2,94E+02
Магнетит	0	0	0	0	0	0	0	0
Пирит	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01	5,16E+01
Кварц	0	0	0	0	0	0	0	3,25E+02
Рибекит	1,19E+01	1,21E+01	1,22E+01	1,22E+01	1,22E+01	1,21E+01	0	0
Рутил	0	0	0	0	0	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01
Сидерит	0	0	0	0	0	0	2,83E+02	2,82E+02
Сфен	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01	8,76E-01	0	0	0
Тремолит	2,58E+00	2,18E+00	0	0	0	0	0	0
<i>Твердый раствор, молярная доля</i>								
Сапонит—Na	0	0	6,81E-05	3,33E-04	1,58E-03	5,78E-03	9,08E-01	0
Сапонит—K	0	0	9,82E-01	9,03E-01	5,32E-01	4,45E-01	4,93E-02	0
Сапонит—Ca	0	0	1,71E-02	9,08E-02	4,01E-01	2,07E-01	7,73E-04	0
Сапонит—Mg	0	0	2,23E-05	8,88E-04	2,98E-02	2,74E-01	4,05E-02	0
Сумма (моли)	0	0	5,82E-02	3,57E-01	9,55E-01	1,14E+00	1,24E+01	0
<i>Газовая фаза, молярная доля</i>								
Hydrogen <sub>r</sub>	1,06E-05	5,96E-06	3,35E-06	1,89E-06	1,06E-06	5,97E-07	3,36E-07	1,85E-07
CH <sub>4</sub> , г	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06
CO, г	3,30E-18	1,86E-17	1,04E-16	5,86E-16	3,30E-15	1,85E-14	1,04E-13	5,97E-13
CO <sub>2</sub> , г	1,00E-09	1,00E-08	1,00E-07	1,00E-06	1,00E-05	1,00E-04	1,00E-03	1,00E-02
Nitrogen <sub>r</sub>	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	9,99E-01	9,90E-01
NH <sub>3</sub> , г	2,63E-05	1,11E-05	4,68E-06	1,97E-06	8,33E-07	3,51E-07	1,49E-07	6,04E-08
H <sub>2</sub> S, г	1,15E-08	1,00E-08	8,66E-09	7,51E-09	6,51E-09	5,64E-09	1,23E-08	2,82E-08
SO <sub>2</sub> , г	3,95E-30	1,92E-29	9,37E-29	4,57E-28	2,23E-27	1,09E-26	1,33E-25	1,68E-24
Сумма (моли)	1,14E+02	1,14E+02	1,14E+02	1,14E+02	1,13E+02	1,13E+02	1,14E+02	1,15E+02
<i>Водный раствор</i>								
pH	10,922	9,781	9,186	8,577	8,033	7,494	8,415	9,227
Eh (V)	-0,499	-0,424	-0,382	-0,338	-0,299	-0,259	-0,306	-0,347
I	0,398	0,442	0,473	0,519	0,544	0,468	0,203	1,537
<i>Содержание элементов в водной фазе, моль/кг воды</i>								
K	2,58E-01	2,59E-01	2,38E-01	1,28E-01	5,20E-02	4,90E-02	4,99E-03	2,47E-03
Na	1,38E-01	4,72E-02	1,83E-02	2,27E-02	2,60E-02	5,15E-02	2,00E-01	2,09E+00
<b>K/Na</b>	<b>1,88E+00</b>	<b>5,47E+00</b>	<b>1,30E+01</b>	<b>5,65E+00</b>	<b>2,00E+00</b>	<b>9,51E-01</b>	<b>2,49E-02</b>	<b>1,18E-03</b>
Mg	5,84E-08	5,16E-06	4,94E-05	6,13E-04	5,66E-03	5,39E-02	6,82E-04	1,27E-05
Ca	2,41E-03	4,68E-02	7,36E-02	1,24E-01	1,53E-01	8,33E-02	2,91E-05	1,16E-06
Fe	4,89E-09	5,15E-08	1,85E-07	9,70E-07	6,14E-06	4,62E-05	1,31E-07	5,19E-08

раствора с высоким отношением  $\text{K/Na} > 1$ . Для систем «ультраосновная порода — вода» (табл. 10) и «основная порода — вода» (табл. 11) равновес-

ный водный раствор имеет отношение  $\text{K/Na} < 1$  (рис. 9а), несмотря на щелочной (рис. 9б) и восстановительный характер (рис. 9в).

Таблица 9

Равновесный состав системы вода-вещество примитивной мантии открытой по CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (10<sup>-6</sup> бар) при 25°C

$\lg P(\text{CO}_2)$	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2
<i>Равновесная минеральная ассоциация, моли</i>								
Анкерит	0	0	0	0	0	6,19E+01	0	0
Антигорит	1,35E+01	1,35E+01	1,52E+01	1,52E+01	1,48E+01	1,29E+01	7,88E+00	0
Апатит—ОН	1,85E-01	1,85E-01	1,85E-01	1,85E-01	1,85E-01	1,85E-01	1,85E-01	1,72E-01
Кальцит	4,31E+01	4,52E+01	5,99E+01	5,98E+01	5,92E+01	0	0	0
Селадонит—Fe	0	0	0	0	0	0	0	1,31E+00
Клинохлор	4,34E+01	4,34E+01	3,42E+01	3,43E+01	3,54E+01	3,87E+01	2,53E+01	4,34E+01
Дафнит	0	0	9,21E+00	9,03E+00	7,35E+00	0	0	0
Доломит	0	0	0	0	0	0	6,40E+01	6,42E+01
Гетит	5,68E+01	5,67E+01	1,07E+01	1,16E+01	2,00E+01	0	0	0
Магнетит	0	0	0	0	0	0	0	6,31E+02
Флогопит	1,24E+00	0	0	0	0	0	0	0
Пирит	3,12E-01	3,12E-01	3,12E-01	3,12E-01	3,12E-01	3,12E-01	3,12E-01	2,97E-01
Кварц	0	0	0	0	0	0	0	6,20E+02
Рибекит	1,13E+01	1,13E+01	1,13E+01	1,13E+01	1,13E+01	1,02E+01	0	0
Рутил	0	0	0	0	0	4,28E+00	4,28E+00	4,28E+00
Сидерит	0	0	0	0	0	0	1,13E+02	1,12E+02
Сфен	4,28E+00	4,28E+00	4,28E+00	4,28E+00	4,28E+00	0	0	0
Тремолит	8,41E+00	7,35E+00	0	0	0	0	0	0
<i>Твердый раствор, молярная доля</i>								
Сапонит—Na	0	8,10E-06	6,56E-05	3,22E-04	1,58E-03	1,87E-01	5,98E-01	0
Сапонит—K	0	1,00E+00	9,83E-01	9,07E-01	4,96E-01	1,23E-01	3,54E-02	0
Сапонит—Ca	0	2,00E-04	1,63E-02	8,70E-02	4,64E-01	4,18E-01	9,69E-03	0
Сапонит—Mg	0	4,20E-08	2,11E-05	8,44E-04	3,37E-02	2,70E-01	3,56E-01	0
Сумма, моли	0	6,22E-01	6,42E-01	7,08E-01	1,32E+00	5,36E+00	1,87E+01	0
<i>Газовая фаза, молярная доля</i>								
Hydrogen <sub>r</sub>	1,07E-05	5,99E-06	3,37E-06	1,89E-06	0	0	0	1,85E-07
CH <sub>4</sub> , г	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	0	0	0	1,00E-06
CO, г	3,28E-18	1,85E-17	1,04E-16	5,84E-16	0	0	0	5,98E-13
CO <sub>2</sub> , г	1,00E-09	1,00E-08	1,00E-07	1,00E-06	0	0	0	1,00E-02
Nitrogen <sub>r</sub>	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	0	0	0	9,90E-01
NH <sub>3</sub> , г	2,65E-05	1,12E-05	4,71E-06	1,99E-06	0	0	0	6,03E-08
H <sub>2</sub> S, г	1,17E-08	1,01E-08	8,76E-09	7,59E-09	0	0	0	2,81E-08
SO <sub>2</sub> , г	4,01E-30	1,96E-29	9,52E-29	4,64E-28	0	0	0	1,68E-24
Сумма, моли	5,58E-03	6,07E-03	6,09E-03	3,27E-03	0	0	0	4,57E-04
<i>Водный раствор</i>								
pH	11,935	11,041	9,597	8,898	8,298	8,341	8,631	9,263
Eh (V)	-0,559	-0,499	-0,406	-0,357	-0,314	-0,309	-0,319	-0,349
I	0,098	0,083	0,107	0,118	0,123	0,042	0,027	1,643
<i>Содержание элементов в водной фазе, моль/кг воды</i>								
K	8,63E-02	8,07E-02	7,97E-02	5,29E-02	2,14E-02	2,85E-03	6,54E-04	2,36E-03
Na	1,15E-02	2,17E-03	6,13E-03	9,36E-03	1,13E-02	3,32E-02	2,55E-02	2,30E+00
<b>K/Na</b>	<b>7,52E+00</b>	<b>3,72E+01</b>	<b>1,30E+01</b>	<b>5,65E+00</b>	<b>1,89E+00</b>	<b>8,59E-02</b>	<b>2,56E-02</b>	<b>1,02E-03</b>
Mg	7,19E-10	8,92E-09	3,99E-06	7,56E-05	8,92E-04	4,63E-04	1,14E-04	1,21E-05
Ca	2,25E-05	9,40E-05	7,18E-03	1,85E-02	2,94E-02	1,75E-03	8,48E-06	1,13E-06
Fe	7,96E-10	9,25E-10	2,17E-08	1,44E-07	1,13E-06	2,72E-07	6,47E-08	5,18E-08

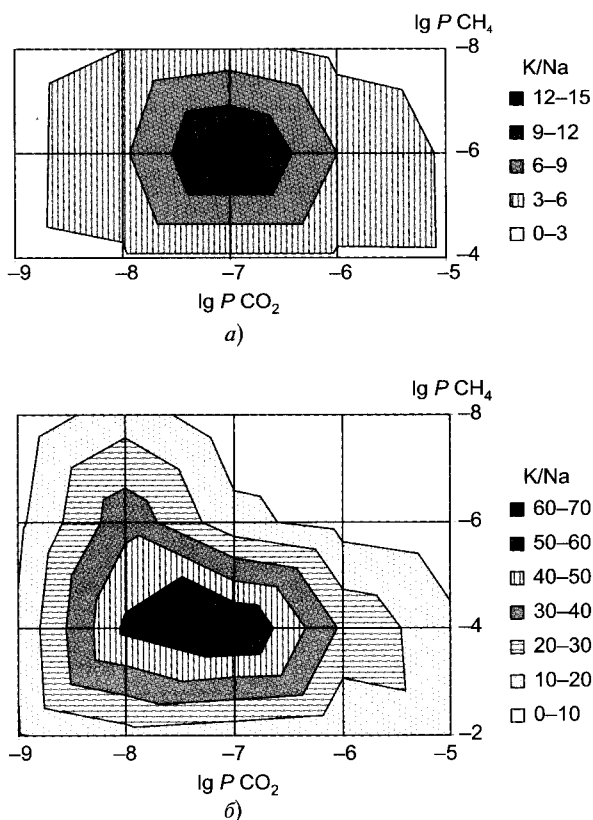


Рис. 8. Проекция сечения трехмерной диаграммы K/Na (водная фаза) —  $P(\text{CO}_2)$ — $P(\text{CH}_4)$  на плоскость  $P(\text{CO}_2)$ — $P(\text{CH}_4)$  для систем: (а) — «углистый хондрит — вода»; (б) — «примитивная мантия — вода», 25 °C

#### 4. Причины образования водной фазы с отношением $\text{K/Na} > 1$

Величины отношения  $\text{K/Na}$  в водной фазе системы «порода—вода» определяется исходным соотношением между этими элементами в породе и возможностью образования K-содержащих (микроклин, флогопит, Fe—селадонит, K—сапонит) и Na-содержащих (рибекит, Na—сапонит) минеральных фаз. Из табл. 4 видно, что молярные отношения  $\text{K/Na}$  в исходном составе рассматриваемых минеральных веществ всегда в пользу натрия. Для преобладания калия над натрием в водном растворе необходимо образование фаз, которые выведут натрий из водного раствора.

Согласно результатам моделирования (табл. 8, 9), такой фазой оказался минерал

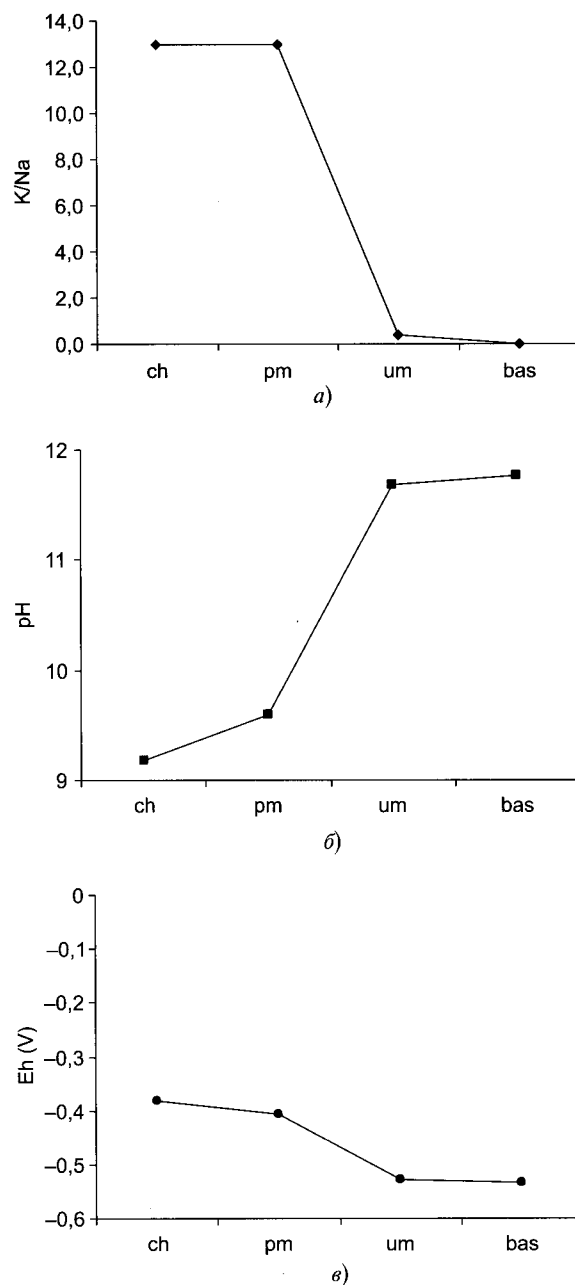
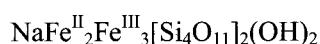


Рис. 9. Свойства водной фазы систем «вода — углистый хондрит (ch), примитивная мантия (pm), ультраосновная порода (um), основная порода (bas)» при  $P(\text{CO}_2) = 10^{-7}$  бар и  $P(\text{CH}_4) = 10^{-6}$  бар, 25 °C: (а) — отношение K/Na; (б) — pH; (в) — Eh

(рибекит), для образования которого благоприятна щелочная среда (гидроксил-содержащий силикат) и низкие значения Eh (содержит  $\text{Fe}^{\text{II}}$ )<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Отметим, что при моделировании список рассматриваемых минеральных фаз включал только те, для которых были известны термодинамические характеристики. Возможно, что при рассматриваемых параметрах существуют и другие (не принятые во внимание) минералы, препятствующие или способствующие накоплению натрия в водном растворе.



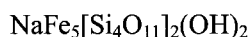
Таблица 10

Равновесный состав системы вода — ультраосновная порода открытой по  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  ( $10^{-6}$  бар) при  $25^\circ\text{C}$ 

$\lg P(\text{CO}_2)$	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3
<i>Равновесная минеральная ассоциация, моли</i>							
Антигорит	0	0	0	0	0	1,77E+01	1,64E+01
Апатит—ОН	7,04E-01	7,04E-01	7,04E-01	7,04E-01	7,04E-01	7,04E-01	7,04E-01
Хлорит	1,50E+02	1,50E+02	1,50E+02	1,50E+02	1,50E+02	0	0
Клинохлор	1,37E+01	1,37E+01	1,37E+01	1,37E+01	1,37E+01	1,37E+01	1,15E+01
Доломит	1,16E+01	1,16E+01	1,16E+01	1,16E+01	1,16E+01	1,16E+01	1,16E+01
Гетит	1,16E+02	1,16E+02	1,16E+02	1,16E+02	1,16E+02	1,16E+02	0
Магнезит	1,39E+02	1,39E+02	1,39E+02	1,39E+02	1,39E+02	1,92E+02	2,23E+02
Пирит	1,48E-01	1,52E-01	1,53E-01	1,54E-01	1,54E-01	1,55E-01	1,56E-01
Рутил	1,88E+00	1,88E+00	1,88E+00	1,88E+00	1,88E+00	1,88E+00	1,88E+00
Сидерит	0	0	0	0	0	0	1,16E+02
<i>Твердый раствор, молярная доля</i>							
Сапонит—Na	0	0	0	0	0	0	6,45E-01
Сапонит—K	0	0	0	0	0	0	3,25E-01
Сапонит—Ca	0	0	0	0	0	0	5,63E-04
Сапонит—Mg	0	0	0	0	0	0	3,04E-02
Сумма, моли	0	0	0	0	0	0	2,21E+00
<i>Водный раствор</i>							
pH	12,632	12,173	11,686	11,188	10,683	10,158	9,105
Eh (V)	-0,6	-0,566	-0,529	-0,493	-0,455	-0,417	-0,347
I	0,294	0,297	0,298	0,298	0,297	0,281	0,039
<i>Содержание элементов в водной фазе, моль/кг воды</i>							
K	8,88E-02	8,88E-02	8,88E-02	8,88E-02	8,88E-02	8,40E-02	2,63E-03
Na	2,12E-01	2,12E-01	2,12E-01	2,12E-01	2,12E-01	2,01E-01	3,53E-02
K/Na	<b>4,19E-01</b>	<b>4,19E-01</b>	<b>4,19E-01</b>	<b>4,19E-01</b>	<b>4,19E-01</b>	<b>4,19E-01</b>	<b>7,45E-02</b>
Mg	4,59E-05	1,58E-05	1,16E-05	1,08E-05	1,07E-05	1,09E-05	2,51E-05
Ca	1,05E-06	1,01E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,02E-06	1,72E-06
Fe	2,87E-09	8,65E-10	4,17E-10	9,61E-10	5,82E-09	4,19E-08	5,14E-08

Высокая щелочность, низкое значение Eh (табл. 10, 11) и образование рибекита (табл. 11) в минеральной ассоциации еще не гарантируют формирования водного раствора с  $\text{K/Na} > 1$ . Как видно для системы с основной породой (табл. 11), в равновесной минеральной ассоциации которой фаза  $\text{NaFe}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$  (рибекит) образуется одновременно с фазой  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (микроклин) или  $\text{KFeAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  (селадонит), накоплению K в водной фазе препятствует образование K-минералов.

Поскольку для образования фазы



(рибекит) необходимо Fe, то интересно рассмотреть зависимость K/Na от содержания Fe в минеральном веществе, взаимодействующем с водой. На рис. 10 показана зависимость K/Na в водной фазе от Fe/Mg в минеральном веществе для углистых хондритов (ромб), примитивной мантии (квадрат) и пород ультраосновного (треугольники) и основного (крестики) составов. Несколько фигуративных точек для ультраосновных и основных пород на рис. 10 показывают изменение отношения K/Na при увеличении содержания Fe за счет Mg в составе этих пород. Как видно из

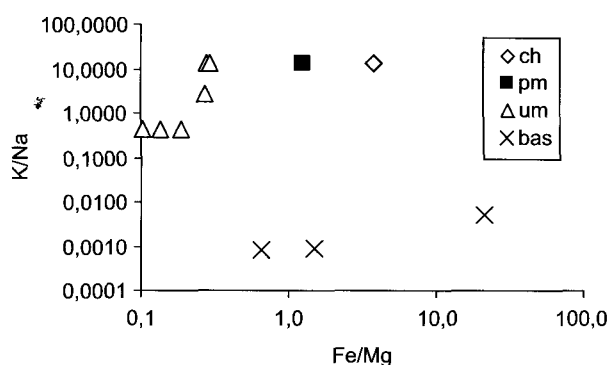
Таблица 11

Равновесный состав системы вода—основная порода открытой по  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  ( $10^{-6}$  бар) при 25°C

$\lg P(\text{CO}_2)$	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2
<i>Равновесная минеральная ассоциация, моли</i>								
Апатит	2,95E+01	2,68E+01	6,78E+00	6,89E+00	1,10E+01	1,10E+01	2,81E+01	7,65E+01
Апатит—ОН	7,04E-01	7,04E-01	7,05E-01	7,04E-01	7,04E-01	7,04E-01	7,04E-01	7,03E-01
Кальцит	0	0	5,20E+01	5,20E+01	5,41E+01	6,40E+01	9,91E+01	0
Селадонит-Fe	0	0	0	0	1,06E+01	1,06E+01	1,06E+01	1,06E+01
Клинохлор	0	0	0	0	0	0	3,68E+01	1,63E+01
Доломит	0	0	0	0	0	0	0	1,03E+02
Микроклин	1,06E+01	1,06E+01	1,06E+01	1,06E+01	0	0	0	0
Пирит	4,60E+00	4,60E+00	4,59E+00	4,63E+00	4,65E+00	4,66E+00	4,67E+00	4,67E+00
Кварц	6,57E+03	6,57E+03	6,66E+03	6,66E+03	6,67E+03	6,68E+03	6,99E+03	7,12E+03
Рибекит	2,53E+01	2,53E+01	2,53E+01	2,53E+01	2,32E+01	2,32E+01	2,32E+01	0
Рутил	0	0	0	0	0	9,89E+00	9,89E+00	9,89E+00
Сидерит	0	0	0	0	0	0	0	1,16E+02
Сфен	9,89E+00	9,89E+00	9,89E+00	9,89E+00	9,89E+00	0	0	0
Стильбит	1,45E+02	1,46E+02	1,49E+02	1,49E+02	1,46E+02	1,46E+02	1,11E+02	1,08E+02
Тремолит	2,78E+01	2,72E+01	0	0	0	0	0	0
<i>Твердый раствор, молярная доля</i>								
Сапонит—Na	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	0	0
Сапонит—K	6,00E-05	6,00E-05	6,00E-05	6,00E-05	5,26E-05	2,63E-05	0	0
Сапонит—Ca	1,16E-06	1,19E-06	1,28E-06	1,27E-06	1,27E-06	1,28E-06	0	0
Сапонит—Mg	5,47E-11	5,65E-11	1,09E-10	1,08E-09	1,08E-08	1,09E-07	0	0
Сумма, моли	2,50E+00	2,67E+00	1,02E+01	1,02E+01	1,02E+01	1,02E+01	0	0
<i>Водный раствор</i>								
pH	12,343	12,147	11,761	11,27	10,771	10,265	9,742	9,106
Eh (V)	-0,583	-0,564	-0,534	-0,497	-0,46	-0,423	-0,385	-0,34
I	0,268	0,461	0,845	0,832	0,828	0,832	0,852	0,631
<i>Содержание элементов в водной фазе, моль/кг воды</i>								
K	2,08E-04	3,92E-04	8,11E-04	8,01E-04	7,48E-04	5,35E-04	3,92E-04	2,95E-04
Na	2,61E-01	4,99E-01	1,04E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,03E+00	1,06E+00	7,44E-01
<b>K/Na</b>	<b>7,98E-04</b>	<b>7,85E-04</b>	<b>7,79E-04</b>	<b>7,79E-04</b>	<b>7,29E-04</b>	<b>5,17E-04</b>	<b>3,69E-04</b>	<b>3,97E-04</b>
Mg	7,60E-12	2,00E-11	1,35E-10	1,25E-09	1,23E-08	1,23E-07	8,81E-07	5,46E-06
Ca	1,99E-07	1,40E-06	7,49E-06	7,43E-06	7,43E-06	7,49E-06	7,71E-06	2,95E-06
Fe	1,38E-12	9,39E-13	8,16E-13	3,02E-12	2,94E-11	3,83E-10	5,33E-09	5,04E-08

рис. 10, формированию  $\text{K/Na} > 1$  благоприятно повышенное отношение  $\text{Fe/Mg}$  (углистый хондрит, примитивная мантия и ультраосновные составы с искусственно увеличенным содержанием железа). В системах «вещество основного состава — вода» в водной фазе отношение  $\text{K/Na} < 1$  даже при петрологически недопустимом увеличении отношения  $\text{Fe/Mg}$  в составе породы. Оцени-

вая зависимость отношения  $\text{K/Na}$  в водном растворе от состава минерального вещества, можно сказать, что формирование водной фазы с отношением  $\text{K/Na} > 1$  возможно при взаимодействии воды с веществом углистых хондритов или веществом примитивной мантии благодаря выведению натрия из водной фазы в составе Na, Fe содержащих алюмосиликатов.



**Рис. 10.** Зависимость отношения K/Na в водной фазе от отношения Fe/Mg в минеральном веществе для систем «вода — углистый хондрит (ch), примитивная мантия (pm), ультраосновная порода (um), основная порода (bas)» при  $P_{CO_2}$   $10^{-7}$  бар и  $P_{CH_4}$   $10^{-6}$  бар, 25 °C

## Закключение

При взаимодействии воды и вещества углистых хондритов или вещества примитивной мантии происходит формирование щелочного и восстановительного водного раствора с отношением  $K/Na > 1$ . Такой процесс имел место на поверхности Земли, когда происходило образование Fe-содержащего ядра и силикатной мантии из первичного хондритового вещества ( $3FeO = Fe + Fe_2O_3$ ), в системе, открытой к первичной восстановительной азотно-метаново-углекислой атмосфере, т. е. в первые сотни миллионов лет. Дальнейшая дифференциация вещества при образовании земной коры, в целом, не была благоприятна формированию водных растворов с  $K/Na > 1$ .

Если принять концепцию об образовании (развитии) первичной клетки в водной среде с  $K/Na > 1$ , то возникновение (или развитие привнесенной) жизни на Земле происходило в период дифференциации первичного хондритового вещества на ядро и мантию (в первые сотни миллионов лет формирования планеты) в щелочном ( $pH = 9-10$ ), восстановительном ( $Eh = -400 \pm 50$  мВ) водном растворе при температуре 50–60 °C при равновесии с азотной атмосферой, содержащей  $CH_4$  (парциальные давления  $10^{-2}-10^{-8}$  бар),  $CO_2$  (парциальные давления  $10^{-5}-10^{-8}$  бар),  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$  и другие газы.

Сравнение результатов моделирования с данными о солевом составе внутриклеточного раствора (табл. 12) (Трифонов, 2009) указывает на соответ-

**Таблица 12**

Состав внутриклеточной жидкости (ммоль/л),  
по (Трифонов, 2009)

$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Cl^-$	$HCO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}$
10	140	0,0001	12	4	10	75	2

ствие между результатами моделирования и аналитическими определениями для K, Na, Mg при несоответствии концентраций Ca и  $PO_4$ , что остается предметом дальнейших исследований.

## Литература

- Борисов М. В., Шваров Ю. В. (1976) Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во. МГУ. 455 с.
- Виноградов А. П. (1967) Введение в геохимию океана. М.: Наука. 215 с.
- Галимов Э. М. (1967) Об эволюции углерода Земли // Геохимия. № 5. С. 530–536.
- Галимов Э. М. (2005) Предпосылки и условия возникновения жизни. Задачи исследования // Геохимия. № 5. С. 467–484.
- Галимов Э. М., Рыженко Б. Н. (2008) Разрешение K/Na биогеохимического парадокса // Доклады АН. Т. 421. № 3. С. 375–377.
- Галимов Э. М., Рыженко Б. Н., Черкасова Е. В. (2010) Реконструкция состава первичной водной фазы Земли. 1. Образование из вещества углистых хондритов // Геохимия. № 6. С. 563–569.
- Галимов Э. М., Рыженко Б. Н., Черкасова Е. В. (2011) Реконструкция состава первичной водной фазы Земли. 2. Образование из вещества // Геохимия (в печати).
- Гинецинский А. Г. (1964) Физиологические механизмы водно-солевого равновесия. М.-Л.: Наука. 427 с.
- Наточин Ю. В. (2005) Роль ионов натрия как стимула в эволюции клеток и многоклеточных животных // Палеонтологический журнал. № 4. С. 19–24.
- Наточин Ю. В. (2006) Физико-химические детерминанты физиологической эволюции: от протоклетки к человеку // Росс. Физиол. журн. им. И. М. Сеченова. Т. 92. № 1. С. 57–71.
- Наточин Ю. В., Ахмедов А. М. (2005) Физиологические и палеогеохимические аргументы новой гипотезы стимула эволюции эукариот и многоклеточных животных. ДАН. Т. 400. № 6. С. 836–839.
- Наточин Ю. В., Рыженко Б. Н., Галимов Э. М. (2008) Роль солевого состава (K/Na) водной среды в биологической эволюции / Проблемы зарождения и эволюции биосферы. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS. 1,50.404–408.
- Проссер Л. (1977) Неорганические ионы // Сравнительная физиология животных. Т. 1. М.: Мир. С. 177–240.

- Розанов А. Ю. (2003) Ископаемые бактерии, седиментогенез и ранние стадии эволюции биосферы // Палеонтол. журн. № 6. С. 41–49.
- Рыженко Б. Н., Барсуков В. Л., Князева С. Н. (1997) Химические характеристики (состав, pH, Eh) систем «порода—вода». II Системы «диорит—вода» и «габбро(базальт)—вода» // Геохимия. № 12. С. 1227–1254.
- Рыженко Б. Н., Барсуков В. Л., Князева С. Н. (2000) Химические характеристики (состав, pH, Eh) систем «порода—вода». III Системы «пироксенит—вода» и «дунит—вода» // Геохимия. № 6. С. 618–642.
- Рыженко Б. Н., Коваленко Н. И. (2002) Экспериментальное определение окислительно-восстановительного потенциала систем «порода-вода». 3. Системы «базальт—вода» и «дунит—вода» при 400 °C, 1 кбар. Общие выводы // Геохимия. № 11. С. 1178–1186.
- Стирин А. С., Гаврилова Л. П. (1971) Рибосома. М.: Наука. 254 с.
- Трифонов Е. В. (2009) Психофизиология человека. Русско-англо-русская энциклопедия. 13 изд.
- Шваров Ю. В. (1999) Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. № 6. С. 646–652.
- Шваров Ю. В. (2008) HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемое Windows // Геохимия. № 8. С. 890–897.
- Шварцев С. Л. (1998) Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра. 366 с.
- Шноль С. Э. (1979) Физико-химические факторы биологической эволюции. М.: Наука.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar // Geochim. Cosmochim. Acta. V. 53. № 2. P. 197–214.
- Douzery E. J., Snell E. A., Baptiste E., Delsuc F., Philippe H. (2004) The timing of eukaryotic evolution: Does a relaxed molecular clock reconcile proteins and fossils? // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V. 101. P. 15386–15391.
- Halliday A. N. (2003) The origin and earliest history of the Earth // Treatise on Geochemistry. Elsevier. V. 1. P. 544–545.
- Maden B. E. H., Monro R. E. (1968) Ribosome-catalyzed peptidyl transfer // European Journal of Biochemistry. V. 6. P. 309–316.
- Monro R. E., Marcker K. A. (1967) Ribosome-catalyzed reaction of puromycin with a formylmethionine-containing oligonucleotide // Journal of Molecular Biology. V. 25 P. 347–350.
- Mulkidjanian A. Y., Bychkov A. Yu., Dibrova D. V., Galperin M. Y., Koonin E. V. (2012) Origin of first cells at terrestrial, anoxic geothermal fields. PNAS 109. E821–E830.
- Palme H., O'Neill H. St. C. (2003) Cosmochemical estimates of mantle composition // Treatise on Geochemistry. Elsevier. V. 2. P. 13
- Rauchfuss H. (2008) Chemical Evolution and the Origin of Life. Springer. 354 p.

---

## ВРЕМЯ ЗАРОЖДЕНИЯ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ КОРЫ В РАННЕЙ ИСТОРИИ ЗЕМЛИ: ИЗОТОПНОЕ И ГЕОХИМИЧЕСКОЕ (U–Th–Pb, Lu–Hf, REE) ИЗУЧЕНИЕ ТЕРРИГЕННЫХ ЦИРКОНОВ АРХЕЙСКИХ МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД САРМАТИИ

---

Е. В. Бибикова<sup>(\*)</sup>, А. А. Федотова<sup>(\*)</sup>, С. Клаэссон<sup>(\*\*)</sup>,  
М. О. Аносова<sup>(\*)</sup>, Л. В. Шумлянский<sup>(\*\*\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> *Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.*  
bibikova@geokhi.ru

<sup>(\*\*)</sup> *Swedish Museum of Natural History.*  
stefan.claesson@nrm.se

<sup>(\*\*\*)</sup> *Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины.*  
bibikova@geokhi.ru

Одним из подходов к установлению времени зарождения ранней коры Земли, получивших в последние годы развитие во всем мире, явилось изучение терригенных цирконов древнейших метаосадочных пород методами локального анализа.

В пределах Украинского щита магматические породы палеоархейского возраста были установлены ранее на двух ограниченных участках. Изучая цирконы древних осадочных пород, мы рассчитывали определить возраст и оценить масштабы развития ранней коры в пределах щита.

Нами были изучены и датированы методами масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) и лазерной абляции (LA–ICP–MS) цирконы из метаосадков Сорокинской и Федоровской структур Приазовского домена Украинского щита. Был также изучен изотопный состав гафния древнейших цирконов. Показана перспективность изотопного датирования древнейших терригенных цирконов и установления их геохимических особенностей методом лазерной абляции. В изученных структурах обнаружены цирконы возрастом, превышающим 3,6–3,7 млрд лет. Геохимические особенности древнейших цирконов говорят в пользу того, что непосредственным источником их были породы тоналитового состава. Исходный протолит тоналитов (базитового состава), согласно данным Lu–Hf изотопной системы цирконов, имел возраст до 4,2–4,1 млрд лет.

### Введение

Все существующие изотопно-геохронологические методы оценивают возраст планеты Земля в 4,56 млрд лет. Одна из основных геохронологических проблем для самого раннего периода эволюции Земли — это установление времени заро-

ждения и масштабов ранней коры континентального типа.

Неоценимый вклад в изучение ранней коры Земли вносит акцессорный циркон древнейших пород. В силу своей устойчивости к механическому и химическому воздействию он сохраняется как в магматических, так и осадочных породах. В то же время циркон содержит неоценимую геохронологическую (U–Th–Pb изотопная система) и геохимическую информацию: изотопный состав гафния, изоморфно замещающего цирконий в структуре минерала, позволяет судить о первичной природе расплава, в котором минерал кристаллизовался; изотопный состав кислорода и распределение редкоземельных элементов говорят о генезисе минерала в породе.

---

Авторы выражают благодарность М. Вайтхаузу (Swedish Museum of Natural History) за предоставленную возможность проведения изотопных анализов на масс-спектрометре вторичных ионов в Стокгольме, Я. В. Бычковой, в. н. с. ГЕОХИ РАН, за проведенный анализ редких и редкоземельных элементов в метаосадках методом ICP MS. Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 25 и Программы ОНЗ РАН № 4, а также Российского фонда фундаментальных исследований, программы № 09–05–00226 и № 08–05–90416 Укр.

В последние годы возрасты в 4,4–4,0 млрд лет установлены как для терригенных цирконов из конгломератов блока Илгарн (Австралия), так и для цирконов в ортогнейсах Акаста (Канадский щит). Судя по изотопно-геохимическим параметрам, древнейшие цирконы формировались в относительно кислых магмах, при участии водной фазы. Это открытие вызвало бурную дискуссию о времени и масштабах формирования ранней коры Земли. Сформировалось два контрастных решения проблемы: кора континентального типа уже существовала 4,4 млрд лет назад (*Wilde et al., 2001*) или ранняя континентальная кора Земли могла сформироваться только после 3,8 млрд лет, после прекращения интенсивной бомбардировки поверхности Земли метеоритами (*Kamber, Moorbath, Whitehouse, 2002*). Авторы второй публикации убеждены, что активная бомбардировка планеты метеоритами до 3,8 млрд лет назад препятствовала формированию континентальной коры Земли, а обнаруженные древние цирконы говорят лишь о локальных кислых выплавках, возникавших в местах ударов крупных метеоритов.

U–Th–Pb изотопная система цирконов магматического генезиса определяет время кристаллизации минерала. Однако и эта изотопная система цирконов имеет определенные ограничения при датировании древнейших пород. С течением времени под воздействием радиоактивного излучения урана и тория кристаллическая структура цирконов переходит в полу- или полностью метамиктное состояние. Такие цирконы легко вступают в элементный и изотопный обмен с окружающей средой, могут терять накопленный радиогенный свинец. В ходе дальнейшей метаморфической истории произошедшие нарушения в составе минерала будут закреплены в перекристаллизованной структуре. По цирконам, прошедшим метамиктную стадию, могут быть получены как заниженные, так и завышенные значения возраста (*Black et al., 1986*).

Одним из подходов к установлению времени зарождения ранней коры Земли, получивших развитие во всем мире, явилось изучение терригенных цирконов древнейших метаосадочных пород. Процессы седиментации, выветривания, транспортировки, гравитации концентрируют в осадочных породах более представительный для целого домена состав, усредняют состав обнаженной на момент седиментации поверхности континента.

Детритовые цирконы терригенных осадочных пород являются наиболее представительным материалом распределения возрастов в эродированном сегменте и, следовательно, являются основой при разработке моделей формирования и эволюции ранней коры Земли.

Содержащаяся в терригенных цирконах изотопная и геохимическая информация может проливать свет на первичную природу пород уже денудированных с поверхности Земли и недоступных непосредственному изучению. Самыми древними сохранившимися коровыми образованиями нашей планеты являются терригенные цирконы, обнаруженные в конгломератах и песчаниках зеленокаменного пояса Илгарн (Западная Австралия) возрастом около 3,0 млрд лет. Возраст 10 % цирконов, по результатам анализа на ионном микрозонде SHRIMP, превышают 4,0 млрд лет, достигая в единственном зерне 4,4 млрд лет. Именно цирконы в кварцитах и конгломератах блока Илгарн позволили подойти к расписывке возраста и первичной природы самой ранней коры Земли ( $\geq 4,0$  млрд лет), хотя протолита этих пород уже не сохранилось (*Wilde et al., 2001*). Этот не доживший до нашего времени континент является на сегодняшний день единственным континентом, возникшим в эпоху хадей (4,5–3,8 млрд лет), предшествующую архею в современной геохронологической шкале (*A Geologic Time Scale, 2004*). Изотопный состав гафния и кислорода в древнейших цирконах, распределение редкоземельных элементов в них позволяют, по мнению авторов, говорить о возникновении первой коры среднекислого состава и о существовании воды на земной поверхности ранее 4,0 млрд лет назад.

Однако как возраст отдельных зерен и их частей, так и поведение различных изотопных систем в этих цирконах крайне неустойчиво. В цирконовой фракции преобладают кристаллы возрастом 3,6–3,7 млрд лет, что соответствует возрасту вмещающих пояс гнейсов. В цирконах полностью разрушена Sm–Nd изотопная система, что ставит под сомнение и данные о распределении в них редкоземельных элементов, показатель, часто используемый как критерий генезиса цирконов. Как изотопный состав кислорода, так и температурные условия их формирования, определенные по титановому геотермометру, также не позволяет делать однозначные заключения об условиях кристалли-

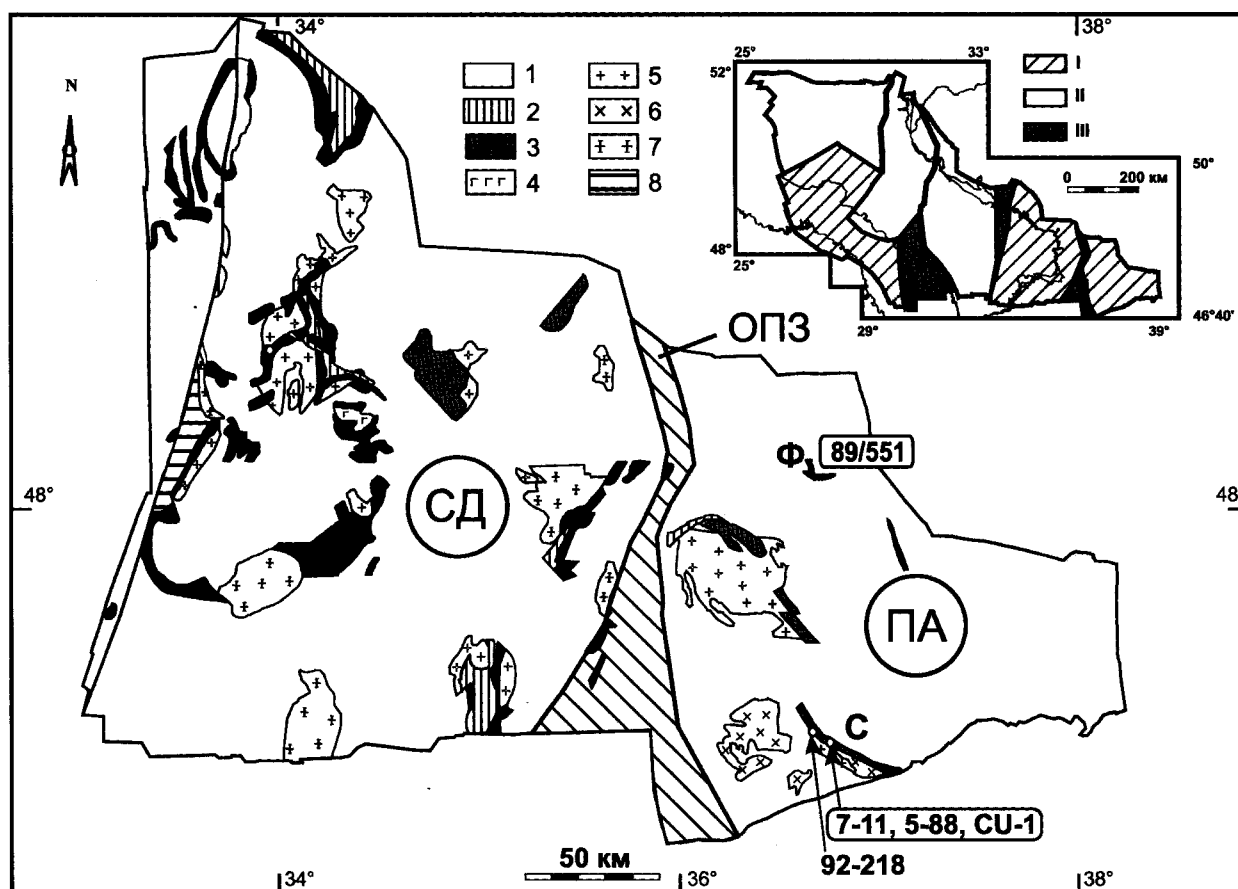


Рис. 1. Схема строения Приднепровского и Приазовского доменов Украинского щита. Архейские кристаллические породы (1–7) Среднеприднепровского (СД) и Приазовского (ПА) мегаблоков Украинского щита: 1 — гранулиты и гнейсы; 2–3 — породы зеленокаменных поясов, 2 — метасадочные, 3 — вулканогенно-осадочные; 4 — габброиды; 5 — тоналиты; 6 — гранодиориты; 7 — калиевые граниты; 8 — палеопротерозойские комплексы. ОПЗ — Орехово-Павлоградская шовная зона; Ф — Федоровская, С — Сорокинская зеленокаменные структуры. Показаны точки отбора проб и их номера. На врезке: архейские (I), палеопротерозойские (II) мегаблоки Украинского щита и шовные зоны (III)

зации минералов (Nemchin et al., 2006, Valley et al., 2006). Более того, нахождение «метамиктных» цирконов в водной среде при формировании осадков не могло не привести к нарушению всех изотопных систем, включая U–Pb, определяющую возраст кристаллизации минерала. Все это не позволяет однозначно интерпретировать возрастные данные, полученные по подобным цирконам для суждения об их возрасте и генезисе. Это относится и к единичным древним цирконам в гнейсах Акаста (Канада), которые многие исследователи рассматривают как ксенокристы некоего протолита пород в ортогнейсах (Kamber et al., 2001). Таким образом, вопрос о существовании ранней коры Земли средне-кислого состава уже 4,4 млрд лет назад нельзя считать окончательно решенным.

Роль циркона в изучении ранней истории Земли возросла с развитием методов изотопной

геологии, в первую очередь, с разработкой масс-спектрометров вторичных ионов и различных методик датирования цирконов методом лазерной абляции на ICP MS, позволяющих проводить полное изотопно-геохронологическое исследование в точке минерала размером 30–20 мкм и менее.

## 1. Зеленокаменные структуры Приазовского блока. Геологическое строение

На территории Восточно-Европейского крона самые древние образования палеоархейского возраста были обнаружены в пределах Сарматии (Украинский щит и Воронежский кристаллический массив). Согласно современным представлениям, Украинский щит состоит из отдельных бло-

ков, разделенных глубинными разломами, сутурными зонами (рис. 1, врезка). Наиболее древние породы известны в двух высоко метаморфизованных регионах: Подольском на западе и Приазовском на востоке щита. Цирконы возрастом в 3,6–3,7 млрд. лет, были нами ранее датированы в центральной части щита — в тоналитах и ультрабазитах Новопавловского комплекса, вскрытого скважинами в пределах Орехово-Павлоградской тектонической зоны, расположенной между Среднеприднепровским и Приазовским доменами, а также на западе щита — в тоналитах и эндербитах днестрово-бугской серии, вблизи Голованенской сутурной зоны, расположенной вдоль восточной границы Подольского блока (Бибикова, 1989, 2004; Bibikova, Baadsgaard, 1986; Bibikova, Willimms, 1990; Claesson et al., 2006).

Зеленокаменные пояса на Приазовском блоке представлены многочисленными наложенными (рифтогенными) структурами: Новогоровской, Косивцевской, Сорокинской, Федоровской и др. (рис. 1). Они представляют собой моноклинальные или синклиналильные структуры шириной до 1,5 км, которые расположены в пределах крупных региональных разломов, разделяющих блоки раннеархейской консолидации (Зеленокаменные пояса..., 1988; Щербак, 2005).

В данном исследовании мы подошли к изучению ранней коры Украинского щита путем изотопного датирования цирконов и изучения Sm–Nd изотопной системы метаосадочных пород Сорокинской (расположенной на юге) и Федоровской (расположенной в северной части) зеленокаменных структур Приазовского домена (рис. 1).

**Сорокинская зеленокаменная структура** расположена в юго-восточной части Приазовского домена (рис. 1). Длина структуры около 35 км, ширина — до 1,2 км. Осадочно-вулканогенные породы смяты в синклиналинную складку с симметричным строением крыльев. Прослеживается метаморфическая зональность пород от зеленосланцевой до эпидот-амфиболитовой. Осадочно-вулканогенные породы, составляющие Сорокинскую зеленокаменную структуру, относятся к осипенковской серии, в которой выделяются две свиты: ольгинская (нижняя) и крутобалкинская. Примерная мощность как ольгинской, так и крутобалкин-

ской свиты составляет 500 метров. В ольгинской свите преобладают метаморфизованные вулканиты, в крутобалкинской — метатерригенно-осадочные породы. Крутобалкинская свита залегает с угловым несогласием на вулканогенно-осадочных отложениях ольгинской свиты. 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) (Артеменко, 1997; Артеменко и др., 2001, Бобров и др., 2000; Лавриненко и др., 1973; Щербак и др., 1995).

Возраст пород осипенковской серии долгое время был предметом дискуссий и разногласий. Первоначально (до начала 80-х годов) их считали протерозойскими образованиями. Затем появились доказательства того, что метабазитовые толщи интродуцированы гранодиоритами шевченковского комплекса, возраст которых 2,8 млрд лет. Метапесчаники и метагравелиты крутобалкинской свиты прорваны гранодиоритами Осипенковского массива возрастом 2,83 млрд лет, что свидетельствует об архейском возрасте свиты.

**Федоровская грабен-синклиналь**, сложенная слабометаморфизованной сланцевой толщей, расположена в зоне сочленения Донецкого авлакогена с Приазовским кристаллическим массивом. Она приурочена к субширотной тектонической зоне, ограничивающей с севера Ремовскую антиклиналь субмеридионального простирания, сложенную породами западноприазовской серии. На фоне структур северо-западного простирания, Федоровская грабен-синклиналь anomalно выделяется субширотным простиранием и прослежена на расстоянии 19–20 км. По зонам тектонических разломов, ограничивающих структуру, она контактирует с метаморфическими породами западноприазовской серии.

Федоровская грабен-синклиналь представляет собой ассиметричную синклиналинную складку с крутыми южными (70–80°) и более пологими (60–70°) северными крыльями. Размах крыльев



складки достигает 4 км. Она сложена толщей закономерно чередующихся сланцев (биотитовых, двуслюдяных, биотит-гранатовых, силлиманит-биотит-гранатовых, силлиманит-кордиерит-биотит-гранатовых, биотит-амфиболовых, амфиболовых, иногда с пироксеном), графитсодержащих и карбонатных пород (мраморов и кальцифиров), общей мощностью 2250 м. По набору литологических разностей и петрографическому составу слагающих пород, характеру их переслаивания, наличию маркирующих горизонтов в разрезе Федоровской грабен-синклинали выделяются три последовательно сменяющихся пачки пород, содержащих многочисленные согласные и секущие жилы пегматитов микроклинового, микроклин-плагноклазового, сподумен-альбитового состава. Нижняя пачка — глиноземистая, средняя — карбонатная, верхняя — амфиболитовая. Наличие в нижней части разреза метаосадочной пачки силлиманит-гранат-биотитовых сланцев, которые являются метаморфизованными продуктами выветривания более древних пород западноприазовской серии, указывает на наличие стратиграфического перерыва с породами западноприазовской серией. Подавляющее большинство сланцевых и карбонатных пород образовались в результате регионального метаморфизма первично-осадочных глинистых, песчаных, песчано-глинистых, железисто-кремнистых, мергелистых и известковистых пород. Сланцы и амфиболиты Федоровской грабен-синклинали, в отличие от пород фундамента, не затронуты процессами мигматизации. В них выделяются многочисленные секущие жилы пегматитов микроклинового, микроклин-плагноклазового и сподумен-альбитового состава (*Пояснювальна записка...*, 2006).

Надежные геохронологические данные о возрасте сланцево-карбонатной толщи Федоровской грабен-синклинали отсутствуют. В последние годы появилась датировка в 2735 млн лет для гранитов январского комплекса, прорывающего породы сланцевой толщи (*Исаков и др.*, 2010). Однако существуют и альтернативные представления о палеопротерозойском возрасте толщи, поскольку строгая датировка, равная 2085 млн лет, есть только для прорывающих толщу анадольских гранитов (*Васильченко и др.*, 1992).

## 2. Методика исследований

### 2.1. U–Pb метод

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). Одна проба мусковит-биотитовых гнейсов (92–218) была отобрана в районе хутора Сороки. Также было проведено изотопное датирование цирконов, выделенных из двуслюдяного гнейса осадочного генезиса Федоровской структуры (проба 89–551).

Акцессорные цирконы выделялись из проб весом 10–15 кг по стандартной методике, основанной на сочетании магнитной сепарации и разделения в тяжелых жидкостях в ИГМР НАН Украины. Подготовка навесок монофракций цирконов для изотопного анализа осуществлялась вручную под бинокулярным микроскопом. Изучение морфологии и внутреннего строения кристаллов цирконов проводилось в проходящем и отраженном свете. Внутреннее строение цирконов было изучено по катодолюминесцентным изображениям. Для датирования отбирались преимущественно цирконы первой разновидности с видимыми внутренними ядрами.

Изотопное датирование цирконов было проведено U–Th–Pb локальным методом на масс-спектрометре вторичных ионов CAMECA 1270, NORDSIM, в Шведском музее Естественной истории в Стокгольме, а также для некоторых проб методом лазерной абляции на масс-спектрометре высокого разрешения Element-XR с ионизацией в индуктивно-связанной плазме LA-ICP-MS в ГЕОХИ РАН.

**NORDSIM.** При исследовании на масс-спектрометре вторичных ионов цирконы, вместе с цирконом-стандартом были запечатаны в таблетку эпоксидной смолы и приполированы до вскрытия центральных частей кристаллов. Перед анализом на таблетку напылялось золото. Первичный ионный пучок состоял из  $O_2^+$ , который первоначально воздействовал на эллипсоидную область кристалла размером 25 мкм × 40 мкм. Анализ вторичных ионов осуществлялся при разрешении

прибора в 5600, что позволяло надежно разделять все необходимые атомные массы. Более подробное изложение методики анализа можно найти в публикациях (Whitehouse *et al.*, 1997, 1999). Точность измерения изотопного состава свинца — 0,1–0,3 %, точность измерения U–Pb изотопных отношений — 1–3 %.

**LA-ICP-MS.** 42 зерна циркона для U–Pb геохронологического датирования и определения содержания редких элементов были проанализированы методом лазерной абляции на масс-спектрометре высокого разрешения Element-XR с ионизацией в индуктивно-связанной плазме LA-ICP-MS. При анализе использовались следующие параметры измерений: диаметр кратера — 30–40 мкм, частота импульсов лазерного излучения — 4 Hz. Анализ производился блоками, которые задавались при помощи пакета программ Element XR. Каждый блок начинается и заканчивается анализом стандартов, между которыми проводится измерение неизвестных образцов. Для U–Pb геохронологического датирования были использованы в качестве стандартов цирконы GJ-1 и 91500 (Косицын и др. 2009).

## 2.2. Sm–Nd изотопный метод

Sm–Nd изотопное исследование проводилось по методике, принятой в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН. Навеска валовой пробы в 20–30 мг после добавления смешанного трассера  $^{150}\text{Nd} + ^{149}\text{Sm}$  растворялась в смеси плавиковой и азотной кислот (5 : 1) в термостате при температуре 200 °C. Полученный раствор выпаривался и осадок переводился в хлоридную форму. Выделение самария и неодима проводилось в две стадии методом ионообменной хроматографии. На первой стадии выделялась сумма редкоземельных элементов на катионите DOWEX 50W-X8, на второй стадии проводилось разделение неодима и самария с использованием реагента HDEHP. Величина холостого загрязнения в лаборатории составила 0,03 нг для Sm, и 0,1 нг для Nd. 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  $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,241572$ , что соответствует  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$ . Модельные возрасты пород  $T_{\text{DM}}$  (DePaolo, 1981) рассчитаны исходя из следующих значений для деплетированной мантии:  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,513151$ ,  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0,212$ .

## 3. Результаты исследования

### 3.1. Сорокинская структура

Нами был определен состав 4 проб метаосадочных пород Сорокинской структуры и одна проба метаосадков Федоровской структуры (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав метаосадочных пород зеленокаменных структур Приазовского домена Украинского щита

Оксид, %	(1) 89/551	(2) CU1	(3) 7/11	(4) 7/12	(5) 5/88	(6) 92–218
SiO <sub>2</sub>	66,72	75,78	71,72	71,54	74,98	72,40
TiO <sub>2</sub>	0,321	0,46	0,43	0,46	0,57	0,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,72	10,81	13,42	13,31	11,16	12,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,17	3,93	0,83	0,19	1,41	1,40
FeO	—	—	3,72	4,07	2,51	2,60
MnO	0,052	0,05	0,03	0,01	0,10	0,06
MgO	2,15	1,75	1,52	1,42	1,14	2,30
CaO	2,36	1,68	2,01	2,12	1,77	1,50
Na <sub>2</sub> O	3,71	2,84	3,82	4,26	2,60	2,40
K <sub>2</sub> O	4,23	1,73	1,22	1,25	1,42	1,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,154	0,06	0,09	0,10	0,19	0,05
H <sub>2</sub> O-	—	—	0,11	0,09	0,18	0,70
П. п. п.	1,78	0,59	0,72	0,72	2,21	1,68
Сумма	99,83	99,86	99,66	99,56	100,24	99,87
ч. на млн						
Ba	265	795	601	645	580	577
Sr	695	256	259	174	151	124
Co	19	39	10,9	9,1	9,7	16,5
Cr	74	71	103	90,2	78,1	144
Cs	4,8	1,7	2,5	2,0	0,9	2,6
Hf	4,0	1,8	2,3	2,7	3,4	2,5
Nb	13	4,3	4,2	4,8	3,7	4,4
Ni	35	44	38,3	31,4	21,2	62,8
Rb	117	43	39,1	7,4	21,4	61,0
Sc	7,5	8,2	6,8	5,8	5,7	9,4
Th	11	6,4	5,8	5,6	6,6	5,0

Окончание таблицы 1

Оксид, %	(1) 89/551	(2) CU1	(3) 7/11	(4) 7/12	(5) 5/88	(6) 92–218
Ti	1986	1980	1932	2011	1575	2223
V	60	46	49,5	48,2	42,6	64,0
Y	11	6,7	5,0	4,6	5,4	3,9
Zn	159	57	26,5	27,8	23,3	42,9
Zr	155	69	85,6	103	104	87,7
La	39	25	26,94	33,51	29,63	21,50
Ce	73	45	83,89	62,40	79,63	58,41
Pr	7,99	4,82	9,23	6,81	8,55	6,44
Nd	29	17	33,67	24,08	29,69	23,03
Sm	4,91	2,69	5,38	3,87	4,96	3,87
Eu	1,43	0,76	2,01	1,33	1,53	1,57
Gd	3,99	2,29	4,83	3,47	4,65	3,32
Tb	0,48	0,29	0,62	0,43	0,58	0,44
Dy	2,21	1,38	2,78	1,84	2,65	1,79
Ho	0,38	0,25	0,51	0,31	0,51	0,30
Er	1,12	0,69	1,39	0,91	1,46	0,86
Tm	0,16	0,09	0,16	0,12	0,21	0,11
Yb	0,98	0,57	1,08	0,70	1,32	0,68
Lu	0,14	0,09	0,15	0,11	0,19	0,10
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	—	—	16,9	32,3	15,2	21,4
Cr/V	1,2	1,5	2,1	1,9	1,8	2,3
Ni/Co	1,8	1,1	3,5	3,5	2,2	3,8

*Примечание.* Измерения проводились на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Finnigan Element XR. Калибровка чувствительности прибора по всей шкале масс осуществлялась с помощью стандартных 68-элементных растворов (ICP-MS-68A, HPS, растворы А и В), включающих все анализируемые в пробах элементы. В качестве стандартных использовались аттестованные образцы GSP-2 (гранодиорит) и BIR-1 (базальт) USGS. Пределы обнаружения элементов составляли от 0,01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов с возрастанием до 0,1 нг/г для легких элементов. Погрешность анализа составляла 1–3 отн. %. Для расчета концентраций элементов использовалась серия калибровочных растворов, приготовленных из стандартного раствора ICP-MS-68A, HPS (А и В) с диапазоном концентраций 0,05–5 ppb.

1 — гнейс метасадочного происхождения, Федоровская структура (89–551);

2 — гнейс метасадочного происхождения, Сорокинская структура, балка Собачья (CU1);

3 — то же (7–11);

4 — то же (7–12);

5 — то же (5–88);

6 — Му-Ви гнейс, д. Сороки (92–218).

Из анализа данных видно, что гнейсы и кварциты Сорокинской и Федоровской структур Приазовского блока приближаются по содержаниям элементов-примесей, в том числе РЗЭ (La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub> от 17 до 32) к породам тоналит-гранодиоритовых серий и не проявляют сходства с постархейскими глинистыми сланцами и с архейскими аргиллитами (рис. 2) (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). Отношения Cr/Ni, Co/V для изученных нами первично осадочных пород Приазовского блока выше, чем для среднеархейских аргиллитов (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). Это указывает на то, что в области сноса присутствовали в некотором количестве магнезиальные мафит-ультрамафитовые породы. Цирконы, выделенные из метасадочных пород были изучены минералогически, были получены катодолюминесцентные изображения, приведенные для некоторых зерен на рис. 3А, 3Б. Катодолюминесцентные изображения продемонстрировали двухфазное строение большинства зерен — ядро, часто очень неоднородное и одно или несколько обрастаний. Как правило, зерна, имеющие метаморфическое обрастание также обкатаны с поверхности, что свидетельствует о протекании метаморфических событий до процесса седиментации.

Изотопное датирование цирконов проведено U–Th–Pb изотопным методом на ионном микрозонде NORDSIM, в Стокгольме. Результаты исследования приведены в табл. 2 и на графиках (рис. 4).

### 3.2. Федоровская структура

Образцы для изотопного исследования были отобраны из скважины 0152, разбуренной в 70 годы прошлого столетия и расположенной на левом берегу р. Мокрые Ялы, в 1,9 км южнее с. Федоровка. В структурном отношении скважина находится в центральной части Федоровской грабен-синклинали. Скважиной вскрыты биотитовые сланцы верхней амфиболитовой пачки.

Изученная проба 89–551 представляет собой двуслюдяной гнейс осадочного генезиса (скважина 0152, интервал 53,8–63,0 м). Минеральный состав породы (в %): плагиоклаз — 83, биотит — 5, кварц — 3–5, микроклин — 2, мусковит — 2, карбонат — 2–3, рудный минерал — 1, апатит и циркон в единичных зернах.

В пробе выделяется три разновидности циркона. Первая разновидность представлена удли-

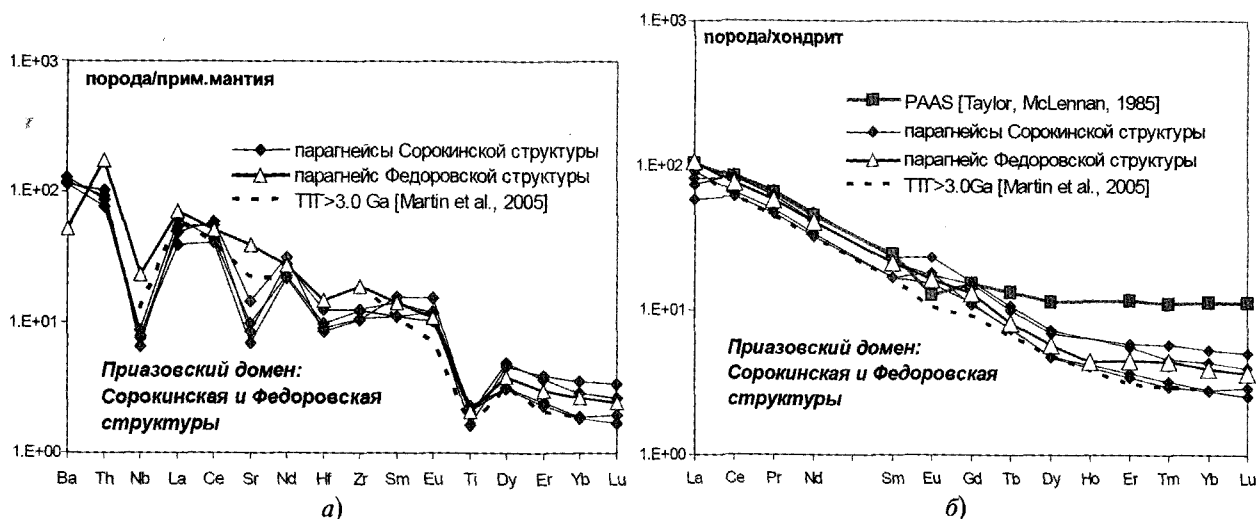


Рис. 2. Распределение РЗЭ и мультиэлементные диаграммы для метасадочных пород Федоровской и Сорокинской структур Приазовья. Значения концентраций микроэлементов для хондрита С1 и примитивной мантии по (Тейлор С. Р., Мак-Леннан, 1988). Для сравнения приведены графики для постарейших глинистых сланцев PAAS (Тейлор С. Р., Мак-Леннан, 1988), усредненного состава пород комплексов ТТГ с возрастом более 3 млрд лет (Martin et al., 2005), и типичного дацита Верховцевской зеленокаменной структуры (Samsonov et al., 1996)

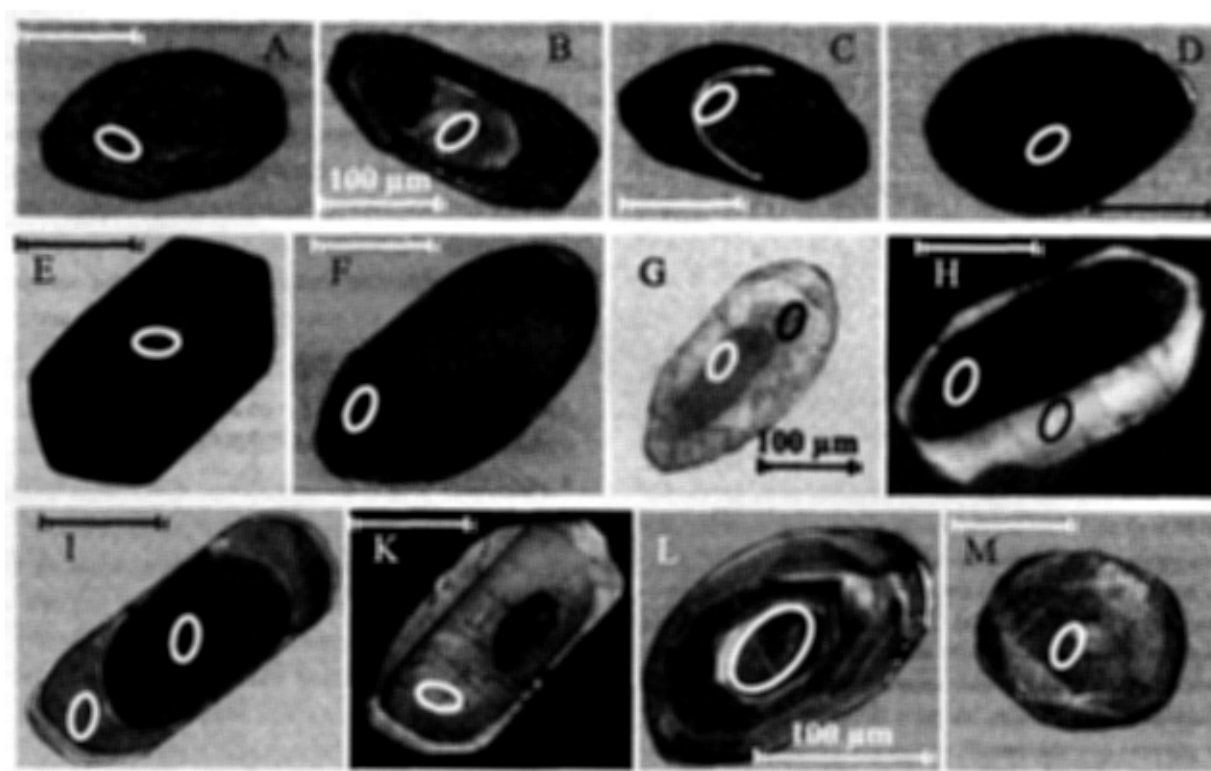


Рис. 3А. Катодолуминесцентные изображения некоторых цирконов из метасадков Сорокинской структуры Приазовья

ненными тетрагональными или дитетрагонально-призматическими кристаллами размером 0,15–0,3 мм. Коэффициент удлинения — 2,0–3,5. Циркон желтоватый и коричнево-желтоватый, разной степени прозрачности. Поверхность кристаллов неровная. В некоторых зернах выделяются реликтовые ядра темно-коричневого цвета. Вторая раз-

новидность — изометричный циркон. Размер 0,1–0,3 мм. Циркон бледно-розовый, прозрачный, с сильным стекляннным блеском. Поверхность кристаллов гладкая, иногда с множеством иррациональных граней. Это так называемый «гранулитовый циркон». Внутри этих кристаллов находятся зародыши зонального циркона правильной приз-

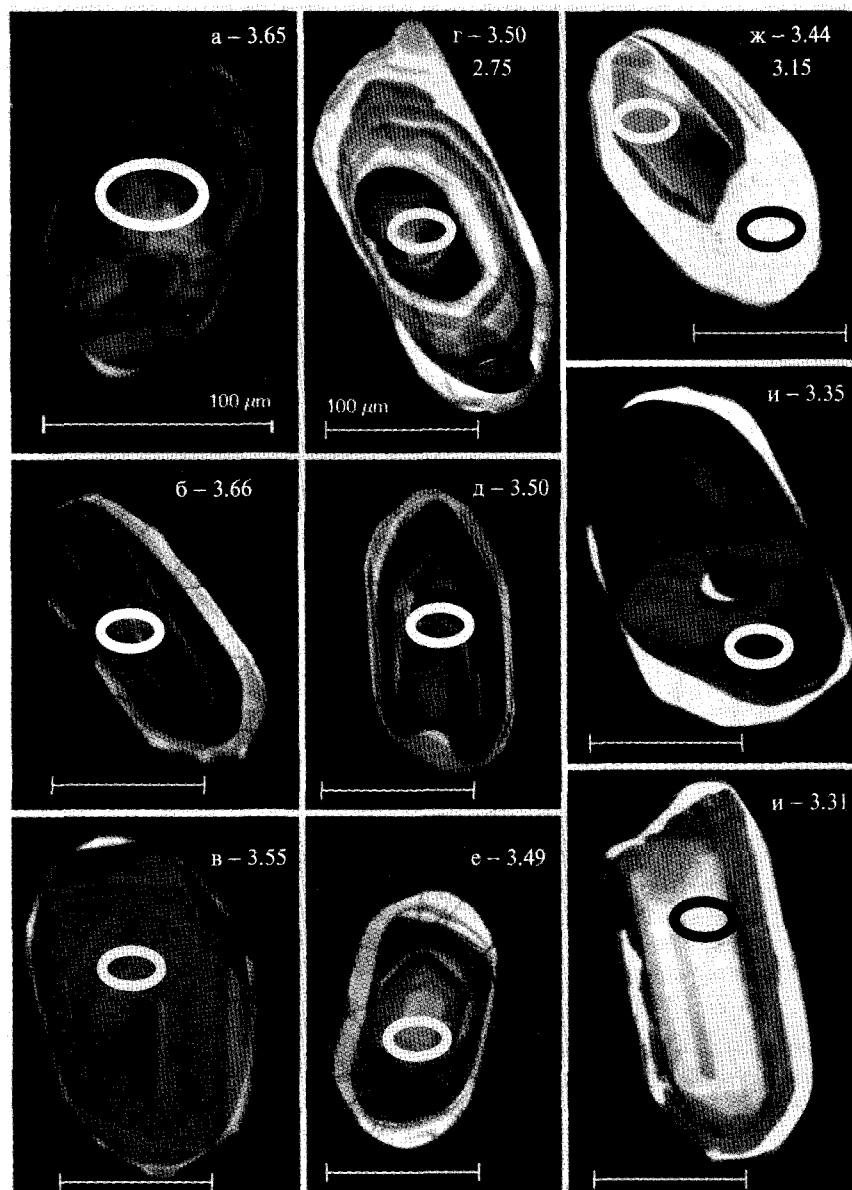


Рис. 3Б. Католюминесцентные изображения некоторых цирконов из метаосадка Федоровской структуры 89/551

матической формы. Третья разновидность — удлиненно-призматические, дитетрагональные кристаллы цирконового габитуса. Размер 0,2–0,25 мм. Коэффициент удлинения — 2,0. Циркон темно-коричневый, прозрачный, с матовым блеском. Внутреннее строение однородное. По результатам датирования U–Pb изотопным методом размерных фракций валовой пробы циркона из этой пробы была построена дискordia, верхнее пересечение которой с конкордией отвечает возрасту —  $3121 \pm 195$  млн лет (Артеменко, 1997). Цирконы, выделенные из метаосадков Федоровской грабен-синклинали, изучены минералогически, получены католюминесцентные изображения, приведенные для некоторых зерен на рис. 3Б. На ионном микрозонде

было проанализировано около 100 зерен циркона. Результаты U–Pb изотопного датирования большинства зерен приведены в табл. 3 и на графиках рис. 5. Цирконы были также проанализированы методом лазерной абляции на масс-спектрометре Element 2. Результаты представлены в табл. 4.

### Заключение

Из рассмотрения данных химического анализа исследованных проб, приведенных в табл. 1 и на диаграммах (рис. 2), следует, что метаосадочные породы как крутобалкинской свиты Сорокинской структуры, так и Федоровской грабен-син-

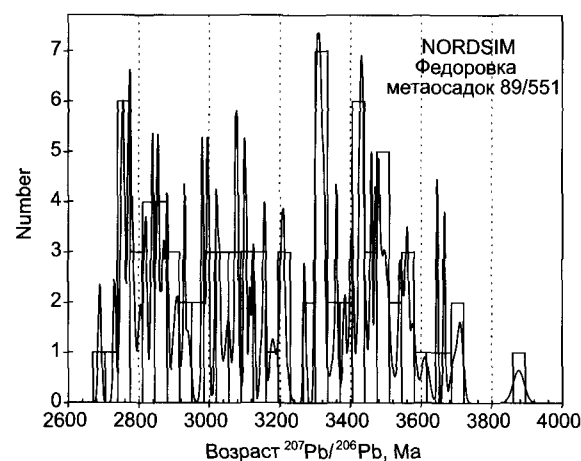
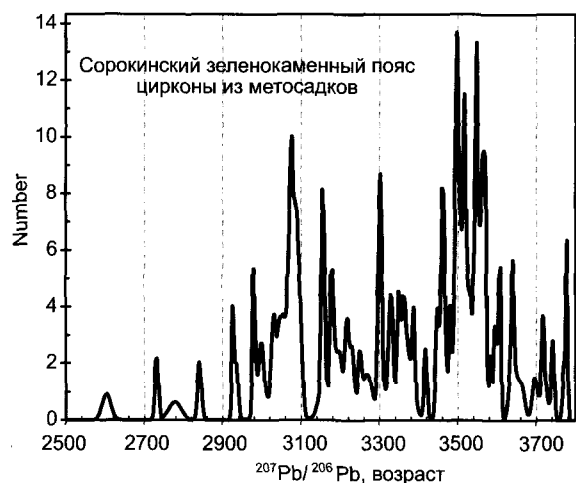
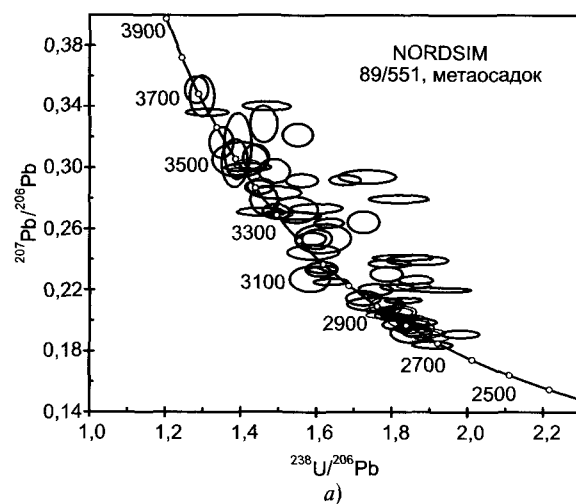
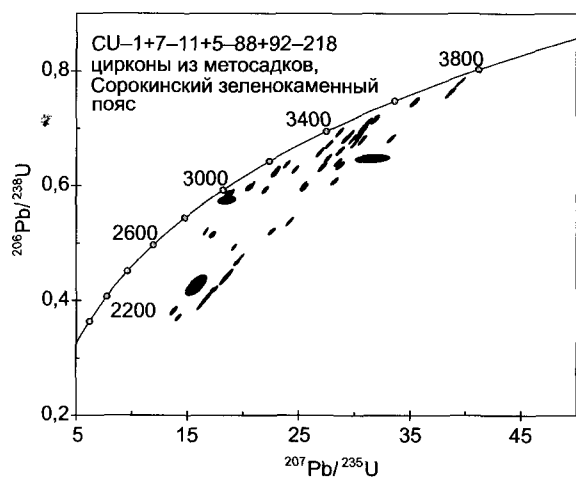


Рис. 4. Диаграммы для цирконов из метосадков Сорокинской структуры: (а) — диаграмма с конкордией для цирконов из метосадков Сорокинской структуры с наиболее конкордантными возрастными (дискордантность  $\leq 5\%$ ); (б) — гистограмма распространенности возрастов по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  для цирконов из метосадков Сорокинской структуры (дискордантность  $\leq 8\%$ )

клинали Приазовского блока приближаются по содержаниям элементов-примесей, в том числе РЗЭ ( $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  от 17 до 32), к породам тоналит-трондземит-гранодиоритовых (ТТГ) серий (Martin et al., 2005) и не проявляют сходства ни с постархейскими глинистыми сланцами (РААС), ни с архейскими аргиллитами (Тейлор и Мак-Леннан, 1988). Отношения  $\text{Cr}/\text{Ni}$ ,  $\text{Co}/\text{V}$  в них выше, чем для среднеархейских аргиллитов. Это указывает на то, что в области сноса присутствовали также мафит-ультрамафитовые породы. На основании данных по геохимии изученных нами метосадочных пород был сделан вывод о том, что область сноса обломочного материала была сформирована пре-

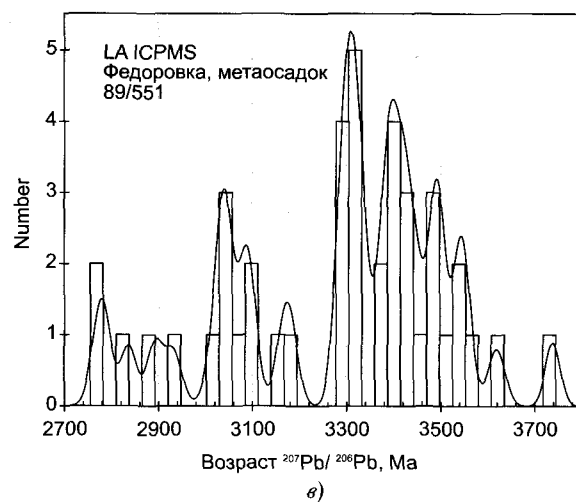


Рис. 5. Диаграммы для цирконов из метосадка Федоровской структуры 89/551: (а) — диаграмма Тера—Вассербурга; (б) — гистограмма распространенности возрастов по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  для цирконов из метосадков Федоровской структуры (результаты изотопного датирования на ионном микрозонде NORDSIM); (в) — то же, что (б) — результаты изотопного датирования методом лазерной абляции (LA ICP MS)

Таблица 2

Изотопные данные для метасадков Сорокинской структуры, Приазовский мегаблок

Номер образца, точка	Содержание, ppm			Th/U	<sup>206</sup> Pb обыкн.	Изотопные отношения		Возраст, млн лет <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	Степень диск. %
	U	Th	Pb			<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U		
CU-1, кварцит									
n3123-3	202,3	95,6	192,5	0,47	0,54	0,66095	28,74047	3547,4 ± 4,4	-8,2
n3123-5	61,6	33,9	64,1	0,55	0,06	0,70998	31,26401	3566,8 ± 5,2	-2,1
n3123-6	213,3	270,4	246,2	1,27	0,05	0,69610	30,79953	3574,2 ± 3,9	-4,4
n3123-7	69,0	58,6	62,6	0,85	1,17	0,60753	28,21714	3648,6 ± 6,1	-18,4
n3123-8	71,0	46,5	80,5	0,66	0,07	0,74583	35,47326	3684,9 ± 6,0	-1,3
n3123-9	61,8	43,1	65,0	0,70	0,04	0,70038	30,78494	3564,0 ± 6,0	-3,2
n3123-10	287,8	156,0	264,4	0,54	0,16	0,64705	27,64618	3520,3 ± 5,0	-9,2
n3123-11	467,6	125,1	305,5	0,27	0,89	0,49194	19,18418	3378,7 ± 5,6	-27,0
n3123-12	50,9	27,1	35,1	0,53	4,48	0,51421	17,26917	3143,5 ± 11,2	-15,3
n3123-14	225,8	203,0	182,4	0,90	0,13	0,53631	24,23829	3606,7 ± 3,8	-26,9
n3123-15	92,9	64,9	64,6	0,70	0,90	0,46535	19,45695	3486,9 ± 6,7	-33,4
n3123-17	76,7	52,9	79,3	0,69	0,03	0,68635	30,42935	3577,3 ± 6,2	-5,5
n3123-19	948,3	655,5	287,2	0,69	2,09	0,21965	6,35922	2905,4 ± 8,0	-59,3
n3123-20	19,9	5,8	16,4	0,29	0,33	0,62157	22,88149	3288,4 ± 10,5	-3,8
n3123-21	117,9	117,2	123,1	0,99	1,08	0,64688	31,62066	3726,5 ± 47,2	-6,3
n3123-22	302,8	122,5	287,2	0,40	0,04	0,67342	29,99218	3584,2 ± 3,2	-7,9
n3123-26	92,1	51,7	83,4	0,56	0,04	0,63631	23,94155	3322,7 ± 5,2	-3,8
n3123-27	248,8	161,6	266,2	0,65	0,01	0,71514	31,89388	3586,3 ± 5,8	-1,9
n3123-28	109,8	87,3	119,0	0,80	0,02	0,70781	31,16740	3566,8 ± 4,9	-2,4
n3123-31	970,0	384,4	487,8	0,40	0,19	0,36881	14,14883	3353,1 ± 9,6	-43,4
n3123-32	98,6	92,2	99,7	0,94	0,74	0,64043	28,53960	3585,1 ± 5,1	-12,2
n3123-34	334,5	125,1	319,2	0,37	0,03	0,68126	29,85584	3559,4 ± 2,2	-6,0
3123-35	30,9	9,5	24,5	0,31	1,88	0,59680	20,56478	3184,2 ± 12,2	-3,4
n3123-37	1818,1	144,8	379,2	0,08	0,45	0,17434	3,92619	2490,5 ± 19,7	-57,7
n3123-38	52,3	26,7	44,0	0,51	0,07	0,59261	22,02347	3303,3 ± 7,3	-9,3
n3123-39	320,0	216,9	385,4	0,68	0,01	0,78006	39,60969	3784,3 ± 2,0	-0,9
n3123-40	218,0	130,5	132,9	0,60	1,81	0,42579	15,79730	3300,7 ± 43,9	-25,5
n3123-41	23,0	17,3	21,1	0,75	0,09	0,62610	23,03755	3287,7 ± 9,3	-3,3
7/11, мусковит-биотитовый гнейс									
n3124-3x	129,7	67,7	119,4	0,39	0,47	0,63538	28,71588	3606,7 ± 7,3	-13,2
n3124-6	225,5	93,2	219,3	0,36	0,22	0,67932	30,71634	3607,5 ± 4,5	-7,7
n3124-11	110,4	30,7	104,0	0,25	0,04	0,68138	29,24258	3527,2 ± 6,2	-4,5
n3124-13	239,0	7,6	216,8	0,03	0,02	0,69336	28,67907	3470,2 ± 4,5	-1,0
n3124-15	271,3	23,3	226,0	0,02	0,46	0,63194	27,13865	3528,2 ± 6,7	-11,2
n3124-16	519,8	184,4	304,3	0,21	0,74	0,41949	17,51480	3484,7 ± 6,0	-39,8
n3124-17	498,8	985,2	245,6	0,78	3,28	0,30162	9,16635	2983,7 ± 43,6	-34,6
n3124-20	171,6	205,7	129,2	0,74	0,47	0,47130	19,71099	3487,3 ± 4,2	-32,3
n3124-22	95,3	46,3	94,7	0,47	0,02	0,68930	29,61773	3529,0 ± 4,1	-3,7
n3124-25	382,0	93,0	194,4	0,16	0,52	0,38048	13,74877	3259,2 ± 12,6	-38,9
n3124-27	282,3	308,1	162,6	0,29	1,18	0,40196	16,61002	3468,7 ± 8,6	-39,5
5,88, мусковит-биотитовый гнейс									
n3125-4	592,6	287,6	369,6	0,26	1,11	0,44044	18,52088	3495,7 ± 9,1	-35,6
n3125-6	94,8	42,8	94,3	0,42	0,40	0,69182	30,52036	3569,7 ± 4,6	-4,8
n3125-7	436,8	182,3	434,2	0,40	0,02	0,69546	30,62009	3566,6 ± 1,9	-4,5
n3125-8	149,8	94,5	155,4	0,56	0,25	0,68169	33,30974	3726,0 ± 4,2	-11,3
n3125-8a	96,4	30,4	70,5	0,25	1,30	0,52009	22,60478	3546,7 ± 6,9	-27,2
n3125-8b	329,8	88,7	272,3	0,22	0,28	0,59911	25,45423	3511,6 ± 3,8	-15,7
n3125-14	131,6	90,7	155,2	0,66	0,02	0,76213	38,70933	3784,7 ± 4,3	-2,8
n3125-15	490,7	134,6	271,8	0,16	0,67	0,41748	15,03420	3253,9 ± 4,1	-34,8
n3125-16	442,9	171,5	368,4	0,27	0,51	0,59559	25,54914	3526,5 ± 4,4	-16,7
92-218, мусковит-биотитовый гнейс									
n3126-3	57,5	42,4	53,5	0,68	0,09	0,62739	24,70248	3393,6 ± 7,9	-9,5
n3126-4	82,0	55,9	66,6	0,63	1,10	0,57447	18,57540	3083,1 ± 28,1	-6,3
n3126-6	110,9	102,5	86,4	0,84	0,54	0,51976	16,66292	3069,4 ± 8,1	-14,8
n3126-9	153,1	78,7	128,0	0,49	0,09	0,60021	20,82979	3195,5 ± 7,8	-6,5
n3126-11	85,1	39,4	67,4	0,44	0,03	0,58507	18,57981	3054,3 ± 8,1	-3,5
n3126-17	821,3	155,5	227,4	0,06	4,48	0,20776	7,98813	3356,5 ± 15,4	-69,6
n3126-18	293,2	64,5	261,0	0,20	0,01	0,65775	26,94029	3454,9 ± 8,7	-7,2
n3126-19	222,7	67,8	206,5	0,29	0,02	0,67133	27,73359	3468,3 ± 7,5	-5,8
n3126-23	51,4	39,3	43,2	0,72	0,04	0,58653	18,96198	3082,8 ± 8,2	-4,3

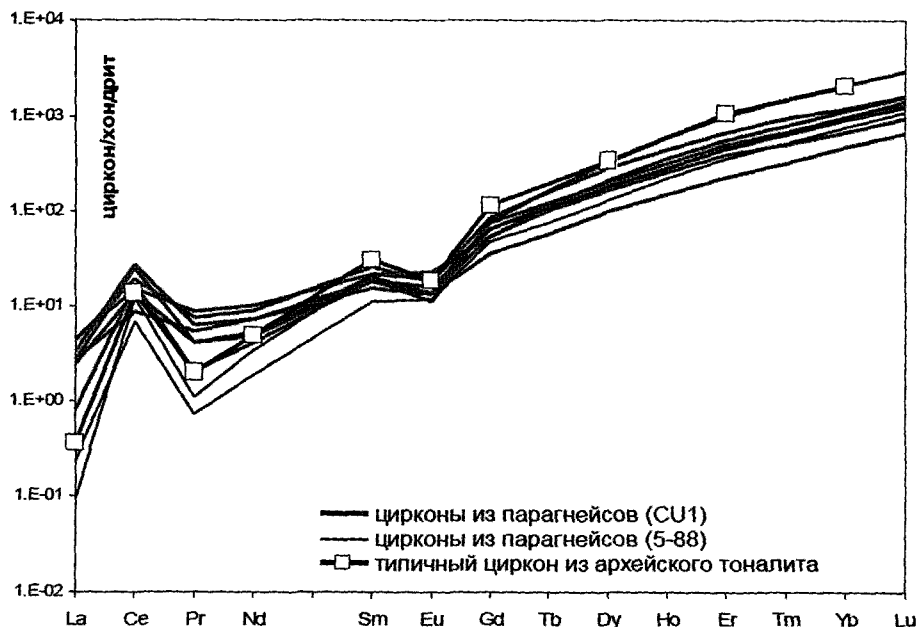


Рис. 6. График нормированных к хондриту (Anders, Grevesse, 1989) содержаний РЗЭ в цирконах из метаосадков Сорокинской структуры. Для сравнения приведены данные для типичного циркона архейского тоналита (Федотова и др., 2008)

имущественно породами ТТГ серии, с некоторым участием пород основного-ультраосновного состава (Бибикова и др., 2010, Bibikova et al., 2010).

Катодолюминесцентные изображения изученных цирконов, представленные на рисунках 3А и 3Б, продемонстрировали многофазное строение большинства зерен: ядро, часто очень неоднородное, и одно или несколько обрастаний. Анализировались в основном ядра. Среди них преобладают зональные ядра, явно принадлежавшие цирконам из магматических пород (рис. 3Аа, б, д). Среди обрастаний преобладают незональные, малоурановые (почти бесцветные на катодолюминесцентных изображениях) (рис. 3Аж, з, м). В случае нескольких обрастаний темные и светлые зоны, как правило, чередуются.

Геохронологические данные для метаосадков Сорокинской структуры Приазовья приведены в табл. 2 и показаны на диаграммах (рис. 4). Геохронологические данные для метаосадка Федоровской структуры приведены в таблицах 3–4 и показаны на диаграммах (рис. 5).

На рис. 6 приведен график нормированных к хондриту (Anders, Grevesse, 1989) содержаний РЗЭ в представительных цирконах из парагнейсов Сорокинской структуры Приазовья ( $25 < Yb_n/Sm_n < 110$ ;  $75 < [Yb] < 345$  ppm) и в типичном цирконе из архейского тоналита ( $Yb_n/Sm_n=68$ ;  $[Yb]=335$  ppm).

В метаосадках Сорокинской структуры около 40 % ядер цирконов имеют изотопные возрасты выше 3500 млн лет, в 5 ядрах возраст превосходит 3700 млн лет. Содержание урана в двух самых древних ядрах, возрастом 3784 млн лет, составляет 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 низкоурановыми. 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 катодолюминесцентном изображении низко-урановых обрастаниях — менее 100 ppm, величина Th/U отношения — 0,5–0,7. Содержание урана в высокоурановых обрастаниях и самостоятельных темных зернах значительно выше, величина Th/U отношения ниже, изотопные возрасты сильно дискордантны.

В пробе циркона из метаосадка Федоровской структуры (проба 89/551) было проанализировано около 90 зерен на масс-спектрометре вторичных ионов NORDSIM, в основном в ядерных частях зерен. Из них 12 ядер имели возраст по изотопному отношению  $^{207}Pb/^{206}Pb$  более 3500 млн лет; возрасты



24 ядер лежали в интервале 3300–3500 млн лет. Поскольку в этой возрастной группе часть изотопных возрастов была дискордантна (табл. 2), можно предполагать, что часть этих ядер также имела исходный возраст древнее 3500 млн лет, но возрасты были омоложены в ходе архейских и протерозойских метаморфических воздействий. Это относится и к ядрам, имеющим возраст по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в интервале 3000–3300 млн лет. В 25 точках цирконов возраст по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  составил 2700–2900 млн лет, что говорит о присутствии наряду с палеоархейскими мезоархейских пород в составе питающей провинции.

Близкие к этому данные были получены и методом лазерной абляции. Было проанализировано 40 цирконов, обычно в тех же точках, что и на ионном микрозонде. Возрасты древнее 3500 млн лет были получены в 7 точках, 3300–3500 — в 22. Однако поскольку очень много данных было дискордантно, можно предполагать, что возрасты древнее 3500 млн лет имело значительно большее число цирконов. Меньшее количество цирконов, датированных методом лазерной абляции в интервале 2,7–3,2 млрд лет, объясняется тем, что для датирования выбирались наиболее древние ядра цирконов по данным датирования на ионном микрозонде.

Как видно из рассмотрения геохронологических данных, полученных для цирконов, результаты U–Pb изотопного анализа двумя методами в целом совпадают (табл. 3, 4). Данные, полученные методом лазерной абляции, во многих случаях более дискордантны, что легко объяснимо значительно большей глубиной кратера (около 30 мкм), часто проникающего в другую зону циркона (возможно, из ядра в оболочку). Если сравнивать возрастную спектр терригенных цирконов по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в метаосадках Федоровской и Сорокинской структур (рис. 7), то несмотря на то, что в метаосадках обеих структур присутствуют цирконы, возраст ядер которых превышает 3,5 млрд лет, соотношение самых древних и более молодых ядер в них различно. В метаосадках Сорокинской структуры имеется два возрастных пика: 3,5–3,7 млрд лет и 3,2–3,0 млрд лет. Изотопные возрасты терригенных цирконов из Федоровской структуры распределены более равномерно между 2,7 и 3,6 млрд лет, вклад более

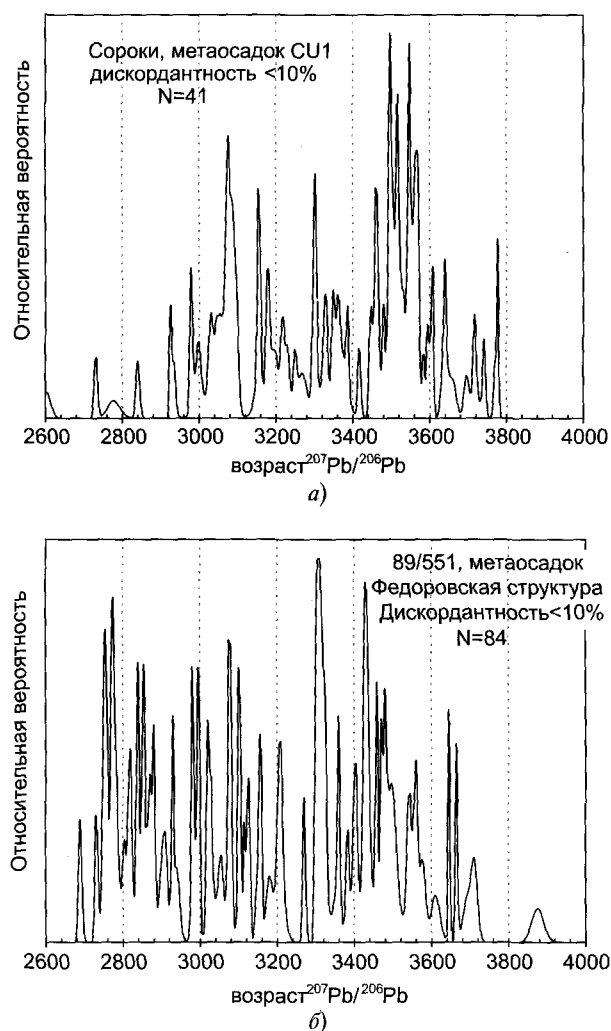


Рис. 7. Сравнительные гистограммы распространенности возрастов по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  для метаосадков (а) — Федоровской структуры; (б) — Сорокинской структуры Приазовья

молодых цирконов (2,7–3,1 млрд лет) в осадках этой структуры значителен. Это отражается и в результатах изучения Sm–Nd изотопной системы (табл. 4). Можно утверждать, что на момент накопления осадков в Федоровской зеленокаменной структуре в области сноса преобладали мезо и неархейские породы, вклад разрушавшихся палеоархейских пород в осадок был значительно меньше, чем в Сорокинской структуре.

Сравнивая два метода локального U–Pb изотопного изучения цирконов можно отметить хорошую сходимость результатов. Наибольшие трудности при расчете и анализе изотопных данных, полученных методом лазерной абляции, связаны с невозможностью измерения содержания изотопа свинца 204, по которому вводится поправка на

Таблица 3

Изотопные данные для двуслюдяного парагнейса 89–551 Федоровской структуры Приазовья

№ Номер образца, точка	Содержание, ppm			Th/U	<sup>206</sup> Pb обыкн.	Изотопные отношения*		Возраст, млн лет ± 2σ	Степень диск. %
	U	Th	Pb			<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U		
551-1	224	82	214	0,39	0,01	0,6876	27,276	3405 ± 12	-1,2
551-2	323	125	339	0,38	0,01	0,7412	32,350	3553 ± 16	0,8
551-3	208	76	154	0,39	0,02	0,5655	16,128	2881 ± 10	0,3
551-4a	110	52	97	0,40	0,03	0,6184	25,889	3489 ± 16	-3
551-5a	398	240	417	0,63	0,01	0,7151	29,359	3459 ± 5	0,7
551-5b	209	85	209	0,42	0,02	0,7056	29,369	3480 ± 6	-1,4
551-6b	25	103	32	4,37	0,19	0,5426	14,932	2823 ± 14	-1,2
551-7a	263	91	167	0,27	0,09	0,4767	15,408	3082 ± 5	-0,5
551-7b	35	28	28	0,80	0,04	0,5607	16,182	2900 ± 18	-1,3
551-8	100	86	91	0,88	0,02	0,6178	19,890	3076 ± 6	1,0
551-9	87	84	68	0,93	0,04	0,5358	14,700	2818 ± 8	-2,3
551-10	36	57	31	1,55	0,16	0,5365	14,424	2785 ± 17	-0,7
551-11a	135	103	140	0,69	0,01	0,6941	29,349	3504 ± 17	-3,9
551-11b	118	110	91	0,93	0,02	0,5322	14,033	2753 ± 9	-0,1
551-12	150	69	111	0,45	0,07	0,5566	15,597	2852 ± 6	0,0
551-14	141	155	113	1,07	0,03	0,5385	14,391	2775 ± 7	0,1
551-15	26	8	20	0,30	0,04	0,5799	17,151	2940 ± 14	0,3
551-17	121	133	102	1,08	0,04	0,5618	15,772	2855 ± 7	0,8
551-18	84	67	65	0,78	0,07	0,5500	14,965	2804 ± 11	0,9
551-19	143	51	134	0,33	0,02	0,6830	26,224	3354 ± 21	0,1
551-20	75	164	72	2,12	0,03	0,5386	14,454	2782 ± 10	-0,2
551-21	71	36	66	0,49	0,05	0,6691	25,036	3314 ± 11	-0,4
551-22	40	15	33	0,37	0,01	0,6192	19,942	3077 ± 13	1,2
551-23	214	153	227	0,6	0,02	0,7148	30,089	3497 ± 21	-0,7
551-24	13	16	11	1,24	0,08	0,5403	14,297	2758 ± 21	1,2
551-25	156	60	133	0,35	0,03	0,6293	22,013	3208 ± 10	-2,4
551-26	83	100	63	1,07	0,01	0,5048	13,310	2753 ± 9	-5,2
551-27	95	122	76	1,28	0,03	0,5238	13,290	2689 ± 9	1,2
551-30	234	109	171	0,42	0,02	0,5463	16,053	2929 ± 5	-5,0
551-35	275	140	204	0,31	0,06	0,5595	17,775	3055 ± 13	-7,7
551-36	83	47	79	0,53	0,03	0,6683	26,141	3383 ± 9	-3,2
551-41a	138	107	133	0,78	0,05	0,6468	23,973	3299 ± 6	-3,2
551-41b	134	88	133	0,68	0,02	0,6873	25,683	3312 ± 6	2,3
551-44	618	209	521	0,26	0,05	0,6247	23,549	3326 ± 7	-7,5
551-47	379	184	423	0,50	0,01	0,7616	35,309	3646 ± 4	0,1
551-49	462	270	467	0,50	0,04	0,6800	31,918	3665 ± 5	-7,8
551-51	286	119	241	0,39	0,02	0,6178	21,616	3208 ± 24	-4,2
551-53	81	29	60	0,31	0,16	0,5691	16,529	2911 ± 14	-0,3
551-54	241	163	248	0,60	0,03	0,7044	29,160	3471 ± 5	-1,3
551-56b	59	7	47	0,10	0,08	0,6276	21,184	3151 ± 13	-0,5
551-49r	849	378	845	0,43	0,03	0,6844	31,002	3610 ± 23	-8,8
551-59	175	128	128	0,75	0,01	0,5250	13,666	2732 ± 8	-0,5
551-60	202	127	153	0,63	0,03	0,5510	15,300	2837 ± 5	-0,3
551-62	104	103	95	1,04	0,04	0,6097	18,946	3019 ± 6	2,1
551-63	341	100	321	0,29	0,02	0,6900	27,307	3402 ± 10	-0,7
551-65	349	132	311	0,34	0,02	0,6401	25,756	3427 ± 9	-8,8
551-66	264	127	214	0,42	0,04	0,5788	21,563	3307 ± 8	-8,0
551-68	170	129	205	0,7	0,02	0,7785	37,687	3712 ± 15	0
551-70	172	63	174	0,34	0,04	0,7180	31,098	3541 ± 43	-2,0
551-77	102	294	105	2,75	0,05	0,5308	14,060	2760 ± 10	-0,7
551-81	168	77	156	0,43	0,02	0,6661	24,773	3304 ± 5	-0,5
551-83	54	18	38	0,29	0,08	0,5511	15,598	2869 ± 16	-1,7
551-86	363	141	259	0,35	0,02	0,5487	15,276	2842 ± 6	-0,9
551-87	94	42	106	0,39	0,03	0,7698	36,826	3694 ± 24	-0,5
551-88	120	34	85	0,25	0,05	0,5529	15,671	2871 ± 10	-1,5
551-89	146	78	151	0,48	0,01	0,7221	30,181	3486 ± 32	0,7
551-90	76	45	59	0,52	0,11	0,5690	17,280	2982 ± 10	-3,3
551-92	152	141	137	0,70	0,25	0,6241	21,814	3207 ± 16	-3,2

\* Отношение радиогенных изотопов. Поправка введена по содержанию изотопа <sup>204</sup>Pb. Ошибка в изотопных отношениях <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U, <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U составила 1–2 % (1σ).

Таблица 4

Изотопные данные для метаосадка Федоровской структуры Приазовья (LA-ICP-MS)

Номер, точки	Содержание, ppm			Изотопные отношения*				Возраст, млн лет ± 2σ	Степень диск. %
	U	Th		Th/U	<sup>238</sup> U/ <sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	
Двуслюдяной прагнейс, проба 89–551									
04	85,5	26,1	0,3	1,411 ± 0,036	0,304 ± 0,006	0,709 ± 0,018	29,725 ± 0,763	3492 ± 32	–1,2
03	98,8	47,0	0,5	1,835 ± 0,046	0,208 ± 0,004	0,545 ± 0,014	15,647 ± 0,401	2892 ± 33	–1,1
02	166,8	54,8	0,3	1,605 ± 0,042	0,268 ± 0,006	0,623 ± 0,016	23,020 ± 0,636	3294 ± 35	–3,0
01	320,7	85,3	0,3	1,548 ± 0,039	0,274 ± 0,006	0,646 ± 0,016	24,452 ± 0,628	3332 ± 32	–5,2
101	262,9	95,8	0,4	1,548 ± 0,039	0,271 ± 0,006	0,646 ± 0,016	24,131 ± 0,622	3311 ± 32	–3,6
05	346,8	85,4	0,2	1,554 ± 0,039	0,290 ± 0,006	0,644 ± 0,016	25,770 ± 0,665	3420 ± 32	–3,0
102	259,1	101,2	0,4	1,828 ± 0,046	0,201 ± 0,004	0,547 ± 0,014	15,185 ± 0,394	2837 ± 34	–6,3
11	189,0	184,5	1,0	1,637 ± 0,042	0,289 ± 0,006	0,611 ± 0,016	24,362 ± 0,634	3413 ± 32	–0,9
13	283,4	170,2	0,6	1,818 ± 0,046	0,228 ± 0,005	0,550 ± 0,014	17,297 ± 0,451	3039 ± 33	–9,9
16	345,7	87,9	0,3	1,715 ± 0,047	0,235 ± 0,006	0,583 ± 0,016	18,927 ± 0,554	3090 ± 37	–7,0
19	142,3	33,1	0,2	1,504 ± 0,038	0,286 ± 0,006	0,665 ± 0,017	26,253 ± 0,690	3399 ± 33	–4,2
23	199,0	71,1	0,4	1,410 ± 0,035	0,304 ± 0,007	0,709 ± 0,018	29,692 ± 0,782	3489 ± 34	–3,3
21	177,2	89,3	0,5	1,596 ± 0,045	0,266 ± 0,006	0,627 ± 0,016	23,007 ± 0,631	3285 ± 34	–1,0
26	169,9	62,7	0,4	1,857 ± 0,042	0,194 ± 0,006	0,539 ± 0,015	14,427 ± 0,428	2779 ± 39	–4,5
36	189,2	84,1	0,4	1,617 ± 0,051	0,286 ± 0,006	0,619 ± 0,016	24,351 ± 0,665	3393 ± 33	–8,5
40	661,4	90,1	0,1	1,742 ± 0,043	0,270 ± 0,006	0,574 ± 0,015	21,339 ± 0,555	3304 ± 32	–11,5
41b	213,4	129,9	0,6	1,538 ± 0,045	0,271 ± 0,006	0,650 ± 0,017	24,339 ± 0,634	3315 ± 32	–2,6
41a	197,6	175,7	0,9	1,767 ± 0,039	0,268 ± 0,006	0,566 ± 0,015	20,881 ± 0,546	3293 ± 32	–12,2
42	816,7	296,2	0,4	2,267 ± 0,045	0,274 ± 0,006	0,441 ± 0,012	16,637 ± 0,471	3327 ± 36	–29,2
103	390,6	266,0	0,7	4,498 ± 0,060	0,317 ± 0,008	0,222 ± 0,006	9,706 ± 0,287	3554 ± 36	–63,6
44	984,5	294,7	0,3	1,535 ± 0,124	0,273 ± 0,007	0,651 ± 0,018	24,547 ± 0,738	3325 ± 38	–2,8
47a	540,4	247,1	0,5	1,350 ± 0,042	0,331 ± 0,008	0,741 ± 0,020	33,763 ± 0,990	3620 ± 36	–1,3
47b	973,7	282,7	0,3	3,358 ± 0,037	0,302 ± 0,007	0,298 ± 0,008	12,418 ± 0,361	3483 ± 36	–51,7
49a	552,9	126,5	0,2	1,745 ± 0,091	0,314 ± 0,007	0,573 ± 0,015	24,822 ± 0,682	3541 ± 33	–17,5
49b	996,7	316,1	0,3	1,472 ± 0,046	0,314 ± 0,007	0,679 ± 0,018	29,425 ± 0,812	3542 ± 34	–5,6
50	681,1	354,1	0,5	4,097 ± 0,039	0,229 ± 0,005	0,244 ± 0,006	7,707 ± 0,204	3045 ± 35	–53,8
51	348,4	132,6	0,4	1,738 ± 0,104	0,228 ± 0,005	0,575 ± 0,015	18,105 ± 0,484	3040 ± 34	–3,6
54	240,3	132,5	0,6	1,451 ± 0,045	0,306 ± 0,005	0,689 ± 0,018	29,108 ± 0,780	3502 ± 33	–3,5
55	264,5	133,2	0,5	1,505 ± 0,038	0,281 ± 0,006	0,664 ± 0,019	25,715 ± 0,752	3367 ± 35	–2,5
56a	174,0	121,3	0,7	1,593 ± 0,042	0,285 ± 0,007	0,628 ± 0,017	24,628 ± 0,721	3388 ± 36	–7,3
56b	53,4	4,9	0,1	1,407 ± 0,044	0,296 ± 0,006	0,711 ± 0,018	28,994 ± 0,765	3449 ± 32	0,3
104	72,8	28,9	0,4	1,436 ± 0,037	0,292 ± 0,006	0,697 ± 0,018	28,067 ± 0,745	3430 ± 32	–0,6
80	713,8	328,9	0,5	1,923 ± 0,037	0,284 ± 0,006	0,520 ± 0,013	20,378 ± 0,543	3386 ± 34	–20,3
81	491,9	137,1	0,3	3,120 ± 0,049	0,236 ± 0,005	0,321 ± 0,009	10,441 ± 0,282	3095 ± 33	–42,1
84	696,0	1162,3	1,7	4,398 ± 0,083	0,234 ± 0,006	0,227 ± 0,006	7,331 ± 0,214	3079 ± 39	–57,1
85	132,8	147,0	1,1	2,139 ± 0,117	0,194 ± 0,004	0,467 ± 0,013	12,523 ± 0,359	2779 ± 37	–11,0
105	1107,9	404,4	0,4	2,137 ± 0,059	0,226 ± 0,006	0,468 ± 0,013	14,562 ± 0,445	3022 ± 40	–18,1
87	98,4	32,3	0,3	1,329 ± 0,059	0,357 ± 0,008	0,753 ± 0,019	37,090 ± 0,982	3739 ± 32	–3,3
89	347,3	244,1	0,7	1,503 ± 0,034	0,295 ± 0,008	0,666 ± 0,019	27,042 ± 0,850	3442 ± 40	–4,5
91	1005,0	303,0	0,3	7,079 ± 0,042	0,249 ± 0,006	0,141 ± 0,004	4,859 ± 0,135	3182 ± 35	–52,6
106	382,8	63,5	0,2	1,740 ± 0,186	0,247 ± 0,005	0,575 ± 0,016	19,571 ± 0,554	3166 ± 35	–7,5
92	865,0	603,6	0,7	7,500 ± 0,047	0,213 ± 0,005	0,133 ± 0,003	3,923 ± 0,108	2932 ± 37	–50,1

Таблица 5

Изотопное исследование неодима в метаосадках Федоровской и Сорокинской структур Приазовья

Образец	Тип породы	Содержание, ppm		Изотопные отношения			T(DM), Ga, млрд лет
		[Sm]	[Nd]	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	± 2σ	
Сорокинская структура Приазовья							
7/12	гнейс метаосадочн.	2,9	18,5	0,0953	0,510626	0,000012	3,3
7/11	гнейс метаосадочн.	2,1	13,1	0,0972	0,510589	0,000008	3,4
5–88	метапесчаник	2,2	13,7	0,0985	0,510584	0,000005	3,4
Федоровская структура Приазовья							
89–551	гнейс метаосадочн.	4,5	25,2	0,1076	0,051153	0,000004	3,00

\* Измеренные величины. Поправка на примесь обыкновенного свинца не вводилась.

присутствие в цирконе обыкновенного свинца. Однако доля  $^{204}\text{Pb}$  обычно так мала, особенно в древних архейских цирконах, в которых накоплено большое количество радиогенного свинца, что не учет обыкновенного свинца практически не влияет на вычисленные возрасты. Другим недостатком метода лазерной абляции является большее количество расходуемого вещества на анализ — более глубокий кратер. Необходимо использовать достаточно крупные зерна, размером более 100 мкм. Поскольку в нашем случае датировались древние терригенные цирконы, состоящие, как правило, из ядра и оболочки, возникала опасность захвата вещества из различных генераций циркона. К сожалению, датировать достаточно тонкие оболочки и обрастания на цирконах методом лазерной абляции не представляется возможным.

Установление времени экстракции первичных расплавов из мантии успешно решается в последние годы с использованием Sm–Nd изотопной системы породы в целом и Lu–Hf изотопной системы цирконов.

Проведенное Sm–Nd изотопное исследование пород в целом, результаты которого приведены в табл. 5, установило для метаосадков Сорокинской структуры модельные возрасты в интервале 3,4–3,2 млрд лет. Модельный Sm–Nd возраст метаосадка Федоровской структуры оказался значительно меньше, около 3,0 млрд лет, что говорит о большем вкладе в осадок терригенного материала за счет разрушения более молодых мезо- и неоархейских пород.

Интересные данные о предыстории цирконов в осадках могут быть получены при изучении Lu–Hf изотопной системы цирконов. Поскольку Hf более

литофилен, чем Lu, с течением времени происходит обогащение континентальной коры Hf относительно Lu, что приводит к более нерадиогенному изотопному составу гафния в коре относительно деплетированной мантии (*Patchett et al., 1981*). В этом отношении Lu–Hf изотопная система аналогична Sm–Nd, а поскольку период полураспада Lu короче, чем Sm, разрешение этой системы выше. Преимущества этой системы также в том, что гафний, изоморфно замещающий цирконий в структуре циркона, содержится в цирконах в значительно более высоких концентрациях, чем редкоземельные элементы. Величина Lu–Hf отношения в цирконах обычно ниже 0,001, иными словами циркон сохраняет почти первичную величину изотопного отношения  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  в момент своей кристаллизации. Скорость диффузии гафния в цирконе также мала (*Cerny et al., 1999*). Авторы (*Vervoot et al., 1999*) показали, что в процессе седиментации не происходит значительного фракционирования Lu–Hf отношения в цирконе.

Связав Hf-модельный возраст с U–Pb возрастом кристаллизации циркона можно установить связь между возрастом магматической активности и временем формирования новой коры. Отсюда следует, что изотопный состав гафния является мерилем возраста коры, т. е. среднего времени, прошедшего с момента, когда источник магмы, из которой кристаллизовался циркон, был экстрагирован из мантии (деплетированной мантии). Полученная таким образом информация ценна для установления характера эволюции состава магмы, выявления особенностей источника породы, следовательно, для составления модели эволюции коры.

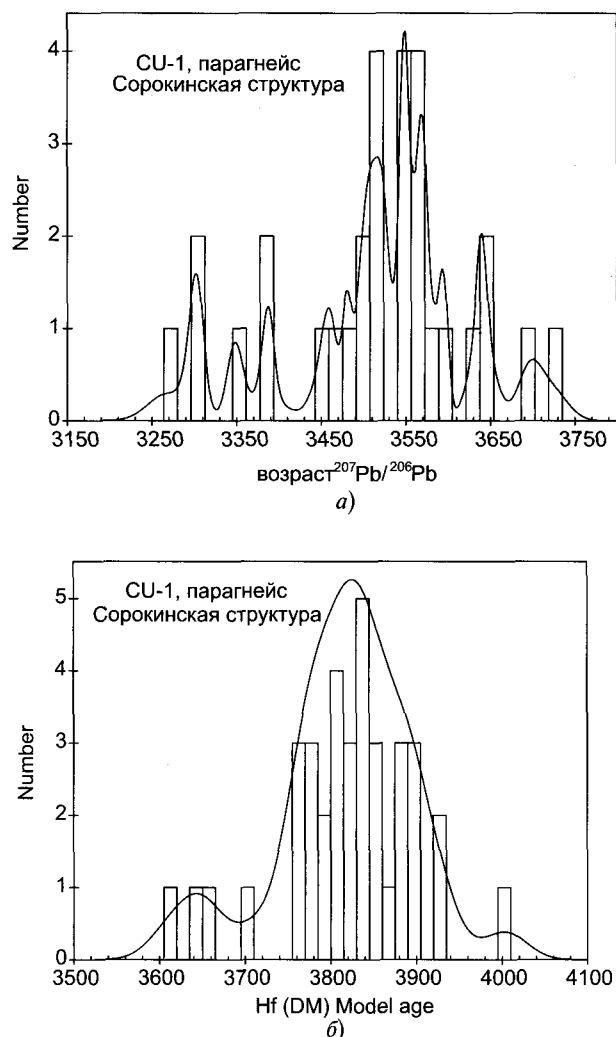


Рис. 8. Сравнение изотопных возрастов цирконов из метаосадков Сорокинской структуры Приазовья по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  и Hf-модельных возрастов в тех же зонах цирконов

Нами был изучен изотопный состав гафния в терригенных цирконах из кварцитов Сорокинской структуры Приазовья, практически в тех же зонах, в которых проводилось U–Pb изотопное датирование цирконов на ионном микрозонде. Измерения изотопного состава гафния были выполнены в Отделении Наук о Земле Бристольского Университета методом лазерной абляции на многоколлекторном ICP-MS Neptune с использованием 193 нм ArF лазера по методу, описанному в (Dhuime et al., 2007). При расчетах использовалась следующая константа распада лютеция:  $^{176}\text{Lu} = 1,867\text{E}-11 \pm 8\text{E}-14$  (Soderlund et al., 2004). Подробно эти данные рассмотрены в статье (Shumlyanskii et al., в печати).

Полученные изотопные данные продемонстрировали, что Hf-модельные возрасты цирконов относительно деплетированной мантии ( $T_{\text{Hf(DM)}}$ ) лежат в двух возрастных группах 3,8–3,9 и 3,0–3,2 млрд лет (рис. 8). Сравнение изотопных возрастов цирконов по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  и Hf(DM)-модельных возрастов тех же цирконов демонстрирует принадлежность цирконов с возрастными по  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  в интервале 3,3–3,7 млрд лет к единой возрастной группе. Занижение  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  возраста у части цирконов, связано, по-видимому, с потерей радиогенного свинца при древнем метаморфизме.

Для установления возраста первичной коры, отделившейся от мантии, используя Lu/Hf изотопную систему цирконов, необходимо установить (принять) величину изотопного отношения  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  в отделившемся магматическом резервуаре. Эта величина коренным образом различается в мафическом (0,02–0,03) и гранитном (0,01) резервуарах (Pietranik et al., 2008). На диаграмме «изотопный состав гафния ( $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{in}}$  — возраст», (рис. 9), точки цирконов из метаосадков Сорокинской структуры аппроксимируются прямой с наклоном, отвечающим  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,022–0,024$ , и пересекающей линию деплетированной мантии в точке, соответствующей возрасту около 4,2 млрд лет. Полученные данные согласуются с результатами изучения изотопного состава гафния в цирконах из метаосадков провинции Слейв, Канада (Pietranik et al., 2008).

Результаты исследования подтверждают первичность в истории Земли коры основного состава, из которой значительно позже (на 400–500 млн лет) выплавились породы тоналитового состава (Galimov, Bibikova, 2007). Именно цирконы из пород тоналитового состава возрастом 3,6–3,7 млрд лет и присутствуют в осадках в качестве терригенной компоненты.

Изотопно-геохронологическое и изотопно-геохимическое изучение терригенных цирконов из метаосадочных пород Приазовья (Украинский щит) выявило новый фрагмент палеоархейской коры преимущественно тоналитового состава возрастом не менее 3,8 млрд лет, полностью денудированный к настоящему времени. Полученные данные расширяют наше знание о масштабах формирования и геохимических особенностях ранней коры Земли.

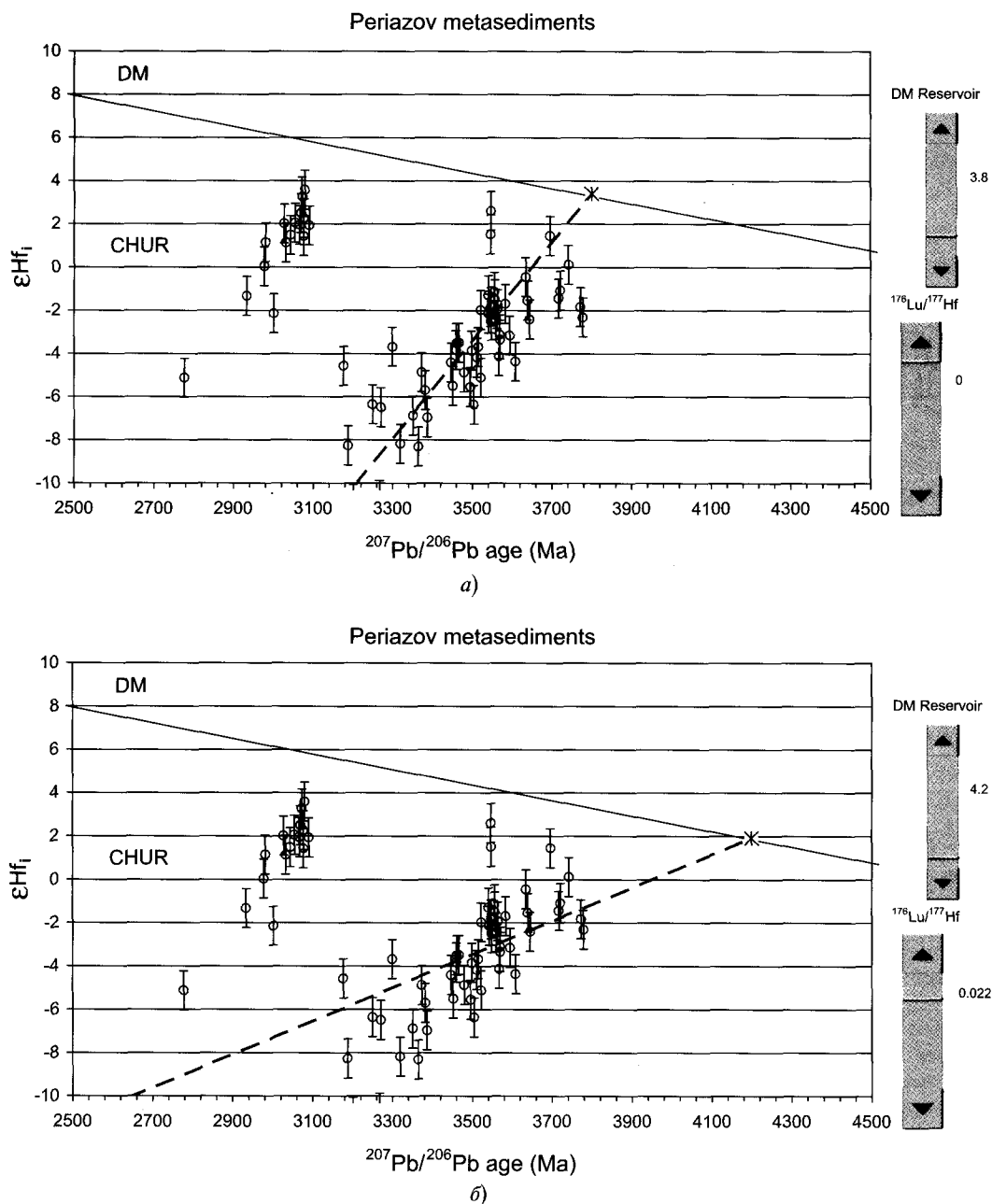


Рис. 9. Диаграмма «изотопный состав гафния ( $^{176}Hf/^{177}Hf$ )<sub>и</sub>—возраст» для цирконов из метаосадков Сорокинской структуры. Фигуративные точки цирконов аппроксимируются прямой с наклоном, отвечающим  $^{176}Lu/^{177}Hf = 0,022-0,024$ , и пересекающей линию деплетированной мантии в точке, соответствующей возрасту в 4,2 млрд лет

## Литература

- Артемченко Г. В. (1997) Нижняя возрастная граница осадочных пород в Сорокинской и Федоровской грабен-синклиналях (Приазовье) // Минерал. Журн. Т. 19. № 6. С. 77–81.
- Артемченко Г. В., Татаринова Е. А., Попов Н. И., Раздоржний В. Ф., Довбуш Т. И. (2001) Возрастная последовательность формирования Сорокинской зеленокаменной структуры // Геол. журн. № 3. С. 78–84.
- Бибилова Е. В. (1989) Уран-свинцовая геохронология ранних этапов развития древних щитов // М.: Наука. 140 с.
- Бибилова Е. В. (2004) Древнейшие породы Земли: изотопная геохронология и геохимия изотопов // Минералогический журнал. Т. 26. № 3. С. 13–21.
- Бибилова Е. В., Клаэссен С., Федотова А. А., Артемченко Г. В., Ильинский Л. (2010) Терригенный циркон

- архейских зеленокаменных поясов — источник информации о ранней коре земли: Приазовье и Приднепровье, Украинский щит // *Геохимия*. № 9. С. 899–916.
- Бобров О. Б., Сиворонов А. О., Гурський Д. С. (2000) Геологічна будова та золотоносність Сорокинської зеленокам'яної структури (Західне Приазов'я): Монографія. Дніпропетровськ: Арт-Пресс, Техпечать. 148 с. (На украинском.)
- Васильченко В. В., Киселев В. А., Загнитко В. Р. (1992) Чарнокитоиды Восточного Приазовья // *Геол. Журн.* № 1. С. 27–34.
- Зеленокаменные пояса фундамента Восточно-Европейской платформы (геология и петрология вулканитов). (1988) Л.: Наука. 215 с. (Ссылка к карте.)
- Исаков Л. В., Бобров А. Б., Паранько И. С., Сукач В. В., Шпильчак В. А., Кичурчак В. М., Кандаля Ю. С. (2010) О необходимости выделения январского гранитного комплекса в пределах Западноприазовского геоблока // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Стратиграфия, геохронология и корреляция нижнедокембрийских породных комплексов фундамента Восточно-Европейской платформы». УкрГГРИ. 252 с.
- Костицын Ю. А., Белоусова Е. А., Бычков Я. А. (2009) Поиск следов древней коры на Камчатке: уран-свинцовое исследование детритовых цирконов методом лазерной абляции // *Изотопные системы и время геологических процессов*. СПб.: ИГГД РАН. Т. 1 С. 255.
- Лавриненко Л. Ф., Лунева О. П., Полуновский Р. М. (1973) Метаморфизованные обломочные породы в разрезе осипенковской свиты Приазовского кристаллического массива // *Литология и осадочная геология докембрия*. Тез. Докладов X Всероссийского литологического совещания. М. С. 56–57.
- Пояснювальна записка до Державної геологічної карти України. Масштаб 1 : 200 000. (1990) Центрально-українська серія. Аркуші L-36-VI (ЗАПОРІЖЖЯ) і L-37-I (ПОЛОГІ) Склали: А. А. Петренко (відповідальний виконавець), В. О. Шпильчак, А. І. Некряч. (На украинском.)
- Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. (1988) Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир. 384 с.
- Федотова А. А., Бибикина Е. В., Симакин С. Г. (2008) Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях // *Геохимия*. № 9. С. 980–997.
- Щербак Н. П., Артеменко Г. В., Лесная И. М., Пономаренко А. Н. (2005) Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Архей. // Киев: Наукова Думка. 243 с.
- Щербак Н. П., Загнитко В. Н., Артеменко Г. В., Бартницкий Е. Н. (1995) Геохронология крупных геологических событий в Приазовском блоке УЩ // *Геохимия и рудообразование*. № 21. С. 112–129.
- Щербак Н. П. (2005) Петрология Украинского щита. Львов: ЗУКЦ. 364 с.
- A Geologic Time Scale (2004) / Eds. Felix M. Gradstein, James G. Ogg, Alan G. Smith. Cambridge University Press
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of elements: Meteoritic and solar // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 53. P. 197–214.
- Bibikova E. V., Baadsgaard H. (1986) Sm–Nd isotopic dating of the ancient formations of the Ukrainian shield and Omolon massif. // *Geochemistry International*. № 5. 601–618.
- Bibikova E. V., Williams I. S. (1990) Ion microprobe U–Th–Pb isotopic studies of zircons from three Early Precambrian areas in the USSR // *Precambrian Research*. V. 48. P. 203–221.
- Cherniak J. D., Hancher J. M., Watson E. B. (1999) Diffusion of tetravalent cations in zircon // *Contr. Mineral. Petrol.* V. 127. P. 383–390.
- Claesson S., Bibikova E., Bogdanova S., Skobelev V. (2006) Archaean Terranes, Palaeoproterozoic Reworking and Accretion in the Ukrainian Shield, East-European Craton // *European Lithosphere Dynamics*. The Geological Society of London. P. 645–654.
- DePaolo D. J. (1981) Nd isotopes in the the Colorado Front Range and crust-mantle evolution in the Proterozoic // *Nature*. V. 291. P. 193–196.
- Dhuime B., Bosch D., Bruguier O., Caby R., Pourtales S. (2007) Age, provenance and post-deposition metamorphic overprint of detrital zircons from the Nathorst Land group (NE Greenland) A LA-ICP-MS and SIMS study // *Precambrian Research*. 155. 24–46.
- Galimov E., Bibikova E. (2006) Time and geodynamic constraints on the formation and evolution of the Early Earth's crust // 16 Annual Goldschmidt Conference. Melbourne, Australia.
- Hawkesworth C. J., Kemp A. I. S. (2006) Using hafnium and oxygen isotopes in zircon to unravel the record of crustal evolution // *Chemical Geology*. V. 226. P. 144–162.
- Maas R., McCulloch M. T. (1991) The provenance of Archaean clastic metasediments in the Narryer Gneiss Complex, Western Australia: trace element geochemistry, Nd isotopes, and U–Pb ages for detrital zircons // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 55. № 3. P. 1915–1932.
- Martin H., Smithies R. H., Rapp R., Moyen J-F, Champion D. (2005) An overview of adakite, tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG), and sanukitoid: relationships and some implications for crustal evolution // *Lithos*. V. 79. P. 107–128.
- Nutman A. P. (2001) On the scarcity of > 3900 Ma detrital zircons in ≥3500 Ma metasediments // *Precambrian Res.* V. 105. P. 93–114.

- Patchett J. P., Kouvo O., Hedge C. E., Tatsumoto M.* (1981) Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: evidence from Hf isotopes // *Contrib. Mineral. Petrol.* V. 78. P. 279–297.
- Pietranik A. B., Hawkesworth C. J., Storey G. D., Kemp A. I. S., Sircombe K. N., Whitehouse M. J., Bleeker W.* (2008) Episodic, mafic crust formation from 4.5 to 2.8 Ga: New evidence from detrital zircon, Slave craton, Canada // *Geology*. V. 36. P. 875–878.
- Soderlund U., Patchett P. J., Vervoort J. D., Isachsen C. E.* (2004) The  $^{176}\text{Lu}$  decay constant determined by Lu–Hf and U–Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 219. 311.
- Whitehouse M., Claesson S., Sunde T., Vestin J.* (1997) Ion microprobe U–Pb zircon geochronology and correlation of Archaean gneisses from the Lewisian Complex of Gruinard Bay, northwest Scotland // *Geochimica Cosmochimica Acta*. V. 61. P. 4429–4438.
- Whitehouse M. J., Kamber B. S., Moorbath S.* (1999) Age significance of U–Th–Pb zircon data from early Archaean rocks of west Greenland — a reassessment based on combined ion-microprobe and imaging studies // *Chemical Geology*. V. 160. P. 201–224.
- Wilde S., Valley J. W., Peck W. H., Grahams C. M.* (2001) Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago // *Nature*. V. 409. 175–178.



---

## БАЛАНС ВЕЩЕСТВА В СИСТЕМЕ «АТМОСФЕРА—ГИДРОСФЕРА—КОРА» РАННЕЙ ЗЕМЛИ

---

А. А. Новоселов, С. А. Силантьев

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.  
alexey@ige.unicamp.br

В настоящем исследовании рассмотрен возможный сценарий эволюции системы «атмосфера — гидросфера — кора» ранней Земли в ходе трансформации условий на поверхности молодой планеты от сосуществующих магматического океана (океанов) и высокоплотной водно-углекислотной или водно-метановой атмосферы до состояния среды, благоприятного для зарождения жизни. С помощью термодинамического моделирования реконструированы геохимические особенности гидротермальных процессов, происходивших при взаимодействии водного флюида с твердой оболочкой остывающего магматического океана, а также процессы низкотемпературного выветривания, протекавшие как в условиях океанического дна, так и субаэральные. Показано, что при условии существования на ранней Земле углекислотной атмосферы, в результате гидротермального преобразования протокры, состоящей из базальтового коматиита, и низкотемпературных процессов выветривания за относительно короткий промежуток времени мог сформироваться состав морской воды, близкий к современному, а углекислый газ мог эффективно аккумулироваться в форме карбонатных минералов в толще протокры.

### Введение

Ряд моделей развития ранней Земли подразумевают формирование в ходе ее аккреции и ранней эволюции поверхностного магматического океана и аккумуляции большей части летучих веществ планеты в атмосфере. Магматический океан мог сформироваться в результате столкновения с крупным астероидом (что, по мнению ряда авторов, могло привести к образованию Луны) (Zahnle, 1998; Ozima and Podosek, 2002; Selsis, 2004; Denlinger, 2005; Maurette, 2006), благодаря выделению тепловой энергии при аккреции Земли (Elkins-Tanton and Seager, 2008; Lammer et al., 2008; Pechernikova and Vityazev, 2008) и/или в результате выделения потенциальной энергии при

формировании земного ядра (Galimov, 2005). Образование магматического океана на земной поверхности вероятно происходило многократно. Каждое подобное событие должно было приводить к аккумуляции большей части летучих веществ Земли в атмосфере (Elkins-Tanton, 2008). Как следствие, магматический океан должен был охлаждаться в условиях сосуществования с плотной атмосферой, содержащей большую часть резервуара летучих веществ Земли, которые в настоящее время распределены между атмосферой, гидросферой и осадочными породами. По мнению ряда авторов (Denlinger, 2005; MacKenzie and Lerman, 2006; Maurette, 2006), подобная атмосфера должна была в основном состоять из воды и диоксида углерода (~80–90 % H<sub>2</sub>O и 8–18 % CO<sub>2</sub>), а ее давление могло достигать 330 бар (Ozima and Podosek, 2002; Maurette, 2006).

Сразу после образования жидкого океана началось изменение поверхностных пород. В результате должны были сформироваться первые осадочные породы. Одновременно гидротермальные системы, охватывавшие на начальном этапе всю земную поверхность, способствовали охлаждению

---

Авторы благодарны М. В. Мироненко (ГЕОХИ РАН) за предоставление программ, консультации и полезные обсуждения, а также L. T. Elkins-Tanton (Massachusetts Institute of Technology, USA) за обсуждение модели остывающего магматического океана. Настоящее исследование проводилось при поддержке программы Президиума РАН № 25 (Подпрограмма 1. Тема: «Реконструкция условий формирования протокры ранней Земли и ее роли в эволюции состава первичных атмосферы и гидросферы»).

дению протокры и приводили к метаморфическим реакциям, изменяющим состав коры и протоокеана. В результате этих процессов осуществлялся вынос из атмосферы  $\text{CO}_2$ , что приводило к ослаблению парникового эффекта и к накоплению в протокры карбонатных минералов.

## 1. Метан или диоксид углерода?

Особенности изотопного состава древнейших осадочных цирконов свидетельствуют о том, что жидкая вода на земной поверхности существовала уже 4,4 млрд лет назад (Mojzsis et al., 2001; Cavosie et al., 2005; Watson and Harrison, 2005). Таким образом, для того чтобы скомпенсировать эффект слабой светимости молодого Солнца, атмосфера ранней Земли должна была обладать мощным парниковым эффектом. Парниковыми газами могли быть метан или углекислый газ.

Согласно мнению ряда исследователей (например, (Shaw, 2008)), существование на ранней Земле атмосферы, преимущественно состоявшей из диоксида углерода, должно было привести к образованию значительных отложений карбонатов, чего в изученных раннеархейских отложениях не наблюдается. Это противоречие может служить доводом в пользу того, что углерод в атмосфере ранней Земли находился в восстановленной форме. Кроме того, восстановительный режим ранней атмосферы был бы благоприятен для возникновения предбиологических молекул и зарождения жизни (Наточин и др., 2008).

С другой стороны, в древнейшем зеленокаменном комплексе Исуа присутствуют карбонатные породы, состоящие преимущественно из доломита (Myers, 2001; Грачев, 2005). Восстановительный характер атмосферы ранней Земли мог быть обеспечен только лишь в случае очень низкой фугитивности кислорода ( $10^{-40}$  –  $10^{-60}$  атм.) в верхней мантии вследствие присутствия в ней металлического железа, что маловероятно, учитывая очень быстрое формирование земного ядра (Holland, 1984).

Таким образом, вопрос о составе атмосферы ранней Земли по-прежнему остается дискуссионным. В качестве компромисса, в ряде исследований рассматривается атмосфера, состоящая из уг-

лекислого газа с высоким содержанием метана (Pavlov et al., 2000; Nisbet and Fowler, 2011).

В ходе нашего исследования мы рассмотрели следующие модели процессов, возможно происходивших на ранней Земле: 1) взаимодействие остывающей высокоплотной атмосферы с поверхностью протокры, 2) гидротермальное изменение коматиитовой протокры и его воздействие на состав и свойства атмосферы и океана, 3) субаэральное выветривание поверхности протоконтинентов. Причем в предпринятом моделировании были использованы два альтернативных состава атмосферы, водно-метановый и водно-углекислотный.

## 2. Методика численного моделирования

Численное геохимическое моделирование гидротермального изменения пород осуществлялось с помощью равновесных термодинамических расчетов. При моделировании субаэрного выветривания применялось термодинамическое моделирование с учетом кинетики растворения минералов. Данный подход описан в (Zolotov and Mironenko, 2007). Расчеты выполнялись с помощью программного комплекса для термодинамических расчетов Geosheq (Мироненко и др., 2008), использующего базу данных термодинамических констант, основанную на Supcr92 (Johnson et al., 1992).

Мы моделировали взаимодействия в системе O–H–K–Mg–Ca–Al–C–S–Si–N–Na–Cl–Fe. При равновесных термодинамических расчетах использовались термодинамические константы для 102 минералов, 20 твердых растворов, 79 компонентов водного раствора и 10 газов.

При моделировании субаэрного выветривания базальтового коматиита рассматривалась система O–H–K–Mg–Ca–Al–C–Si–Na–Fe. Использовались кинетические константы для следующих минеральных фаз: альбит, аморфный кремнезем, брусит, дафнит, диопсид, доломит, гетит, гриналит (Fe-серпентин), иллит, кальцит, клинохлор, магнетит, магнетит, Ca, K, Na, Fe-монтмориллониты, сидерит, тальк, фаялит, ферросилит, форстерит, хризотил, энстатит.

Таблица 1

Модельные составы горячей высокоплотной атмосферы

Летучие вещества земной поверхности		Состав водно-углекислотной атмосферы		Состав водно-метановой атмосферы	
Вещество	Общий вес, г <sup>1</sup>	Вещество	Содержание, об. % <sup>2</sup>	Вещество	Содержание, об. % <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> O	$1,430 \cdot 10^{24}$	H <sub>2</sub> O	90,58	H <sub>2</sub> O	90,39
C	$7,784 \cdot 10^{22}$	CO <sub>2</sub>	7,40	CH <sub>4</sub>	7,38
N	$4,890 \cdot 10^{21}$	N <sub>2</sub>	0,20	NH <sub>3</sub>	0,40
Cl	$4,311 \cdot 10^{22}$	HCl	1,39	HCl	1,38
S	$1,245 \cdot 10^{22}$	H <sub>2</sub> S	0,44	H <sub>2</sub> S	0,44
		Давление, бар	341,75 <sup>4</sup>	Давление, бар	306,85 <sup>(4)</sup>

### 3. Исходные составы

Среди магматических пород наиболее древних зеленокаменных поясов преобладают породы ультраосновного состава — базальтовые коматииты. Кроме того, большинство осадочных пород, относящихся к раннему Архею, формировались за счет размыва коматиитовых лав, как в условиях морского дна, так и при субазральных условиях (Грачев, 2005). В качестве аналога состава протокры ранней Земли, подвергавшейся выветриванию и гидротермальному преобразованию, при моделировании нами использовался следующий состав базальтового коматиита из Архейского зеленокаменного пояса Манро Тауншип (Канада) (Arndt, Nesbitt, 1982), вес. %: SiO<sub>2</sub> = 48,76, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 9,36, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,07, FeO = 8,04, MgO = 21,65, CaO = 8,05, Na<sub>2</sub>O = 0,90, K<sub>2</sub>O = 0,16.

При моделировании не учитывалось изменение содержания летучих элементов в ходе эволюции Земли. Было принято допущение, что при образовании последнего магматического океана в истории Земли планетарный объем летучих веществ соответствовал современному. В качестве исходного состава атмосферы использовался состав, аналогичный рассчитанному МакКензи и Лерманом (табл. 1) (MacKenzie, Lerman, 2006). Начальное значение температуры, заданное при моделировании остывающей атмосферы, было принято 600 °С. Полагалось, что при данной температуре весь объем летучих веществ Земли находился в атмосфере.

### 4. Результаты моделирования

#### 4.1. Взаимодействие остывающей высокоплотной атмосферы с поверхностью протокры

На первом этапе моделирования была рассмотрена закрытая система, включающая атмосферу (составы приведены в табл. 1) и базальтовый коматиит, занимающий объем, эквивалентный слою мощностью в 2 метра<sup>5</sup>, который покрывает всю поверхность Земли ( $5,102 \cdot 10^{14}$  м<sup>2</sup>). Было принято, что в данной системе в силу длительности остывания магматического океана достигается равновесие. Возможные изменения объема резервуара земных летучих под влиянием поступления/потери газов из/в космическое пространство или фотохимических реакций в атмосфере не учитывались. Для данной системы была рассчитана серия равновесий, имитирующих постепен-

<sup>1</sup> Общая масса воды, углерода, азота, хлора и серы в атмосфере, гидросфере, коре и верхней мантии современной Земли (MacKenzie and Lerman, 2006).

<sup>2</sup> Модельный состав высокоплотной водно-углекислотной атмосферы ранней Земли, рассчитанный из современного содержания летучих во внешних геосферах Земли (MacKenzie and Lerman, 2006).

<sup>3</sup> Модельный состав высокоплотной водно-метановой атмосферы ранней Земли, рассчитанный авторами настоящей работы по алгоритму, изложенному в (MacKenzie and Lerman, 2006).

<sup>4</sup> Давление модельной атмосферы у земной поверхности, рассчитанное авторами настоящей работы.

<sup>5</sup> Данное значение выбрано исходя из того, что оно является характерным для современных почв, которые формируются при контакте с атмосферным воздухом.

ное остывание земной поверхности в интервале температур 600–15 °С с шагом 25 °С. После конденсации модельной гидросферы атмосферное давление принималось равным давлению атмосферы на уровне моря. Оно рассчитывалось путем последовательного приближения.

#### *А. Водно-углекислотная атмосфера*

Последовательное остывание водно-углекислотной атмосферы в равновесии с коматиитовым субстратом земной поверхности приводит при температуре >375 °С к конденсации воды и падению атмосферного давления с 342 бар до 217 бар. Затем атмосферное давление последовательно снижается и достигает 44 бар при 15 °С. При этом состав модельной атмосферы постепенно трансформируется от водно-углекислотного до углекислотно-сероводородно-азотного. На заключительном этапе остывания давление CO<sub>2</sub> составляет 43 бара. Давление метана в то же время составило  $8 \cdot 10^{-15}$  бар.

При взаимодействии базальтового коматиита с остывающей водно-углекислотной атмосферой, а после конденсации воды — с углекислотной атмосферой и морской водой, формируется кора выветривания, состоящая из кварца и пирита.

Формирование солевого состава модельной морской воды в силу очень высокого отношения вода/порода может быть описано как конгруэнтное растворение базальтового коматиита. Как следствие, соотношение катионов в модельной гидросфере соответствует соотношению данных элементов в породе, за исключением кремния и железа, содержание которых достигает состояния насыщения в растворе. Таким образом, среди катионов в растворе преобладают магний, алюминий и кальций, отношение K/Na равно 0,1. В анионной части раствора преобладают карбонат-ионы, за ними следует хлор-ион, ионы аммония, сульфид и сульфат-ионы представлены почти в равных пропорциях. pH полученного в результате моделирования раствора соответствует сильно кислотным условиям и изменяется от 1 до 0,5.

#### *Б. Водно-метановая атмосфера*

По аналогичному сценарию была рассчитана серия равновесий в системе «водно-метановая атмосфера—поверхность коматиитового субстрата». При конденсации воды происходит падение

атмосферного давления с 307 до 187 бар. Далее с понижением температуры давление постепенно продолжает снижаться и достигает 22 бар при 15 °С. В температурном интервале 600–500 °С в составе высокоплотной атмосферы преобладает водяной пар, окись углерода и водород. При более низких температурах в атмосфере постепенно начинает доминировать метан, сероводород и углекислый газ. Начиная с 400 °С, давление метана достигает своего максимума порядка 20 бар и сохраняется на этом уровне без изменения до окончания остывания атмосферы.

В результате взаимодействия с базальтовым коматиитом формируется кора выветривания, аналогичная по минералогии полученной при взаимодействии с водно-углекислотной атмосферой и состоящая из кварца и пирита. Однако в этом случае количество образующегося пирита существенно ниже.

Катионный состав полученного в результате моделирования раствора аналогичен рассмотренному выше для сценария охлаждения водно-углекислотной атмосферы за исключением существенно более высокого содержания железа. Среди анионов резко преобладают хлорид-ион, растворенный метан, сульфид-ионы и ионы аммония. pH раствора изменяется в тех же пределах.

Сопоставляя полученные результаты взаимодействия обоих модельных составов атмосферы с поверхностью протокры, состоящей из базальтового коматиита, необходимо отметить следующие важные особенности: 1) только в результате охлаждения системы «атмосфера—гидросфера—протокры» атмосферное давление падает от 342–307 бар до 44–22 бар; 2) образующаяся кора выветривания состоит из кварца и пирита. Карбонатные минералы не образуются и аккумуляции CO<sub>2</sub> не происходит. Объяснением этого результата моделирования является то, что флюидом не было достигнуто насыщение по таким катионам, как магний и кальций. По нашим оценкам, в рамках принятого сценария взаимодействия, для образования карбонатов необходимо, чтобы в равновесии с остывающей атмосферой, содержащей в существенных количествах углекислый газ, находился слой базальтового коматиита мощностью порядка 100 метров или более. Данный сценарий взаимодействия может быть реализован, если принять во внимание, что в ходе остывания магмати-

ческого океана сразу после появления на земной поверхности жидкой воды должны были функционировать гидротермальные системы. Гидротермальные системы, подобные существующим в настоящее время в срединно-океанических хребтах, могли охватывать в то время всю поверхность остывающего магматического океана ранней Земли.

#### 4.2. Модель гидротермального преобразования протокры

При построении модели гидротермальной циркуляции в толще остывающей протокры необходимо одновременно учитывать изменения, которые происходили на поверхности ранней Земли, т. е. необходимо объединить данную модель с моделью совместной эволюции атмосферы и гидросферы. Ряд параметров, описывающих данную синтетическую модель, таких как распределение температуры в приповерхностном слое кристаллизовавшегося магматического океана, проницаемость этого слоя для гидротермального флюида и минимальная температура, до которой продолжалось охлаждение атмосферы, в настоящее время невозможно надежно определить. Однако поскольку остывание магматического океана происходило в течение 5–10 млн лет, эти параметры могли варьироваться в широких пределах (*Elkins-Tanton, 2008*).

При моделировании использовалась упрощенная модель гидротермальной конвективной системы современных срединно-океанических хребтов, описанная в работе (*Силантьев и др., 2009*). Было принято, что гидротермальный флюид циркулировал в толще протокры по всей поверхности остывающего магматического океана до глубины, соответствующей 375 °С. После взаимодействия флюид поднимался на земную поверхность. Рассчитывалось его равновесие в присутствии раннее сформированных коры выветривания и атмосферы. С понижением температуры на поверхности планеты глубина проникновения флюида возрастала и при 15 °С нижняя граница разреза протокры, подвергавшегося гидротермальному преобразованию, по аналогии с современными быстрораспрединговыми срединно-океаническими хребтами соответствовала давлению 2 кбар (рис. 1) (*Pelayo et al., 1994*). С учетом длительности и температурного режима на земной поверхности, гидро-

термальное преобразование коматиитовой протокры может быть описано с помощью равновесного термодинамического моделирования.

#### А. Водно-углекислотная атмосфера

При функционировании гидротермальной циркуляционной системы в толще коматиитовой протокры устойчивы минеральные ассоциации, приведенные на рис. 2. Следует отметить, что уже при температуре 300 °С на земной поверхности диоксид углерода начинает активно накапливаться в виде кальцита, затем с понижением температуры земной поверхности до 250 °С карбонаты в приповерхностных условиях накапливаются преимущественно в виде доломита и магнезита, а кальцит устойчив ниже по разрезу. Как видно из рис. 2, поглотительная емкость коматиитовой коры в отношении углекислого газа исчерпана не полностью. Доломит, магнезит и кальцит сконцентрированы в верхней части разреза мощностью порядка 3 км. При развитии данной картины во времени наблюдается перераспределение карбонатов вниз по разрезу. Данный механизм мог быть ответственен за уничтожение следов существования ранней высокоплотной углекислотной атмосферы.

Гидротермальная циркуляция в толще остывающей протокры, как ни странно, практически не оказывает влияния на минеральный состав коры выветривания на поверхности океанического дна при данном сценарии моделирования. Кроме кварца и пирита при температуре ниже 100 °С устойчивы также дафнит и иллит (рис. 3).

Состав морской воды претерпевает существенные изменения (рис. 4а, б). При температуре на поверхности ниже 200 °С доминирующим анионом становится хлорид-ион, также в растворе значительны концентрации карбонат-ионов, ионов аммония и сульфат-ионов. Среди катионов преобладает натрий, за ним следуют кальций и калий. Содержание магния резко понижено, т. к. этот элемент интенсивно расходуется при гидротермальной гидратации протокры. рН морской воды существенно увеличивается и при умеренных температурах на земной поверхности достигает значения, буферируемого углекислотной атмосферой, порядка 5,5. В целом, полученный при данном сценарии моделирования состав морской воды, напоминает состав воды современных океанов, за

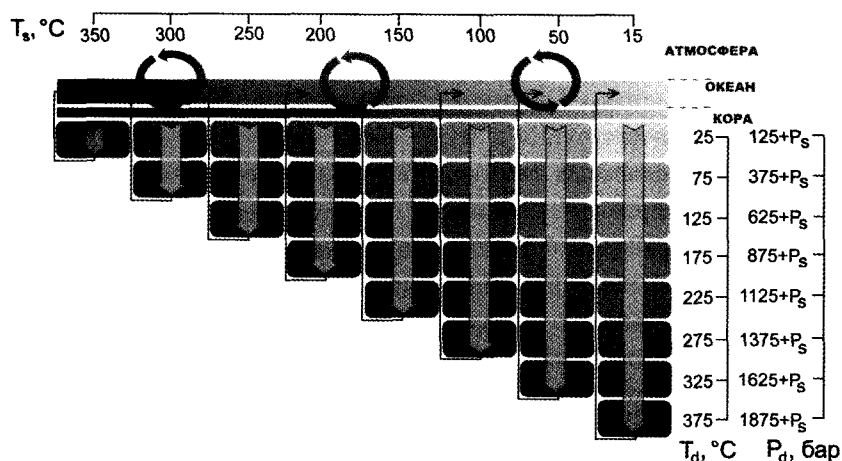


Рис. 1. Модельный образ рассматриваемой системы ( $T_s$ ,  $P_s$  — температура и давление на земной поверхности,  $T_d$ ,  $P_d$  — температура и давление в толще протокры)

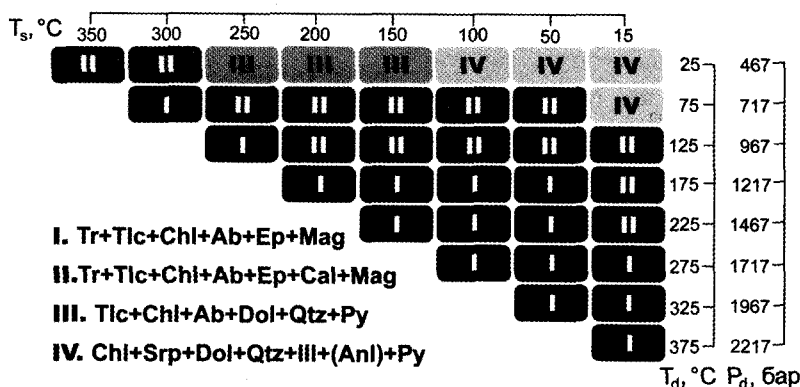


Рис. 2. Минералогия нисходящей ветви гидротермальной циркуляционной системы. Приняты следующие обозначения: Ab — альбит; Anl — анальцит; Cal — кальцит; Chl — хлорит (клинохлор и дафнит); Dol — доломит; Ep — эпидот; Ill — иллит; Qtz — кварц; Mag — магнетит; Py — пирит; Srp — серпентин; Tlc — тальк; Tr — тремолит

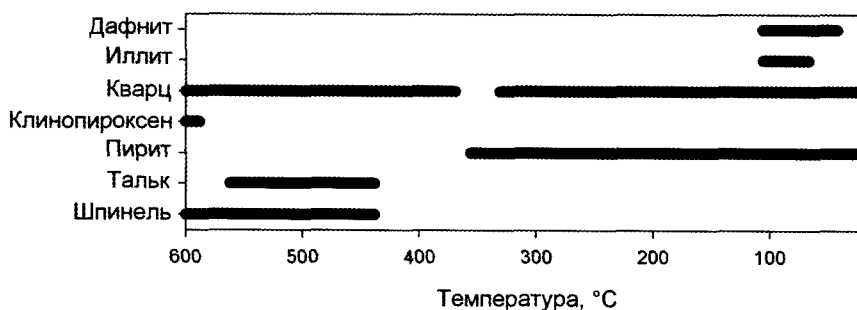


Рис. 3. Минералогия продуктов выветривания базальтового коматиита при его взаимодействии с остывающей водно-углекислотной атмосферой (ниже 375 °C — с морской водой и углекислотной атмосферой)

исключением относительно высокого содержания ионов аммония и резко пониженной концентрации магния.

Состав модельной атмосферы в результате учета воздействия гидротермальной циркуляции внутри остывающей протокры претерпевает существенные изменения (рис. 5). Углекислота интенсивно

удаляется из атмосферы, и при температуре на земной поверхности 15 °C парциальное давление  $\text{CO}_2$  составляет всего 0,04 бар, что всего на 2 порядка выше современного значения. Доминирующим газом в атмосфере становится азот, давление которого на финальной стадии моделирования составляет 0,94 бар. Общее давление атмосферы — 0,99 бар.

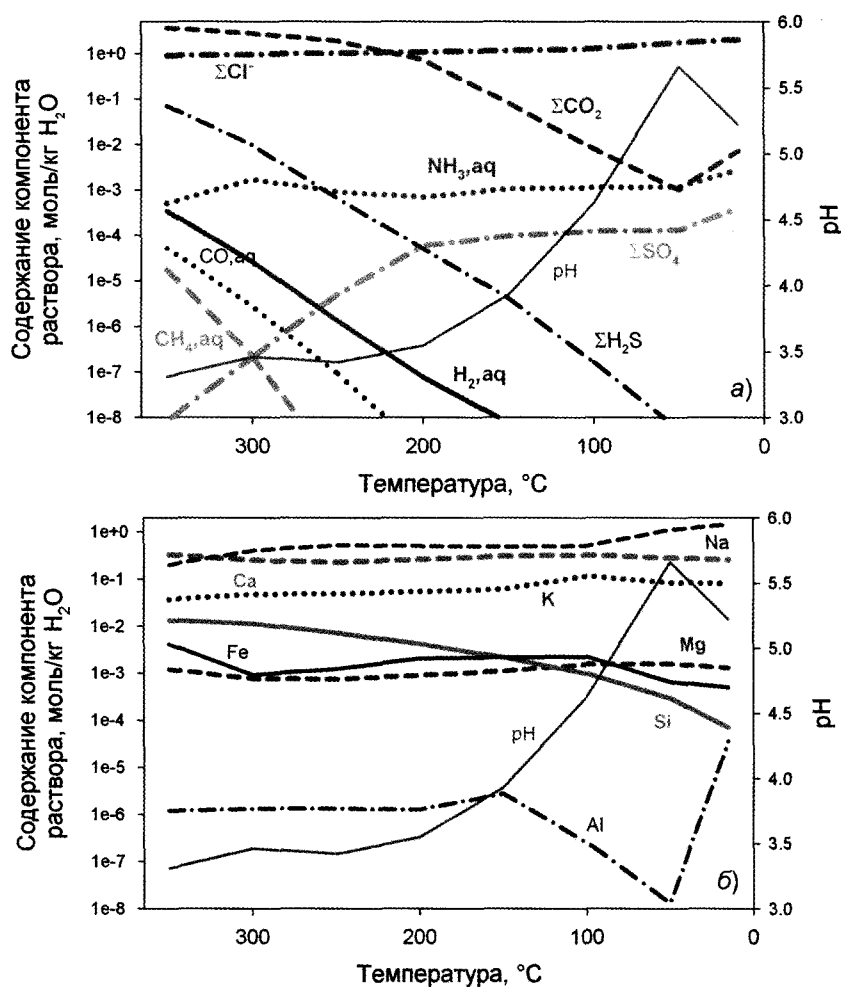


Рис. 4. Изменение состава морской воды: (а) — анионы; (б) — катионы

#### Б. Водно-метановая атмосфера

При альтернативном сценарии моделирования в толще коматиитовой протокры формируется схожая минеральная ассоциация (рис. 6). Однако карбонатные минералы накапливаются на нисходящей ветви гидротермальной циркуляционной ячейки в гораздо меньшем количестве и только при низких температурах на поверхности (начиная от 100 °С).

В отличие от сценария с водно-углекислотной атмосферой, минеральный состав коры выветривания, сформированной в системе «метановая атмосфера — гидросфера — поверхность коматиитовой протокры», претерпевает существенные изменения (рис. 7). Начиная с 350 °С на поверхности формируется минеральная ассоциация альбит + тальк + хлорит + пирротин, при температуре 300 °С она сменяется ассоциацией альбит + пренит + тремолит + пирит, начиная с 250 °С на поверхности морского дна начинает отлагаться ми-

неральная ассоциация кальцит + альбит + кварц + пирит и при температуре ниже 150 °С — кальцит + магнезит + кварц + пирит + анальцим. Причем в наиболее низкотемпературной области содержание карбонатов существенно превалирует над остальными минеральными фазами.

Рассчитанный состав морской воды не изменяется так существенно, как при предыдущем сценарии моделирования (рис. 8а, б). Преобладающим анионом остается хлорид-ион. Несколько возрастает содержание ионов аммония в растворе, а концентрации сульфид-ионов, напротив, понижаются. Доминирующие катионы — натрий и калий, причем K/Na отношение приближается к единице. Содержание магния, кальция и железа существенно понижается в ходе охлаждения морской воды. Кальций и магний расходуются при отложении на морском дне карбонатов, особенно при пониженных температурах. Кроме того, магний, как и в предыдущем сценарии, интенсивно

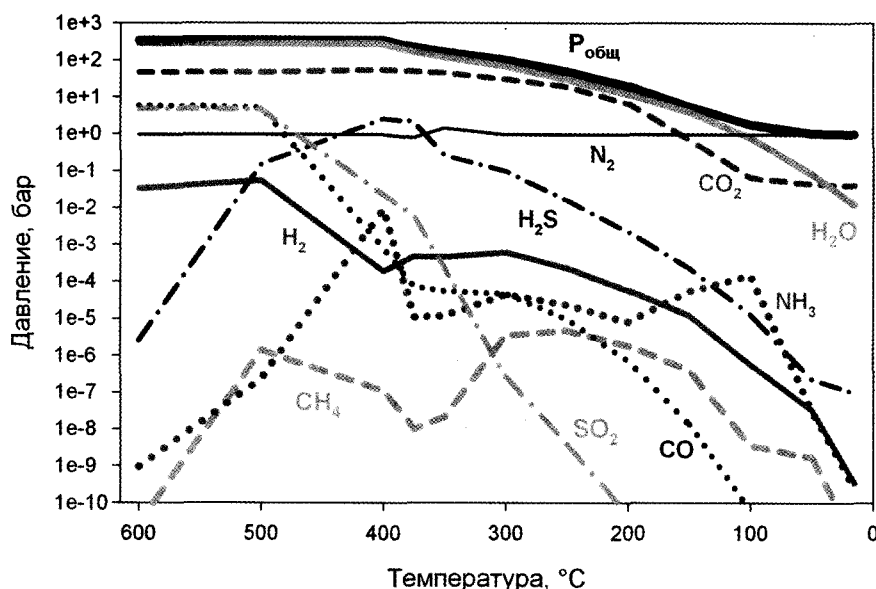


Рис. 5. Изменение состава водно-углекислотной атмосферы в ходе ее остывания с учетом гидротермального преобразования базальтовой протокры. Для температурного интервала 600–375 °C показаны результаты, полученные на предыдущем этапе моделирования<sup>6</sup>

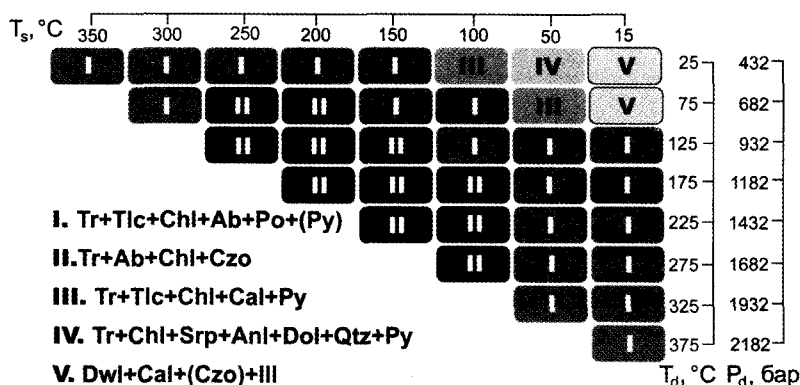


Рис. 6. Минералогия нисходящей ветви гидротермальной циркуляционной системы. Приняты следующие обозначения: Ab — альбит; Anl — анальцит; Cal — кальцит; Chl — хлорит (клинохлор и дафнит); Czo — клиноцоизит; Dol — доломит; Dwl — девейлит<sup>7</sup>; Ill — иллит; Qtz — кварц; Po — пирротин; Py — пирит; Srp — серпентин; Tlc — тальк; Tr — тремолит

расходуется при гидротермальной гидратации коматиитовой протокры. При охлаждении морской воды монотонно возрастает значение pH, достигая при 15 °C значения 10,6.

Состав метановой атмосферы после начала функционирования гидротермальной циркуляции не претерпевает существенных изменений (рис. 9). Единственным существенным отличием от сценария простого охлаждения водно-метановой атмо-

сферы является увеличение содержания азота и понижение парциального давления сероводорода на финальной стадии моделирования. Общее давление при температуре 15 °C на земной поверхности согласно полученным результатам составило 21,3 бара, что практически соответствует значению, полученному при простом охлаждении атмосферы данного состава — 21,8 бара, парциальное давление метана составило соответственно 18 и 20 бар.

<sup>6</sup> В качестве показателя давления газов показаны пересчитанные концентрации компонентов высокотемпературного флюида: для воды — общее содержание воды во флюиде; CO<sub>2</sub> — CO<sub>2</sub>, aq + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; CO — CO, aq; SO<sub>2</sub> — SO<sub>2</sub>, aq; N<sub>2</sub> — N<sub>2</sub>, aq; H<sub>2</sub>S — H<sub>2</sub>S, aq + HS<sup>-</sup>; H<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>, aq; NH<sub>3</sub> — NH<sub>3</sub>, aq + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; CH<sub>4</sub> — CH<sub>4</sub>, aq.

<sup>7</sup> Девейлит (deweylite) определяется как смесь кристаллического серпентина и талька или серпентина и стевенита. Считается, что ассоциации девейлита формируются при низких температурах при выветривании ультраосновных пород (Beinlich et al., 2010).



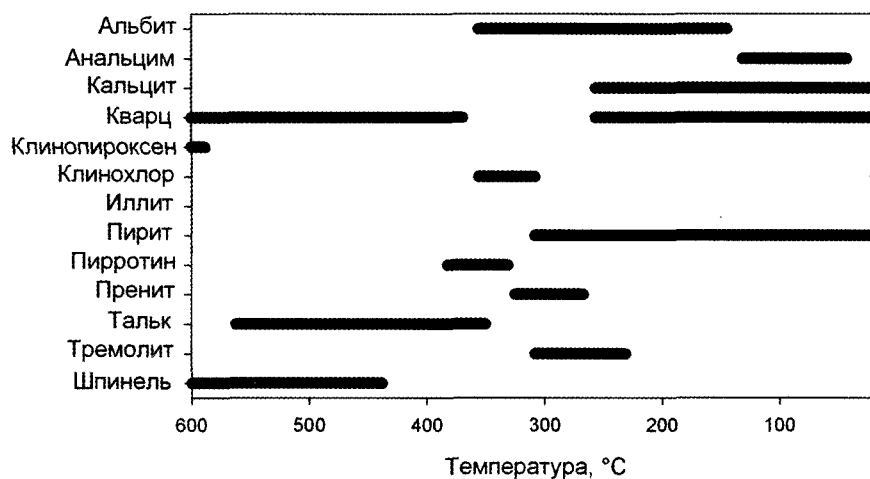


Рис. 7. Минералогия продуктов выветривания базальтового коматиита при его взаимодействии с остывающей водно-метановой атмосферой (ниже 375 °C — с морской водой и атмосферой, состоящей преимущественно из метана)

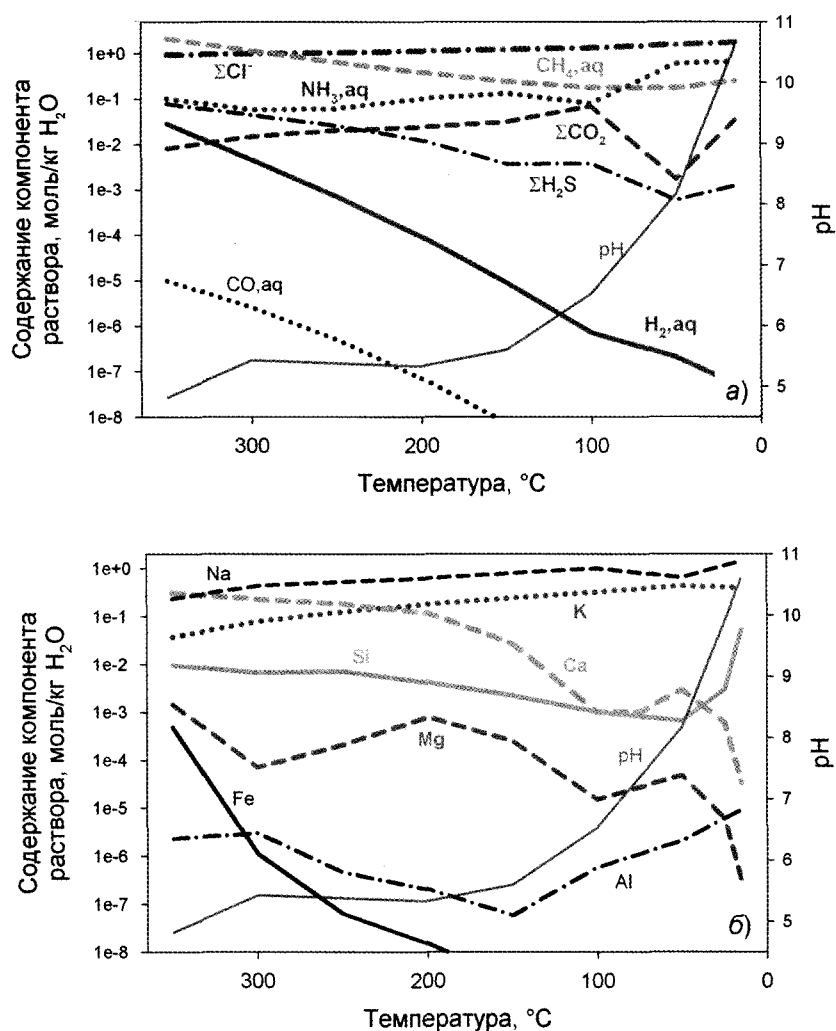


Рис. 8. Изменение состава морской воды: (а) — анионы; (б) — катионы

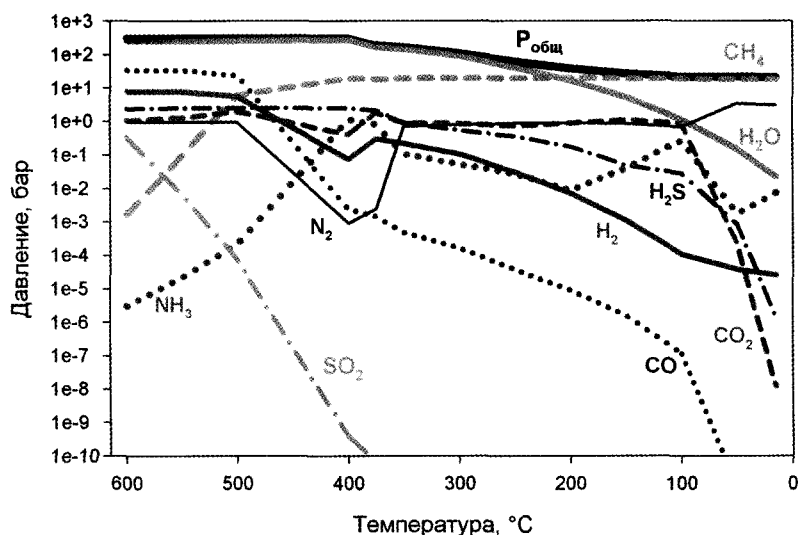


Рис. 9. Изменение состава водно-метановой атмосферы в ходе ее остывания с учетом гидротермального преобразования коматиитовой протокры

Резюмируя результаты моделирования для углекислотного и метанового составов атмосферы, необходимо отметить, что при одинаковых стартовых условиях существования этих систем реализуются совершенно противоположные тренды развития атмосферы. Углекислотная атмосфера в результате этого процесса теряет практически весь  $\text{CO}_2$  и трансформируется в азотно-углекислотную, очень сильно напоминающую современную земную атмосферу. В то же время метановая атмосфера практически не редуцируется и не изменяет своего состава. При этом было показано, что при обоих исходных составах происходит накопление карбонатных минералов в толще протокры, а в случае метановой атмосферы — и на ее поверхности. Таким образом, результаты моделирования позволяют прийти к заключению, что присутствие или отсутствие карбонатных минералов в древнейших земных осадочных отложениях не может служить диагностическим признаком состава ранней атмосферы.

Для сценария углекислотной атмосферы была показана возможность образования на земной поверхности гидросферы, очень напоминающей по составу современную морскую воду. Единственным существенным отличием модельной гидросферы от современной является пониженное содержание в ней магния. Баланс этого катиона в морской воде мог поддерживаться за счет его поступления в Мировой океан с континентальным стоком.

#### 4.3. Субаэральное выветривание протокры

Время появления древнейших континентов и площадь их поверхности на ранних этапах развития Земли остаются дискуссионными (Грачев, 2005). Однако континентальное выветривание и речной сток не могли не оказывать существенного влияния на геохимию морской воды и на баланс вещества в системе «атмосфера—гидросфера—кора». Данный раздел посвящен моделированию субаэрного выветривания базальтового коматиита<sup>8</sup> в условиях углекислотной (сценарий А) или метановой (сценарий Б) атмосферы.

Для имитации выпадения на поверхность ранней Земли атмосферных осадков и последующего химического выветривания субстрата моделировался процесс прохождения большого количества волн водного раствора через один и тот же объем породы. Моделируемая система была открыта по отношению к  $\text{CO}_2$  (сценарий А) или  $\text{CH}_4$  (сценарий Б). Парциальное давление этих газов составляло 1 бар. Продолжительность единичного взаимодействия составляла 0,05 года. Отношение вода/порода оценивалось по соотношению масс выпадающих атмосферных осадков (среднее значение для современной Земли — 1000 мм/год) и подвергающегося выветриванию слоя базальтового

<sup>8</sup> В работе (Грачев, 2005) предложен механизм формирования протоконтинентов за счет наращивания мощной толщи лав коматиитового состава.

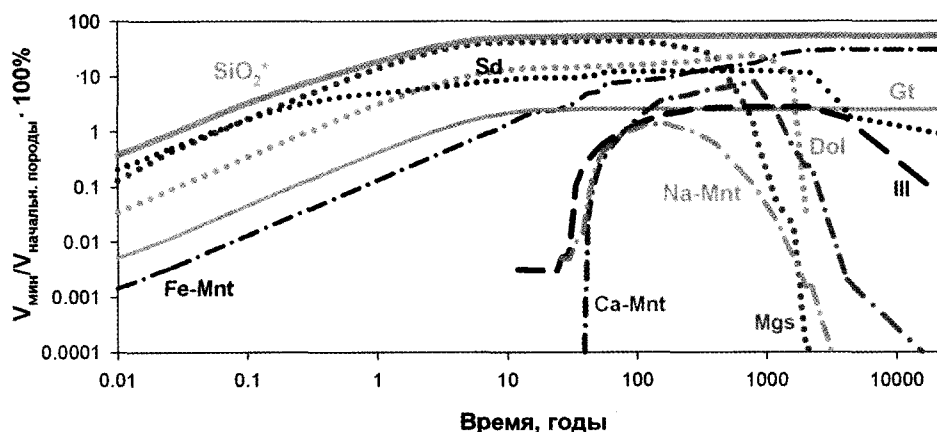


Рис. 10. Изменение минерального состава базальтового коматиита при его субаэральном выветривании в условиях углекислотной атмосферы. Вторичные минералы:  $\text{SiO}_2^*$  — аморфный кремнезем; Dol — доломит; Gt — гетит; Ill — иллит; Mgs — магнезит; Ca-, Fe-, Na-Mnt — Ca-, Fe-, Na-монтмориллонит; Sd — сидерит

коматиита мощностью 1 м и составило 0,016. Взаимодействие в системе «порода—раствор» осуществлялось при температуре 15 °С и давлении 1 бар. Удельная площадь поверхности базальтового коматиита была принята 1,4 м<sup>2</sup>/г. Для вторичных минералов в расчетах использовалась удельная площадь поверхности глины (53 м<sup>2</sup>/г), образовавшейся в результате выветривания базальта<sup>9</sup>.

#### А. Углекислотная атмосфера

Согласно полученным результатам моделирования, при растворении первичных минералов прослеживается следующая последовательность их выноса из породы: ортопироксен (32 модельных года) → оливин, клинопироксен (54) → магнетит (60) → плагиоклаз (1900).

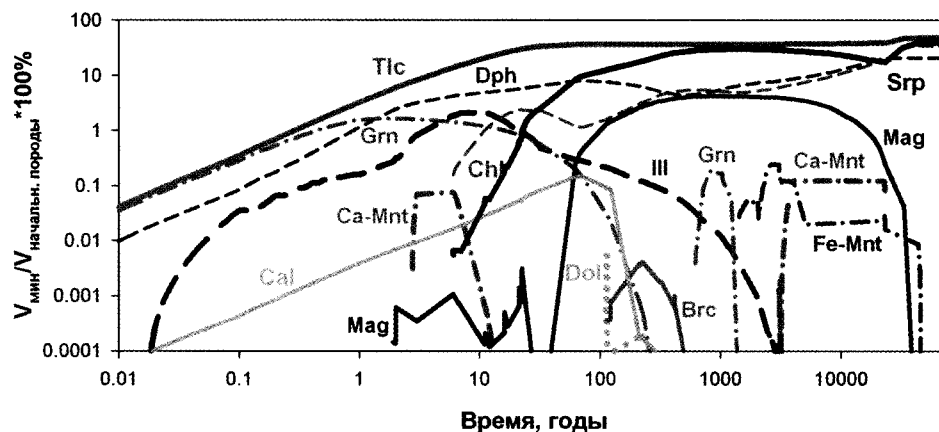
Среди вторичных минералов на протяжении всего процесса выветривания доминирует аморфный кремнезем (рис. 10). Также велико содержание железистого монтмориллонита (нонтронита) и гетита. На начальном этапе выветривания, до 2000 модельных лет, в коре выветривания обильно представлены карбонаты: магнезит, сидерит, доломит. Их содержание достигает максимума (43,4 об. %) через 58 модельных лет после начала формирования коры выветривания. Глинистые минералы (кальциевый и натриевый монтмориллониты, иллит) появляются среди продуктов выветривания начиная с 30 модельных лет. Однако

после 800 модельных лет их объем существенно сокращается: натриевый монтмориллонит полностью растворяется через 3200 модельных лет после начала выветривания, кальциевый монтмориллонит — через 15 000 лет.

На финальной стадии формирования коры выветривания состоит из аморфного кремнезема (61,8 об. %), железистого монтмориллонита (нонтронита) (35,3 об. %), гетита (2,8 об. %) и иллита (0,06 об. %). В ходе выветривания на начальном этапе (до 58 модельных лет) общий объем породы монотонно возрастает за счет накопления карбонатных минералов, достигая 166 об. % относительного исходного. Затем он монотонно сокращается и через 24 000 модельных лет составляет 86 об. % по сравнению с начальным объемом базальтового коматиита.

Изменение валового состава коры выветривания характеризуется на начальном этапе инертным поведением магния, кальция и железа. Затем, после начала эффективного растворения карбонатов, содержание этих окислов в породе существенно понижается. На протяжении всего процесса промывания базальтового коматиита дождевой водой содержание кремнезема и глинозема в породе сохраняется почти неизменным. При длительности взаимодействия до 100 модельных лет соотношение натрия и калия в коре выветривания не изменяется, они накапливаются в глинистых минералах: иллите и натриевом монтмориллоните. Однако затем натриевый монтмориллонит начинает растворяться со скоростью, существенно более высокой, чем иллит, и натрий полностью выносится из породы.

<sup>9</sup> Измерение удельной площади поверхности архейских базальтов и их продуктов выветривания было проведено с помощью ВЕТ анализа с использованием азота на приборе Sorbi-M (ИЭМ РАН).



**Рис. 11.** Изменение минерального состава базальтового коматиита при его субаэральном выветривании в условиях атмосферы, состоящей из метана. Вторичные минералы: Brc — брусит; Cal — кальцит; Chl — клинохлор; Dol — доломит; Dph — дафнит; Grn — гриналит (Fe-серпентин); Ill — иллит; Mag — магнетит; Ca-, Fe-Mnt — Ca, Fe-монтмориллонит; Srp — серпентин; Tlc — талек

Значение pH раствора, полученного в результате взаимодействия, сохраняется практически постоянным (около 6,2) в продолжение всего процесса выветривания и только на финальной стадии взаимодействия понижается до 4,4.

#### Б. Метановая атмосфера

При данном сценарии моделирования прослеживается следующая последовательность растворения первичных минералов: ортопироксен (0,3 модельных года) → клинопироксен (100) → магнетит (615) → оливин (5200) → плагиоклаз (60 000).

В отличие от рассмотренного выше сценария при субаэральном выветривании базальтового коматиита в условиях метановой атмосферы образование аморфного кремнезема не наблюдается (рис. 11). Среди вторичных минералов доминируют талек, хризотил и гриналит (железистый серпентин), которые можно интерпретировать как девейлит. В продолжение всего процесса выветривания образуются железистый и магниевый хлориты. На начальной стадии формирования коры выветривания (до 300 модельных лет) среди вторичных минералов присутствуют карбонаты (кальцит и доломит), хотя их содержание в породе существенно уступает объему карбонатных минералов, сформированных в условиях углекислотной атмосферы. Глинистые минералы (иллит, кальциевый монтмориллонит, железистый монтмориллонит (нонтронит)) образуются в небольших количествах и к окончанию формирования коры выветривания полностью растворяются. Железо аккумулируется в форме магнетита, однако через

38 тыс. лет после начала взаимодействия этот минерал также полностью растворяется.

На финальной стадии формирования коры выветривания состоит из девейлита (58 об. %) (талек (28 об. %), серпентин (30 об. %)) и хлорита (42 об. %) (клинохлор (26 об. %), дафнит (16 об. %)).

На начальном этапе за счет интенсивного растворения первичных минералов, в первую очередь ортопироксена, объем породы сокращается и через 17 лет после начала взаимодействия достигает 95 об. % от исходного. Затем за счет накопления водосодержащих и, в меньшей степени, карбонатных минералов происходит увеличение общего объема коры выветривания, достигая 105 об. %. На финальной стадии выветривания общий объем вторичных минералов незначительно понижается за счет их растворения до 103 об. %.

Изменение валового состава коры выветривания характеризуется монотонным выносом натрия, кальция и калия в результате растворения первичных силикатов, а затем вновь образованных глинистых минералов. На временном интервале 11–1200 модельных лет (до полного растворения иллита) в валовом составе коры выветривания калий преобладал над натрием, который не образует вторичных минералов. На протяжении всего процесса формирования коры выветривания доля кремнезема, железа, глинозема и магния в породе существенно не изменяется. Основным трендом в изменении валового состава коры выветривания на финальной стадии ее формирования является накопление воды.

Значения рН раствора, прореагировавшего с корой выветривания, изменялись от 12,2 на начальной стадии выветривания до 9,1 на финальной стадии.

## Заключение

Верификация полученных результатов представляется непростой задачей, учитывая отсутствие достаточных материальных свидетельств процессов, происходивших на поверхности ранней Земли в исследуемый период ее ранней истории. Однако можно попытаться соотнести результаты моделирования с существующими данными для более поздних осадочных образований.

Процессы в гидросфере архейской Земли могли очень существенно отличаться от тех, которые происходят в настоящее время. Глобальная распространенность обогащенных кварцем метаосадочных пород в зеленокаменных поясах с возрастом 3,5–3,2 млрд лет показывает, что кремнезем интенсивно осаждался из морской воды, возможно, в результате отсутствия связывающих кремнезем организмов, что сохраняло архейскую морскую воду вблизи от насыщения по кремнезему. Проникающая силисификация подводных вулканических пород является характерным признаком вулканогенно-осадочных комплексов, образованных в раннем докембрии (до 3 млрд лет) (*Hoffmann and Wilson, 2007; Abraham et al., 2011*). Отличительной чертой осадочных формаций раннего докембрия является их незначительная мощность, постоянное присутствие полосчатых железистых кварцитов (формация BIF), черных сланцев и кремнистых пород. Полосчатые железистые кварциты состоят из чередования тонких слоев кварца и магнетита, образованных, как полагает большинство исследователей (например, (*Mojzsis et al., 1996*)), при гидротермальном преобразовании древнего океанического ложа. При моделировании формирования океанических кор выветривания нами была получена подобная минеральная ассоциация, представленная кварцем и пиритом, причем она оказалась устойчивой во всем спектре рассматривавшихся условий. Наблюдаемое при моделировании накопление карбонатного материала, возможно, имитирует ситуацию, при которой были сформированы древние доломитовые

породы, переслаивающиеся со слюдистыми кварцитами, метаморфизованными турбидитами и конгломератами комплекса Исца (*Myers, 2001, Грачев, 2005*). Согласно результатам моделирования наличие или отсутствие карбонатов в древнейших осадочных формациях не может служить диагностическим признаком состава атмосферы ранней Земли. Карбонаты могли образовываться на земной поверхности как в условиях углекислотной, так и метановой атмосферы. При последовательном прохождении волн гидротермального флюида сквозь толщу карбонатизированных пород происходило перераспределение карбонатов вниз по разрезу и снижение их концентрации в валовом составе протокры. Этот механизм мог быть ответственным за уничтожение следов наличия на ранних этапах эволюции Земли высокоплотной атмосферы, состоявшей из диоксида углерода.

Важным условием, которому должны удовлетворять реконструкции процессов преобразования протокры ранней Земли в системе «атмосфера—гидросфера—литосфера», является пригодность поверхности молодой планеты для возникновения жизни. В работе (*Наточин и др., 2008*) было показано, что первые организмы вероятно возникли в водной среде, богатой магнием и характеризующейся калий-натриевым отношением больше 1. Высокое отношение K/Na и одновременное высокое содержание магния в растворе, согласно результатам расчетов, не могло быть реализовано при формировании состава морской воды древнейшей гидросферы. Однако оно могло быть характерно для небольших континентальных резервуаров, донором катионов для которых выступали коры выветривания (*Novoselov, Silantyev, 2010*). Причем иллит, основной калийсодержащий минерал, использовавшийся при численном моделировании, более устойчив именно в условиях атмосферы, состоящей из углекислого газа. Механизм формирования высокого K/Na отношения, характерного для докембрийских континентальных кор выветривания, был подробно рассмотрен на примере архейских кор выветривания Карелии в работе (*Алфимова, 2007*).

Еще одним важным следствием развития континентального выветривания на ранней Земле было поддержание баланса магния морской воды. Функционирование гидротермальных систем неизбежно привело бы к потере морской водой

магния. Как показали наши расчеты, наиболее интенсивно магний переходил в раствор именно в условиях уголекислотной атмосферы.

Проведенное моделирование эволюции системы «атмосфера—гидросфера—кора» ранней Земли не может дать однозначного ответа на вопрос о предпочтительности того или иного состава ранней атмосферы. Однако охлаждение поверхности магматического океана в условиях его сосуществования с высокоплотной водно-уголекислотной атмосферой могло привести за относительно короткий в геологических масштабах времени период к формированию на молодой планете атмосферы и гидросферы, очень близких по своему составу к современным. В случае существования на ранней Земле метановой атмосферы для объяснения подобной трансформации необходимо привлечение других, не рассмотренных в нашем исследовании, механизмов.

## Литература

- Алфимова Н. А. (2007) Раннедокембрийские коры выветривания Карелии. Автореферат кандидатской диссертации. СПб. 18 с.
- Грачев А. Ф. (2005) Первый миллиард лет развития Земли (3,8–2,8 млрд лет): анализ осадочных и магматических формаций и геодинамика // Физика Земли. № 11. С. 8–34.
- Мироненко М. В., Мелихова Т. Ю., Золотов М. Ю., Акинфиев Н. Н. (2008) GEOCHEQ\_M — комплекс для термодинамического и кинетического моделирования геохимических процессов. Версия 2008 года // Вестник Отделения наук о Земле РАН. № 1(26). [Электронный ресурс] [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dggms/1-2008/informbul-1\\_2008/mineral-22.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/1-2008/informbul-1_2008/mineral-22.pdf)
- Наточин Ю. В., Рыженко Б. Н., Галимов Э. М. (2008) Роль солевого состава (K/Na) водной среды в биологической эволюции // Проблемы зарождения и эволюции биосферы. М.: URSS. С. 403–409.
- Силантьев С. А., Мироненко М. В., Новоселов А. А. (2009) Гидротермальные системы в перидотитовом субстрате медленно-спрединговых хребтов: моделирование фазовых превращений и баланса вещества // Петрология. Т. 17. № 2. С. 154–174.
- Abraham K., Hofmann A., Foley S. F., Cardinal D., Harris C., Barth M. G., Andre L. (2011) Coupled silicon-oxygen isotope fractionation traces Archaean silicification // Earth and Planetary Science Letters. V. 301. P. 222–230.
- Arndt N. T., Nesbitt R. W. (1982) Geochemistry of Munro Township basalts / Eds. N. T. Arndt, E. G. Nisbet. Komatiites, London: Allen and Unwin. P. 309–329.
- Beinlich A., Austrheim H., Glodny J., Erambert M., Andersen T. B. (2010) CO<sub>2</sub> sequestration and extreme Mg depletion in serpentinized peridotite clasts from the Devonian Solund basin, SW-Norway // Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 74. P. 6935–6964.
- Cavosie A. J., Valley J. W., Wilde S. A. (2005) Magmatic dO<sup>18</sup> in 4400–3900 Ma detrital zircons: a record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean // Earth Planet. Sci. Lett. V. 235. P. 663–681.
- Denlinger M. C. (2005) The origin and evolution of the atmospheres of Venus, Earth and Mars // Earth, Moon, and Planets. V. 96. P. 59–80.
- Elkins-Tanton L. T. (2008) Linked magma ocean solidification and atmospheric growth for Earth and Mars // Earth and Planetary Science Letters. V. 271. P. 181–191.
- Elkins-Tanton L. T., Seager S. (2008) Ranges of atmospheric mass and composition for terrestrial exoplanets // Astrophysical Journal. V. 685. P. 1237–1246.
- Galimov E. M. (2005) Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core // Earth. Planet. Sci. Lett. V. 233. P. 263–276.
- Hofmann A., Wilson A. H. (2007) Silicified basalts, bedded cherts and other sea floor alteration phenomena of the 3.4 Ga Nondweni greenstone belt, South Africa // Earth's oldest rocks: Developments in Precambrian Geology / Eds. M. J. Van Kranendonk, R. H. Smithies, V. Bennett. V. 15. P. 571–605.
- Holland H. D. (1984) The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton, New Jersey: Princeton University Press. 582 p.
- Johnson J. W., Oelkers E. H., Helgeson H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000 °C // Comp. Geosci. V. 18. P. 899–947.
- Lammer H., Kasting J. F., Chassefiere E., Johnson R. E., Kulikov Y. N., Tian F. (2008) Atmospheric escape and evolution of terrestrial planets and satellites // Space Science Reviews. V. 139. № 1–4. P. 399–436.
- MacKenzie F. T., Lerman A. (2006) Carbon in the geobiosphere: Earth's outer shell // Topics in Geobiology. V. 25. 402 p.
- Maurette M. (2006) Micrometeorites and the Mysteries of Our Origins. Springer, Berlin, Heidelberg. pp. 330.
- Mojzsis S. J., Arrhenius G., McKeegan K. D., Harrison T. M., Nutman A. P., Friend C. R. L. (1996) Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago // Nature. V. 384. P. 55–59.
- Mojzsis S. J., Harrison T. M., and Pidgeon R. T. (2001) Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago // Nature. V. 409. P. 178–181.

- Myers J. S.* (2001) Protoliths of the 3.8–3.7 Ga Isua greenstone belt, West Greenland // *Precamb. Res.* V. 105. P. 129–141.
- Nisbet E., Fowler C. M. R.* (2011) The evolution of the atmosphere in the Archaean and early Proterozoic // *Chinese Science Bulletin*. V. 56. №. 1. P. 4–13.
- Novoselov A. A., Silantyev S. A.* (2010) Ancient weathering crust-hydrosphere system as environment of prebiotic molecules appearance // *AbGradCon*. Tallberg. P. 57–58.
- Ozima M., and Podosek F. A.* (2002) Noble gas geochemistry. Cambridge. 2 ed. 286 p.
- Pavlov A. A., Kasting J. F., Brown L. L., Rages K. A., and Freedman R.* (2000) Greenhouse warming by CH<sub>4</sub> in the atmosphere of early Earth // *J. Geophys. Res.* V. 105. P. 11981–11990.
- Pechernikova G., Vityazev A.* (2008) Impacts and evolution of early Earth // *Catastrophic Events Caused by Cosmic Objects*. Springer. P. 333–350.
- Pelayo A. M., Stein S., Stein C. A.* (1994) Estimation of oceanic hydrothermal heat flux from heat flow and depths of midocean ridge seismicity and magma chambers // *Geophysical Research Letters*. V. 21. № 8. P. 713–716.
- Selsis F.* (2004) The prebiotic atmosphere of the Earth // *Astrobiology: Future Perspectives* / Eds. P. Ehrenfreund et al. P. 267–286.
- Shaw G. H.* (2008) Earth's atmosphere — Hadean to early Proterozoic // *Chemie der Erde*. V. 68. P. 235–264.
- Watson E. B., and Harrison T. M.* (2005) Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth // *Science*. V. 308. P. 841–844.
- Zahnle K.* (1998) Origins of Atmospheres // *ASP Conf. Ser.* 148: Origins. P. 364–391.
- Zolotov M. Y., Mironenko M. V.* (2007) Timing of acid weathering on Mars: A kinetic-thermodynamic assessment // *J. Geophys. Res.* V. 112. E07006.

---

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЯДРА ЛУНЫ В УСЛОВИЯХ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

---

*Е. Б. Лебедев, Э. М. Галимов*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.  
leb@geokhi.ru*

Геохимические критерии состава вещества на Луне, характеризующие дефицит железа, обедненность ее летучими компонентами, наблюдаемый характер распределения сидерофильных элементов показывают возможность при определенных условиях согласовать происхождение Луны и образование ее ядра из первичного вещества хондритового состава. Современные геофизические и геохимические теории рассматривают процессы частичного плавления восстановленного планетарного вещества на ранних этапах его аккреции в качестве возможного механизма аккумуляции материала металлического ядра. Экспериментальные исследования свидетельствуют о сложности сегрегации расплавленных металлических фаз. Они определяются составом сплава железа, концентрацией кислорода, серы и других элементов, особенностями поверхностных свойств, текстурными равновесиями, деформационными процессами. Для проверки перколяционной модели образования металлического ядра Луны предпринято экспериментальное исследование движения и осаждения железа при высокотемпературном центрифугировании. В результате работы получена сегрегация железа в системах железосульфидных и силикатных расплавов при восстановительных условиях, при частичном плавлении и деформировании силикатного каркаса, подтверждающая возможность образования ядра Луны из первичного вещества.

### Введение

Состав, размеры и механизм образования ядра Луны остаются неизвестными. Один из подходов к решению этой проблемы — исследование поведения сидерофильных элементов. Содержание и соотношение сидерофильных элементов (W, P, Co, Mo, Ni, Re, Os, Ir, Pt) в дифференцированных телах планетного размера тесно связано с процессом формирования их металлических ядер. В частичном силикатном расплаве, содержащем металлическую, силикатную составляющую и кристаллы, сидерофильные элементы концентрируются в металлической фазе. Силикатные породы обедняются ими (Галимов, 2004). Породы Луны обеднены сидерофильными элементами относительно первичного хондритового состава.

Луна также несколько обеднена этими элементами и относительно Земли. В рамках модели мегаимпакта Луна первоначально унаследовала бы обедненное сидерофильными элементами вещество земной мантии, а также дополнительно и в процессе образования небольшого металлического ядра Луны. В более поздних моделях мегаимпакта было показано, что Луна могла формироваться главным образом из вещества ударника (Hurtman, Davis, 1975; Cameron, Ward, 1976). Поэтому в этом случае проблему сидерофильных элементов трудно обсуждать, поскольку происхождение и состав ударника неизвестны.

В предложенной нами модели образования системы Земля—Луна (Галимов, 1995) предполагается, что Луна формируется из вещества первичного хондритового состава в процессе фрагментации пылевого сгущения, общего для Луны и Земли. Центральная геохимическая проблема — обедненность Луны железом (относительно и Земли



Таблица 1

Вычисленная обедненность Луны сидерофильными элементами относительно хондритового (CI) состава. Обедненность Луны рассчитана для величины частичного плавления 13 % и содержания металла, сосредоточенного в ядре, 5,3 % (Галимов, 2004)

Элемент	$D_{\text{мет/силикат}}$	$D_{\text{тв/расплав}}$	Обедненность (1/ $f$ )		
			Луна		
			Наблюдаемая <sup>1*</sup>	Вычисленная	
				Полное плавление	Частичное плавление
V	1,7	0,004	1,9	1,03	1,71
W	36	0,01	22	2,9	22,0
P	160	0,05	115	9,4	67,6
Co	350	1,8	12	19,5	11,6
Mo	2500	0,05	1200	133,4	1042
Ni	5000	5	50	266	57,6
Re	$1,6 \cdot 10^5$	1	$3 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^3$	$8,5 \cdot 10^3$
Ir	$1,7 \cdot 10^6$	1	$0,9 \cdot 10^5$	$0,9 \cdot 10^5$	$0,9 \cdot 10^5$

Примечание:  $f$  — коэффициент обедненности,  $D_{\text{мет/силикат}}$  и  $D_{\text{тв/расплав}}$  — коэффициенты распределения данного элемента между металлом и силикатным расплавом и между твердой силикатной фазой и расплавом соответственно (Галимов, 2004), <sup>1\*</sup> — (Newsom, Runcorn, 1991).

и хондритов) — количественно объясняется утратой железа путем испарения в процессе высокотемпературного коллапса пылевого сгущения. При этом теряется не только железо, но и частично Mg и Si, что объясняет общую обогащенность Луны рефракторными (тугоплавкими) элементами такими как Ca, Al, Ti.

Особенность этой модели состоит в том, что она объясняет отсутствие изотопного фракционирования при утрате летучих элементов в, казалось бы, связанном с фракционированием процессе испарения.

Большинство сидерофильных элементов являются тугоплавкими компонентами. Поэтому концентрация их при испарении повысится, но лишь в пределах единиц первого порядка (в 1,5–3 раза), в то время как коэффициенты дифференциации между силикатной и металлической фазой составляют десятки раз, а для некоторых элементов — несколько порядков.

Величина момента инерции Луны и ее относительно низкая плотность ограничивают возможный размер лунного ядра. Оно не может превосходить 5 % общей массы Луны. Расчетные оценки, исходя из геофизических (момент инерции, масса, скорости сейсмических волн) и геохимических ограничений, указывают на неболь-

шие размеры ядра Луны (~5 %) (Кусков и др., 2008). Расчет содержания сидерофильных элементов для случая, если ядро Луны образовалось в условиях полного плавления исходного вещества хондритового состава, дает величины, далекие от наблюдаемых (табл. 1, (Галимов, 2004)).

Однако можно получить достаточно хорошее соответствие, если принять, что сегрегация металла в ядро происходила в условиях частичного плавления (Галимов, 2004; Newsom, Runcorn, 1991). Гипотеза, высказанная в (Галимов, 2004; Галимов, 1995), состояла в том, что металлическое ядро Луны формировалось путем просачивания (перколяции) восстановленного металла через полужатвердевшую вязкую силикатную матрицу к центру Луны. В этом случае в действие вступают два фактора: распределение элементов между твердой силикатной фазой и расплавом и между силикатным расплавом и металлической его составляющей.

Как видно из табл. 1, при содержании металлического железа, участвовавшего в разделении сидерофильных элементов ~5 % (сосредоточившегося в ядре), и величине частичного плавления ~13 %, расчетное распределение сидерофильных элементов оказывается близким к наблюдаемому. Только для фосфора, элемента более летучего,

чем другие сидерофильные элементы, наблюдаемое обеднение несколько выше.

Проблема состоит в том, что сегрегация металла невозможна при низких степенях частичного плавления. Расплавленное железо обладает низкой смачиваемостью по отношению к силикатам (Ballhaus, Ellis, 1996). При низкой степени плавления силикатной матрицы (до 30 %) и малом содержании серы (до 5 %), по данным (Taylor, 1992; Jurewicz, 1993; Лебедев Е. Б., Кадик, 2000), перколяции не происходит.

Экспериментальные данные показывают, что железосульфидные расплавы с высоким содержанием серы (выше 30 %) показывают относительно большую возможность просачивания через частичные силикатные расплавы (Лебедев и др., 1999; Roberts et al., 2007; Bagdassarov et al., 2009). Однако по экспериментальным данным содержание серы в хондритовом веществе оценивается небольшим ~6 % (Wasson, Callemegu, 1988). Вопрос, как может происходить перколяция железа с малым содержанием серы при низкой степени плавления, остается неясным.

Считается, что минимальная величина плавления, при которой возможна перколяция расплавленного железа через силикатную матрицу, составляет приблизительно 40 % (Taylor, 1992; Jurewicz, 1993). Это заставило отказаться Г. Ньюсома (Newsom, Runcorn, 1991), анализировавшего влияние частичного плавления на поведение сидерофильных элементов, от признания роли этого фактора в распределении сидерофильных элементов.

Вещество Луны, прошедшее стадию испарительного фракционирования и лишенное летучих элементов, должно иметь высокую температуру солидуса. Поэтому проницаемость пород для высокотемпературного расплава железа может быть относительно выше. Однако ни температура, ни давление, ни минеральный состав не влияют решающим образом на величину угла смачивания. При наложении на среду, в которой происходит перколяция, деформирующих ее напряжений, проницаемость существенно увеличивается (Rushmer, 1995). В свое время подобный механизм был предложен в качестве сейсмического фактора, инициирующего выделение нефти из нефтегазинских пород, что объясняло особую обогащенность осадочного разреза углеводородами в тектонически активных регионах (Галимов, 1973).

#### *Проблемы компактизации зон частичного плавления*

Существует достаточное количество экспериментальных данных, которые свидетельствуют о том, что при отсутствии деформационных процессов в кристаллическом каркасе сплав железа не способен к сегрегации, даже при высоких степенях частичного плавления силикатного вещества (10–30 % вес). Вместе с тем остается малопонятным воздействие на сегрегацию металлической фазы деформационных процессов в кристаллическом каркасе, а также особенностей полифазных течений расплавленной среды.

Проблемам компактизации зон частичного плавления, сегрегации железосульфидных фаз и физическим свойствам частичных силикатных расплавах посвящено много работ (Hustoft, Kohlstedt, 2006; Poirier, 1994; Terasaki et al., 2001; Morard, Katsura, 2010; Chabot, Drake, 1999; Rubie et al., 2003).

Принципиальное значение представляет изменение двугранных углов смачивания силикатов железосульфидными расплавами, проницаемость (перколяция) кристаллического каркаса, текстурные равновесия, величина деформирующей нагрузки, вязкость сосуществующих фаз, динамика процессов.

#### *Физико-химические свойства железа, его вязкость и текучесть*

В силикатных системах значительное влияние на вязкость оказывает повышенное содержание FeO. При исследованиях Скергаардского интрузива (Уэйджер, Браун, 1970) было показано, что гравитационное разделение расплавов происходит при повышенном содержании FeO (больше 20 %). На планетах также мог возникать палласитовый слой, примыкающий к железному ядру и содержащий более 20 % FeO.

Добавки P-Si-C в металл (~2 %) могут повлиять на его физико-химические свойства (вязкость, текучесть, смачиваемость, проницаемость) и облегчить аккумуляцию и сегрегацию железа (Poirier, 1994; Terasaki et al., 2001).

*Вязкость жидкого Fe.* Вязкость железа изменяется в широких пределах. Диапазон различных экспериментальных данных достигает половины порядка. Наиболее вероятное значение

вязкости жидкого железа  $\eta = 5,5 \cdot 10^{-2}$  пуаз при  $T = 1500^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  атм (Вертман, Самарин, 1969). Влияние отдельных примесных элементов на текучесть и вязкость имеют большое значение. К ним относятся кислород, углерод, сера, фосфор, кремний и др.

**Влияние серы.** Влияние серы на вязкость жидкого железа неоднозначное. Сера так же, как и кислород, обладает значительной поверхностной активностью. Поэтому сера и кислород должны повышать вязкость жидкого железа. Однако согласно данным (Арсентьев, Коледов, 1976), сера увеличивает вязкость жидкого железа. В тоже время сера по данным (Вайсбурд, 1996) сильно снижает вязкость железа.

**Влияние кислорода.** Данные о влиянии кислорода на вязкость железа противоречивы. Это связано с различной чистотой исследованных образцов. Согласно большинству из них, растворенный в жидком железе кислород существенно повышает вязкость (Арсентьев, Коледов, 1976). Используя экстраполяционные данные Арсентьева (Арсентьев, Коледов, 1976), можно оценить вязкость ферробазальта. Так, при содержании 1 ат. %

кислорода в железе вязкость FeO при  $1400^\circ\text{C}$  будет равна  $\eta \approx 0,2$  пуаза. Тогда при аддитивных соотношениях в расплаве с содержанием 50 % Bas + 50 % FeO его вязкость будет чрезвычайно низкой и равной  $\eta = 1$  пуазу.

**Методика эксперимента.** Для экспериментального моделирования условий сегрегации железа при частичном плавлении использовался метод высокотемпературного центрифугирования (Кадик и др., 1989). Установка представляет собой центрифугу со скоростью вращения 3000–6000 об/мин. Радиус вращения 11 см. Длина ампулы с образцом  $\sim 1$  см. Она позволяет превышать ускорение силы тяжести в образце в 2000–4000 раз.

Условия эксперимента варьировались, но в целом задача состояла в том, чтобы определить, возможно ли, и при какой постановке эксперимента, осаждение металлического железа при частичном плавлении  $\sim 10\%$  и содержании металлического железа 5 %. Поэтому состав металлической Fe–S фазы был выбран следующим: 95 % Fe, 5 % S. Эти условия были определены в (Галимов, 2004), как отвечающие наилучшему соответствию расчетного и наблюдаемого распределений сидерофильных элементов на Луне.

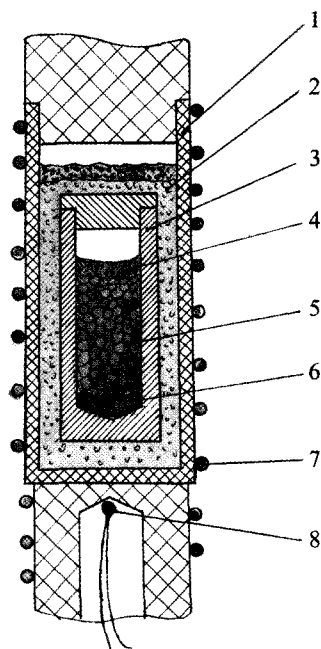


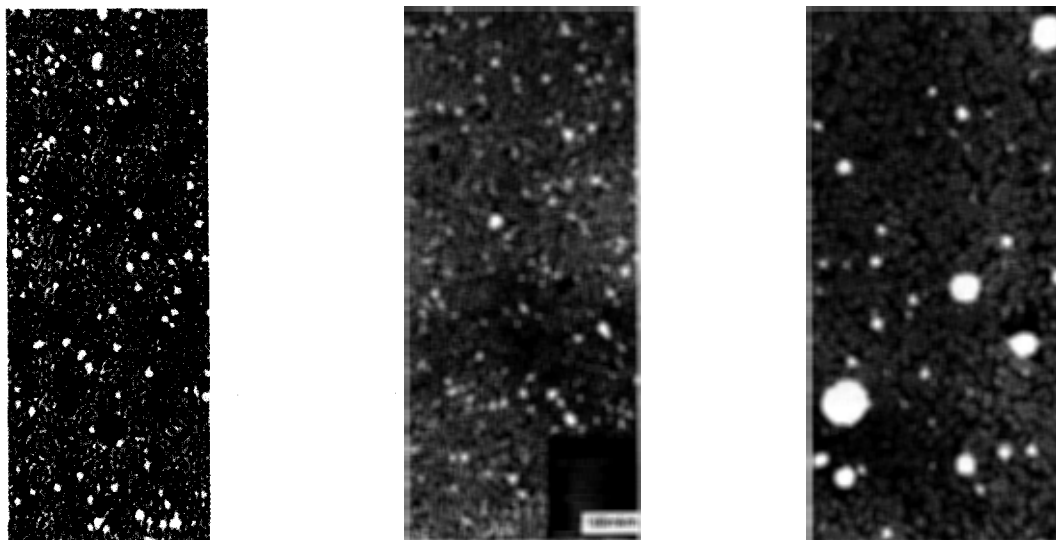
Рис. 1. Измерительная ячейка (рабочая камера) центрифуги: 1 — алюминиевая пробирка; 2 — буфер IW или C–CO; 3 — пробирка железная или керамическая; 4 — всплывший расплав; 5 — образец; 6 — осевшее железо; 7 — печь; 8 — термопара

## 1. Результаты экспериментов

При проведении экспериментальных работ было проведено три серии опытов при различных температурах и различных окислительно-восстановительных условиях. Каждая серия проводилась с повышением восстановительного потенциала, с применением или отсутствием механического деформирующего давления на расплав, а также с применением зоны пониженного давления.

### 1.1. Первая серия экспериментов

С помощью высокотемпературной центрифуги (рис. 1) проведено исследование динамики разделения фаз в системе модельного состава: оливин + ультраосновной силикатный расплав + жидкая металлическая фаза Fe–S (Fe — 95 %, S — 5 %),  $1400^\circ\text{C}$ ,  $\Delta \lg f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -2,1$  при доле силикатной жидкости 10, 20, 30 % и металлической фазы 5 % в железных пробирках (Лебедев Е. Б., Кадик, 2000). Исходным материалом для экспериментов



CS-49  
85 % Ol; 10 % Pic;  
5 % сплав FeS (5 % вес. S);  
предварительное плавление  
при 1300 °C;  
g = 4000; T = 1400 °C; t = 30 мин;  
пробирка железная;  
буфер IW

CS-54  
75 %Ol; 20 %Pic;  
5 % сплав FeS (5 % вес. S);  
предварительное плавление  
при 1300 °C;  
g = 4000; T = 1400 °C; t = 10 мин;  
пробирка железная;  
буфер IW

CS-63  
65 % Ol; 30 %Pic;  
5 % сплав FeS (5 % вес. S);  
предварительное плавление  
при 1300 °C;  
g = 4000; T = 1400 °C; t = 15 мин;  
пробирка железная;  
буфер IW

Рис. 2. Распределение фаз в опытах CS-49, CS-54, CS-63, выполненных при различной степени плавления (10, 20, 30 %)

послужила смесь природного оливина (Fo89), стекла пикрита и сплава Fe-S. Размер зерен оливина составлял 10–20 мк, сплава металла 2–3 мк. Эксперименты были выполнены в две стадии. Сначала образец был расплавлен при 1300 °C без вращения центрифуги для достижения первоначального равновесного распределения расплава и кристаллов оливина. Вторая стадия экспериментов включала вращение образца при той же самой температуре. Распределение расплава, кристаллов оливина и капель расплавленной металлической фазы по направлению действия центробежного ускорения представлены на рис. 2 (CS-49, CS-54, CS-63). Распределения расплава, кристаллов оливина и капель металлической фазы показывают отсутствие их разделения в объеме образца, несмотря на значительные величины центробежного ускорения (~4000), пробирки железные, буфер IW (рис. 2).

## 1.2. Вторая серия экспериментов

Условия проведения второй серии отличались только тем, что опыты были проведены в графитовых пробирках. Следовательно, в более высо-

ких восстановительных условиях, при графитовом буфере  $\lg f_{O_2}(C-CO) = 12,55$  при 1400 °C. В нижней части образцов наблюдается осадок металлического железа (рис. 3). Высокие восстановительные условия приводят к значительному изменению в структуре оливинов. В кристаллах оливина происходит восстановление железа, что видно на закалочных образцах.

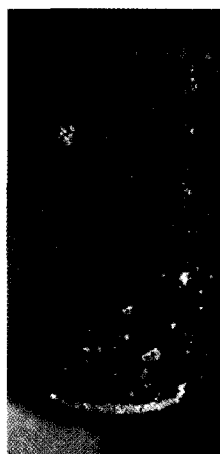
Составы фаз образцов CS-41 и CS-57 после центрифугирования приведены в табл. 2.

## 1.3. Третья серия экспериментов

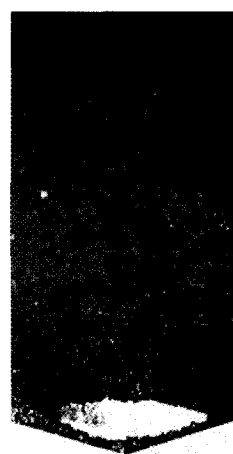
Третья серия экспериментов проводилась с использованием методов деформирования силикатного каркаса дополнительным грузом и ненагруженной зоны (рис. 4). Опыты проводились при восстановительных условиях ниже графитового буфера.

Состав исходной смеси: 85 % Ol; 10 % ферробазальт; 5 % Fe-S (95 %Fe, 5 %S). Параметры эксперимента: g = 4000; T = 1440 °C; t = 15 мин, пробирка из керамики (ZrO<sub>2</sub>).

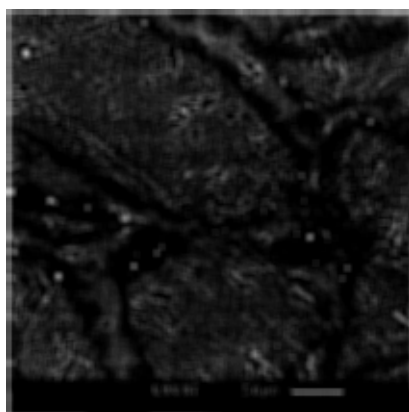
Груз массой 1,5 г действует непосредственно на расплавленный образец сверху.



CS-41 Общий вид



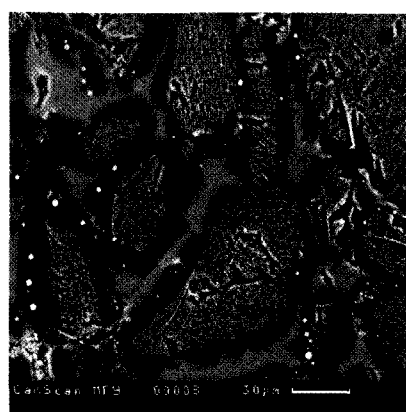
CS-57 Общий вид



Оlivин. Межзерновые каналы

Буфер графитовый.

85 %Ol; 10 %Pic;  
5 %Fe (5 %вс. S);  
g=4000; T=1400 °C;  
t=50 мин;  
пробирка графитовая



Оlivин. Межзерновые каналы

Буфер графитовый.

85 %Ol; 10 %Pic;  
5 %Fe (5 %вс. S);  
g=4000; T=1450 °C;  
t=10 мин;  
пробирка графитовая

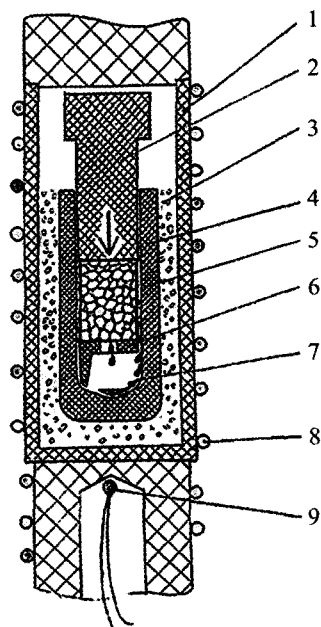
Рис. 3. Распределение фаз в опытах CS-41, CS-57, выполненных в графитовых пробирках при графитовом буфере

Окислительно-восстановительные условия в эксперименте выдерживались на уровне  $\lg f_{O_2} = -12,3 \div -12,5$  при  $T = 1440$  °C. Буферная смесь состояла из смеси FeO и добавки порошка графита (для разбавления). Она обеспечивала (C-CO) более повышенные восстановительные условия, по отношению к IW буферу при значениях  $\lg f_{O_2}$  ниже IW буфера на 2,5 единицы, т. е.  $\Delta \lg f_{O_2}(IW) = -2,5 \div -3,0$ . Процент разбавления определялся экспериментально.

Исходный сплав Fe-S был приготовлен из природного FeS<sub>2</sub> с расчетным добавлением Fe и добавок (P, Si, C), улучшающих литейные свойства

сплава (Poirier, 1994; Terasaki et al., 2001). Исходная смесь была сплавлена в измерительной ячейке центрифуги при медленном вращении при  $T = 1300$  °C в течение 0,5 часа для достижения текстурного равновесия.

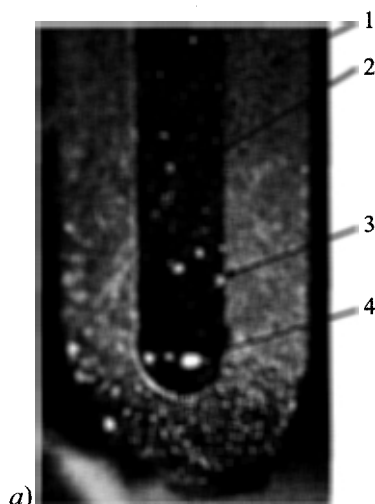
*Деформирование силикатного каркаса.* Деформирующие напряжения имитировались путем помещения дополнительного груза в ампулу, поршень непосредственно касался исследуемого образца. В нижней части рабочей камеры имелось ненагруженное пространство, куда могла поступать осаждаемая металлическая фаза, рис. 1.



**Рис. 4.** Измерительная ячейка (рабочая камера) центрифуги (с деформирующим грузом и ненагруженной зоной): 1 — алундовая пробирка; 2 — поршень, груз W; 3 — буфер IW и C-CO; 4 — пробирка керамическая ( $ZrO_2$ ); 5 — образец; 6 — подставка; 7 — осевшее железо в ненагруженной зоне; 8 — печь; 9 — термопара

Ненагруженное пространство рассматривалось при изучении влияния сдвиговых напряжений на сегрегацию сульфидного железа в системе «металл—силикат» (Hustoft, Kohlstedt, 2006). Аналогичная система использована в рабочей зоне измерительной ячейки центрифуги (рис. 1). Для отделения областей более высокого и более низкого давления использовалась керамическая перегородка.

Груз выполнен из вольфрамового поршня и платинового груза (гири) весом 1–3,5 гр. При частичном плавлении силикатного вещества (10 % плавления) и температуре  $T = 1450^\circ\text{C}$  вязкость матрицы равна  $\eta \approx 10^{12}$  пуаз. Давление, которое оказывал поршень, небольшое, в зависимости от груза могло составлять 30–150 кг/см<sup>2</sup>. Однако сочетание небольшого давления груза и ненагруженной зоны в нижней части ампулы оказывает существенное влияние на сегрегацию металлической фазы. Металлическая фаза, имея низкую вязкость  $\eta \approx 10^{-2}$  пуаз, при вязкости насыщенного железом ферробазальтового расплава  $\eta \approx 1$  пуаз, может перемещаться в ненагруженную зону. Сравнение нагрузок проводилось с данными Рашмера (Rushmer, 1995), в работах которого напря-



**Рис. 5.** Эксперимент CS-110. (а) — Распределение фаз по высоте образца после центрифугирования: 1 — пробирка  $ZrO_2$ ; 2 — частичный силикатный расплав (кристаллы оливина + межзерновой расплав ферробазальта); 3 — капли железа; 4 — осевшее железо; (б) — осадок железа

жение, прилагаемое к образцам, и вязкость расплавов значительно выше.

*Распределение фаз после центрифугирования.* На рис. 5–7 показана картина распределения фаз после центрифугирования, опыт CS-110.

Показана форма и состав капель из опыта CS-110 (а, б, в). Капли железа окружены сульфидной пленкой: опыт CS-110, табл. 3. Форма пленки вокруг капель опытов CS-110 и данных (Morard, Katsura, 2010) похожи.

В опытах капли металла, состоящие из мелких шариков, окружены сульфидной пленкой. В ряде случаев капли хорошо выражены и четко определен их состав. Также, осадок железа в нижней части образца, окружен сульфидной пленкой, рис. 5. Проявление Fe-FeS несмесимости в расплавах

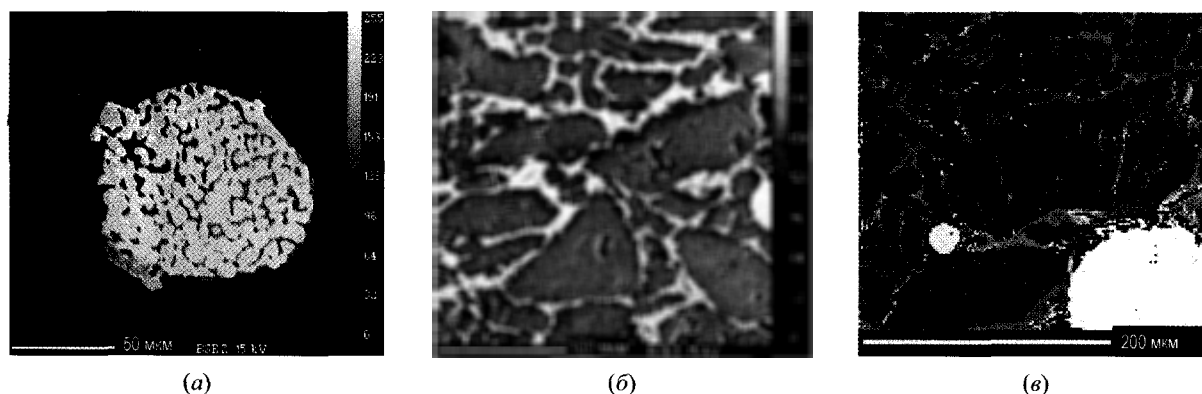


Рис. 6. Фазы расплава после центрифугирования в образце CS-110: (а) — капля металла в расплаве, см. табл. 3; (б) — кристаллы оливина и межзерновые каналы; (в) — кристаллы оливина, межзерновые каналы и осадок металла

Таблица 2

Составы фаз образцов CS-41, CS-57, CS-110 после центрифугирования

CS-41	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Σ
Исходный расплав	49,62	17,61	7,96	7,96	8,76	0,17	0,15	0,08			0,39	0,33	98,79
Межзерновой расплав после опыта	44,98	55,34	0,43	0,11	0,13	0,02	0,13	0,01					101,32
Оливин (МНР-85/1):	41,10	48,58	10,26		0,08		0,14			0,37			106,00
Оливин после опыта	42,88	53,56	9,51	0,17	0,09;	0,04	0,15	0,05	0,08	0,14	0,03	0,00	106,83
Оливин, черная кайма	44,47	52,81	2,38	1,14	0,66	0,05	0,10	0,00	0,09	0,40	0,03	0,01	101,93
CS-57	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Σ
Исходный расплав	49,62	17,61	7,96	7,96	8,76	0,17	0,15	0,08			0,39	0,33	98,79
Межзерновой расплав после опыта	61,89	11,08	0,40	15,05	13,47	0,37	0,20	0,02	0,08	0,00	0,01	0,00	103,30
Оливин (МНР-85/1):	41,10	48,58	10,26		0,08		0,14			0,37			106,00
Оливин после опыта	43,04	52,73	7,20	0,14	0,15;	0,02	0,07	0,00	0,02	0,18	0,17	0,01	103,77
Оливин, черная кайма	45,66	55,03	0,27	0,19	0,25	0,00	0,08	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	101,53
CS-110	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	Σ
Исходный расплав	46,84	8,54	17,54	13,64	8,36	0,73	0,10	0,13		2,11	0,80		98,79
Межзерновой расплав	57,81	16,59	0,16	11,71	7,37	0,38						3,79	97,81
Оливин (МНР-85/1):	41,10	48,58	10,26		0,08		0,14		0,37				1,06
Оливин после опыта	42,88	55,85	0,14		0,10;		0,09						99,25

Таблица 3

Капли и осадок железа в расплаве CS-110

Формы выделения железа	Объект анализа	Fe	Ni	S	P	C	Si	Σ
Капли железа в расплаве	Железные шарики	98,24	0,61	0,65	0,2	0,50	0,47	100,68
	Сульфидная пленка	68,44	0,27	29,03	0,09	0,03	0,11	97,94
Осадок железа	Центр	95,62	1,03	0,04	0,21	0,55	1,24	98,69
	Край	64,49	0,10	34,88	0,11	0,05	0,07	99,70
	Общий	91,78	1,17	4,55	0,40	1,02	1,24	100,16

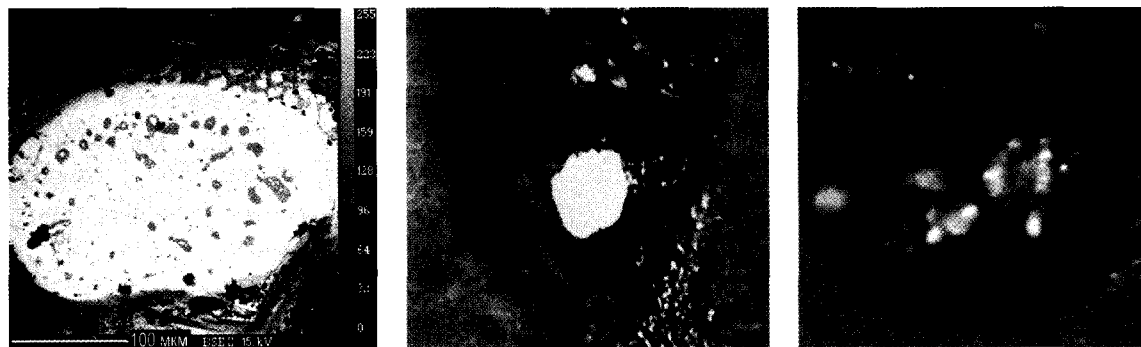


Рис. 7. Капли металла в осадке

отмечалось в работах (Ballhaus C., Ellis, 1996; Morard, Katsura, 2010; Chabot N. L., Drake, 1999).

*Окислительно-восстановительные условия.* Определяющее значение при сегрегации железа имеет потенциал кислорода.

Как предполагается, на ранних этапах эволюции планет процессы дифференциации базальтовых магм и разделения сидерофильных элементов происходили при высокой температуре и низкой летучести кислорода на несколько порядков ниже тех, которые свойственны равновесию металлического железа с силикатами, ниже значений буфера железо-вюстит (IW) на несколько логарифмических единиц, т.е.  $\Delta \lg f_{O_2}(IW) \approx -(4,5-5,5)$  (Кадик и др., 1989; Sato, 1976; Борисов и др., 1991; Арискин и др., 1992; Аверин, 2009).

Окислительно-восстановительные условия при дифференциации лунных базальтов при температурах 1400–1450 °C оцениваются величиной  $\lg f_{O_2} \approx -(10,5-15,5)$  при буфере IW и C-CO (Sato, 1976; Борисов и др., 1991). Окислительно-восстановительные условия в трех сериях экспериментов при центрифугировании выдерживались на уровне  $\lg f_{O_2} \approx -9,56 \div -15,5$  при  $T = 1400-1440$  °C. Опыты проводились в железных (IW), графитовых (C-CO) и в керамических ( $ZrO_2$ ) пробирках в присутствии буферной смеси. Буферная смесь с добавкой графита обеспечивала значения от IW до C-CO с повышением восстановительных условий (за счет разбавления) по отношению к IW на  $\sim -5,5$  единицы, т.е.  $\Delta \lg f_{O_2}(IW) \approx -5,5$ .

Окислительно-восстановительные условия оценивались на основе химического состава закаленных продуктов экспериментов. Оценка производилась в соответствии с расчетными данными (Арискин и др., 1992) по моделированию рав-

новесия железо — силикатный расплав в базальтовых системах, а также с помощью термодинамического анализа по результатам исходных и конечных составов железосиликатных расплавов (Аверин, 2009).

Расчеты показывают, что при полном выделении железа значения  $\lg f_{O_2} \approx -15,5$ , что совпадает с экспериментальными данными. По экспериментальным данным окислительно-восстановительные условия при дифференциации лунных базальтов, осаждении железа и сегрегации ряда сидерофильных элементов при температурах 1400–1450 °C оцениваются величиной  $\Delta \lg f_{O_2}(IW) \approx -5,5$ .

## 2. Приложение. Параметры эксперимента в приложении к критериям подобия

Экспериментальное моделирование с использованием высокотемпературных центрифуг позволяет провести сравнение экспериментальных и критеральных зависимостей.

Важной стороной использования центрифуг является то обстоятельство, что этот способ моделирования не требует изменения физических свойств жидкостей и кристаллических частиц (вязкость, плотность) для сохранения подобия с объектом моделирования (Покровский, Федоров, 1953).

Основные правила моделирования и правила сохранения подобия модели и оригинала выполнены в соответствии с данными работы (Кадик и др., 1989).

В соответствии с этими данными скорость отделения металлической фазы будет выражаться:



$$V_M = \frac{K_M}{\mu_M} \Delta \rho_0 \alpha, \quad (1)$$

где  $K$  — проницаемость среды модели;  $\mu$  — вязкость жидкости;  $\Delta \rho$  — разность плотности жидкости и металла;  $\alpha$  — ускорение.

Ускорение под воздействием центробежной силы:

$$\alpha = \frac{V^2}{R} = \omega^2 R = \frac{4\pi^2 n^2 R^2}{R \cdot 60^2}, \quad (2)$$

где  $n$  — число оборотов в минуту,  $\omega$  — угловая скорость вращения в радианах,  $R$  — радиус вращения.

Масштаб подобия для ускорения силы тяжести при моделировании на центрифуге:

$$\frac{\alpha}{g} \sim \frac{4\pi^2 n^2 R}{g \cdot 60^2} \sim 10^3. \quad (3)$$

Это означает, что при рассмотрении процессов разделения частичного расплава и металла в слое толщиной  $500 \times 10^3$  м и в ампуле высотой 1 см получатся одинаковые результаты, если времена процессов соотносятся как

$$t_0 \sim t_M \cdot 10^8. \quad (4)$$

При продолжительности эксперимента 15 мин и высоте ампулы 1 см моделируемое время осаждения металла к центру Луны (расстояния порядка 1500 км) составит  $\sim 5 \cdot 10^6$  лет. Согласно (Галимов, 2004) Луна образовалась быстро, вероятно, в течение первых миллионов лет после возникновения Солнечной системы, а формирование ее ядра было существенно растянуто во времени, возможно, до 50 млн лет и более. Следовательно, критерии подобия могут отвечать масштабу времени и условиям процесса сегрегации металлического ядра Луны.

## Заключение

1. Методом высокотемпературного центрифугирования осуществлено моделирование сегрегации железа при малом содержании серы (до 5 %) в системах железосульфидных и силикатных расплавов при восстановительных условиях ( $\lg f_{O_2} \approx -15,5$ , т. е.  $\Delta \lg f_{O_2}(IW) \approx -5,5$ ) при буферах и C-CO (при разбавлении) и температурах 1430–1440 °C, в условиях частичного плавления при деформации

силикатного каркаса под грузом и течением металла в зону более низкого давления.

Показано, что при механической деформации силикатного каркаса во время центрифугирования в смеси, состоящей из кристаллов оливина, основного силикатного и железосульфидного расплава, происходит осаждение железа.

2. Полученные результаты характеризуют параметры температуры, концентрацию кислорода, составы расплавов, их физико-химические свойства при которых возможна сегрегация и перколяция железосульфидных фаз.

3. Полученный результат указывает на возможность осуществления предполагаемого механизма образования ядра Луны из первичного вещества, близкого к составу CI-углистых хондритов.

## Литература

- Аверин В. В. (2009) Термодинамическое моделирование — основа прогнозирования оптимальных процессов химической технологии // Сборник докладов Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии. М.: Изд. РУДН. С. 169.
- Арискин А. А., Борисов А. А., Бармина Г. С. (1992) Моделирование равновесия железо — силикатный расплав в базальтовых системах // Геохимия. № 9. С. 1231–1240.
- Арсентьев П. П., Коледов Л. А. (1976) Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия. 376 с.
- Борисов А. А., Жаркова Е. В., Кадик А. А., Кравчук И. Ф., Луканин О. А., Малинин С. Д., Шилобреева С. Н. (1991) Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах // М.: Наука. 256 с.
- Вайсбурд С. Б. (1996) Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. М.: Металлургия. 304 с.
- Вертман А. А., Самарин А. М. (1969) Свойства расплава железа. М.: Наука. 280 с.
- Галимов Э. М. (2004) О происхождении вещества Луны // Геохимия. № 7. С. 691–706.
- Галимов Э. М. (1995) Проблема происхождения Луны // Основные направления геохимии. К 100-летию со дня рождения А. П. Виноградова / Ред. Э. М. Галимов. М.: Наука. С. 8–43.
- Галимов Э. М. (1973) Сейсмический фактор миграции и аккумуляции нефти // Изотопы углерода в геологии нефти и газа. М.: Недра. С. 137–144.

- Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Дорфман А. М., Багдасаров Н. Ш. (1989) Моделирование процесса отделения магматических расплавов от кристаллов с помощью высокотемпературной центрифуги // Геохимия. № 1. С. 43–54.
- Кусков О. Л., Дорофеева В. А., Кронрод В. А., Макалкин А. Б. (2008) Системы Юпитера и Сатурна. Формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников // М.: ЛКИ. 250 с.
- Лебедев Е. Б., Кадик А. А. (2000) Движение сульфидных фаз в частично расплавленных зонах (к проблеме экспериментального моделирования формирования планетных ядер в центробежных полях) // Физические свойства горных пород при высоких давлениях. М.: ИФЗ РАН.
- Лебедев Е. Б., Кадик А. А., Кусков О. Л., Дорфман А. М., Луканин О. А. (1999) Движение сульфидных фаз в частично расплавленном силикатном веществе: приложение к проблеме образования планетарных ядер // Астрономический вестник. Т. 33. № 5. С. 395–405.
- Покровский Г. И., Федоров И. О. (1953) Центробежное моделирование для решения инженерных задач. М.: ГИЛ по строительству и архитектуре. 196 с.
- Уэйджер Л., Браун Г. (1970) Расслоенные изверженные породы. М.: Мир. 552 с.
- Bagdassarov N., Solferino G., Golabek G. J., Schmidt M. W. (2009) Centrifuge assisted percolation of Fe-S melts in partially molten peridotite: Time constraints for planetary core formation // Earth and Planetary Science Letters. V. 288. P. 84–95.
- Ballhaus C., Ellis D. J. (1996) Mobility of core melts during Earth's accretion // Earth and Planetary Science Letters. V. 143. P. 137–145.
- Cameron A. G. W., Ward W. (1976) The Origin of the Moon // Sci. Proc. Lunar. Conf. 7<sup>th</sup>. Houston. P. 120–122.
- Chabot N. L., Drake M. J. (1999) Potassium solubility in metal: the effects of composition at 15 kba and 1900 °C on partitioning between iron alloys and silicate melts // Earth and Planetary Science Letters. № 172. P. 323–335.
- Hurtman W. K., Davis D. R. (1975) Satellite-sized planetesimals and lunar origin // Icarus. V. 24. P. 504–515.
- Hustoft J. W., Kohlstedt D. L. (2006) Metal-silicate segregation in deforming dunitic rocks // Geochemistry, Geophysics, Geosystems, Electronic Journal of the Earth Sciences. V. 7. № 2.
- Jurewicz S., Jones J. H. (1993) Experimental segregation of iron-nickel metal, iron-sulfide, and olivine in a thermal gradient: preliminary results // 24 Lunar Planet. Sci. Conf. Pt. 2. P. 743–744.
- Morard G., Katsura T. (2010) Pressure-temperature cartography of Fe-S-Si immiscible system // Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 74. № 12. P. 3659–3667.
- Newsom H. E., Runcorn S. K. (1991) New constraints of the size of the lunar core and the origin of the Moon // Abst. XXJJ Lunar Planet. Sci. Conf. Houston. P. 973–974.
- Poirier J-P. (1994) Light elements in the Earth's outer core: A critical review // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 85. P. 319–337.
- Roberts J. J., Kinney J. H., Siebert J., Ryerson F. J. (2007) Fe-Ni-S melt permeability in olivine: implication for planetary core formation // Geophys. Res. Lett. 34. L14306. doi: 10.1029/2007GL030497.
- Rubie D., Melosh H., Reid J., Liebske C., Richter K. (2003) Mechanisms of metal-silicate equilibration in the terrestrial magma ocean // Earth and Planetary Science Letters. № 205. P. 239–255.
- Rushmer T. (1995) An experimental deformation study of partially molten amphibolite: application to low-melt fraction segregation. // J. Geophys. Res. V. 100. № B8. P. 15681–15695.
- Sato I. (1976) Oxygen fugacity and other thermochemical parameters of Apollo 17 high-Ti basalts and their implications on the reduction mechanism // Proc. of the VII Lunar sci. conf. Houston. P. 1323–1344.
- Taylor G. J. (1992) Core formation in asteroids // J. Geophys. Res. 97 (E9). P. 14717–14726.
- Terasaki H., Kato T., Urakawa S., Funakoshi K., Suzuki A., Okada T., Maeda M., Sato J., Kubo T., Kasai S. (2001) The effect of temperature, pressure, and sulfur content on viscosity of the Fe-FeS melt // Earth and Planetary Science Letters. № 190. P. 93–102.
- Wasson Y. T., Callegue G. W. (1988) Composition of chondrites // Phil. Trans. R. S. London. A328. P. 525–544.

## ГЛАВА III

---

---

### **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

---

---

<i>А. И. Коновалов, Л. Я. Захарова</i> Самоорганизация амфифильных соединений как основа эволюции биосистем: от модельных синтетических супрамолекулярных ансамблей к сложным гибридным биоорганическим и биологическим объектам .....	199
* <i>Ю. В. Наточин</i> Катионы окологклеточной среды — от возникновения жизни к появлению внутренней среды животных .....	217
<i>В. И. Баранов, Л. А. Грибов, И. В. Михайлов</i> Дополнительность детерминизма и множественности — необходимое условие существования биосферы.....	231
<i>В. А. Аветисов</i> О первичных носителях селективных функций.....	247
<i>В. А. Дементьев</i> Некоторые вопросы химической эволюции, решаемые средствами молекулярного моделирования .....	265
<i>С. Д. Варфоломеев, С. В. Луцкекина, О. Н. Карпунин</i> Предбиологическая эволюция макромолекул. Термоцикл — условие синтеза и комбинаторного отбора .....	287
<i>М. С. Крицкий, Т. А. Телегина, Ю. Л. Вечтомова, М. П. Колесников, Т. А. Людникова, А. А. Буглак</i> Фотохимические реакции флавинов в эволюции процессов преобразования энергии солнечного излучения.....	307
<i>А. В. Лобанов, Г. В. Синько, Г. Г. Комиссаров</i> Молекулярные и ассоциированные хлорофилл и хлорофиллиды: координационные и фотохимические свойства в реакциях пероксида водорода .....	319
<i>В. А. Илатовский, Г. В. Синько, Г. А. Птицын, Г. Г. Комиссаров</i> Исследование фотоэлектрохимических свойств дисперсных систем, содержащих хлорофилл и его синтетические аналоги в виде тонких слоев на поверхности инертных и металлизированных носителей .....	335
<i>О. С. Неделина, О. Н. Бржевальская, Е. Н. Дегтярев, А. С. Зубков, Л. А. Чернозатонский</i> Молекулярные анионы и их предшественники в формировании электрон-транспортных цепей, сопряженных с синтезом АТФ .....	347
<i>В. Л. Рапопорт, В. М. Малкин, Е. А. Сафаргалеева, К. И. Решетова, В. В. Горючко</i> Люминесцентное исследование первичных стадий химической эволюции с участием прочносвязанных стэкинг-агрегатов аденина и урацила.....	365
<i>И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова, Г. В. Синько, Г. Г. Комиссаров</i> Влияние пероксида водорода на фотосинтетические модельные системы.....	373
<i>С. В. Цыганкова, А. А. Формановский, А. А. Чинарев, А. Б. Тузиков, Н. В. Бовин</i> Ассоциация олигоглицинов на слюде .....	381
<i>Е. А. Кузичева, М. Б. Симаков, Н. Б. Гонтарева</i> Влияние метеоритных подложек и лунного грунта на пребиотический синтез нуклеотидов .....	395
<i>С. А. Маракушев, О. В. Белоногова</i> Зарождение примитивного хемоавтотрофного метаболизма в гидротермах и происхождение предковых таксонов прокариот .....	403
<i>Г. Г. Манагадзе</i> Плазменные процессы в миссии Deep Impact .....	421

---

# САМООРГАНИЗАЦИЯ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ОСНОВА ЭВОЛЮЦИИ БИОСИСТЕМ: ОТ МОДЕЛЬНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ К СЛОЖНЫМ ГИБРИДНЫМ БИООРГАНИЧЕСКИМ И БИОЛОГИЧЕСКИМ ОБЪЕКТАМ

---

*А. И. Коновалов, Л. Я. Захарова*

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
Казанского научного центра РАН.  
lucia@iopc.ru*

На примере синтетических супрамолекулярных систем проведено моделирование базовых факторов, контролирующих функционирование биологических систем. Показано, что постепенные (эволюционные) изменения молекулярного строения амфифилов могут приводить к радикальным изменениям надмолекулярной структуры, свойств локального микроокружения и объемной фазы (микро- и макро-характеристик среды), обуславливающим возникновение откликов, критических с точки зрения биологических проявлений. Закономерности, характерные для эволюционного изменения функциональных свойств самоорганизующихся синтетических систем, подтверждают тезис, что **супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей**.

## Введение

Супрамолекулярные системы на основе амфифильных соединений относятся к биомиметическим объектам, позволяющим моделировать целый ряд базовых факторов, контролирующих функционирование биологических систем. К ключевым принципам возникновения и развития живой материи относится явление самоорганизации, благодаря которому возможен качественный скачок от огромного многообразия органических соединений, обусловленного их химическим строением, к поистине бесконечному спектру биоструктур, формирующихся за счет нековалентных взаимодействий, что составляет основу специфических свойств биологических индивидуумов. 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. Пролить свет на сложный согласованный механизм функционирования биосистем может поэтапное исследование самоорганизации в порядке усложнения организованных систем от синтетических амфифильных соединений до мультикомпонентных гибридных ансамблей и далее к биологическим организованным структурам.

## 1. Супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей

Феномен жизни (Галимов, 2001), ее происхождение (Опарин, 1957), эволюция материи в целом, включая эволюцию биологических и социальных систем (Эволюция: космическая, биологическая, социальная, 2009; Эволюция: проблемы и дискуссии, 2010; Проблемы зарождения и эволюции биосферы, 2008), — все это проблемы, волновавшие человечество в течение веков и не менее волнующие его в настоящее время. Сегодня превращение материи с момента Большого взрыва до настоящего времени рассматривается как единый

процесс, именуемый «Big History» в английском варианте и «Универсальная история» — в русском (*Эволюция: космическая, биологическая, социальная*, 2009). В этом едином процессе выделяют три главных этапа: предбиологическую эволюцию в целом (от Большого взрыва до возникновения жизни), биологическую эволюцию (до появления человека) и социальную эволюцию (развитие человеческого общества). Интригующим моментом Универсальной истории является момент возникновения жизни, т. е. переход от неживой материи к материи живой. Совокупность полученных к настоящему времени новых научных данных, не претендуя на разрешение этой интриги, свидетельствует о *ключевой роли* супрамолекулярных систем в рассматриваемом процессе.

Понятие «супрамолекулярные системы» введено на основе новой ветви химической науки — супрамолекулярной химии (*Лен, 1998*), созданной в 1978 году лауреатом Нобелевской премии Жан-Мари Леном. Согласно Ж.-М. Лену, «супрамолекулярная химия — это химия за пределами молекулы, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух или более химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами». Отсюда следует: супрамолекулярные системы — это сложные молекулярные (полимолекулярные) структуры, образованные с участием межмолекулярных нековалентных взаимодействий, среди которых наибольшее значение имеют водородная связь, катион- $\pi(\pi)$  взаимодействия, гидрофобные эффекты (*Schneider; Yatsimirsky, 2000*).

Относительно слабые нековалентные межмолекулярные связи могут приводить к образованию достаточно устойчивых структур (супрамолекулярных систем) при реализации определенных условий, а именно: предорганизации образующих супрамолекулярную систему компонентов (молекул), многоточечности связывания этих компонентов, кооперативности действия связывающих сил (*Schneider; Yatsimirsky, 2000*). В результате на основе молекул под влиянием межмолекулярных сил формируются супрамолекулярные системы в виде одного из двух типов структур. Могут образоваться стехиометрически определенные, преимущественно двумолекулярные структуры, называемые «супермолекулами». Классический пример здесь — димер уксусной кислоты, который еще в

30-е годы прошлого столетия удостоился наименования «сверхмолекула». А могут образоваться полимолекулярные системы, называемые «супрамолекулярными ансамблями». Здесь примером могут служить мицеллы, которые образуются на основе амфифильных соединений под влиянием гидрофобных эффектов. В целом достаточно обобщенные данные по дизайну, синтезу, архитектуре и функциям супрамолекулярных систем представлены в литературе, в частности в (*Лен, 1998; Стивд, Эмвуд, 2007; Steed, Atwood, 2009*).

Существенно, что развитие супрамолекулярной химии протекало двумя потоками: исследование синтетических супрамолекулярных систем, когда объектами исследования были рукотворные супрамолекулярные системы, и исследование природных супрамолекулярных систем, создаваемых самими биологическими объектами. Сопоставление свойств супрамолекулярных систем этих двух потоков приводит к выводу, что как в биологических системах, так и в синтетических реализуются одни и те же свойства (функции) и архитектуры. Рассмотрим, что же дало исследование синтетических супрамолекулярных систем.

Сегодня созданы синтетические рецепторы на все основные типы субстратов: катионы, анионы, нейтральные молекулы как органической, так и неорганической природы. В качестве примеров можно привести рецепторные свойства ряда функционализированных каликс[4]аренов на катионы металлов (*Stoikov et al., 2003; Gafiullina et al., 2006; Stoikov, Yushkova et al., 2009*). Многие рецепторные системы построены по так называемому типу «хозяин—гость». Молекулы рецептора — «хозяина» — способны присоединять к себе, а иногда включать в себя молекулы субстрата — «гостя». Рецепторы могут проявлять высокую селективность, т. е. они способны к «молекулярному распознаванию». Это означает, что молекулы, не разрушая структуры партнера (!), узнают друг друга на основе межмолекулярных взаимодействий. По сути это обмен молекулярной информацией! Существенно, что информация создается и хранится на молекулярном уровне, а считывается на супрамолекулярном, без какого-либо ущерба самим молекулам, их ковалентным связям. При молекулярном распознавании реализуется принцип комплементарности, как пространственной: взаимодействующие группы подошли друг к другу на необ-

ходимые для взаимодействия расстояния, — так и функциональной: если один компонент имеет, к примеру, протонодонорную группу, то другой в соответствующем положении — протонакцепторную и наоборот, т. е. имеются все необходимые условия для наилучшего связывания компонентов системы. Это не что иное, как основы принципа «ключ—замок» Эмиля Фишера, хорошо известного в биологии.

Созданы синтетические транспортные средства. Рецепторы могут транспортировать субстраты через мембраны или каналы. При этом, если система способна к молекулярному распознаванию, будет осуществляться селективный транспорт. Показано, как из целой «библиотеки» родственных по структуре соединений транспортируется только одно из них — то, что «распознано» (Stoikov, Agafonova et al., 2009; Стойков и др., 2004) (рис. 1).

Синтетические супрамолекулярные системы могут выступать в качестве эффективных катализаторов, что, в частности, показано на примере общепризнанных так называемых биомиметических реакций, моделирующих процессы, протекающие в живых организмах. Примечательно, что кинетические закономерности в таких случаях соответствуют закономерностям ферментативных процессов (Ryzhkina et al., 2003).

Есть примеры самоорганизации, которые просто потрясают воображение (Whitesides et al., 1999; Lehn, 2002; Hasenknopf et al., 1996). Вот один из них (Lehn, 2002; Hasenknopf et al., 1996) — см. рис. 2.

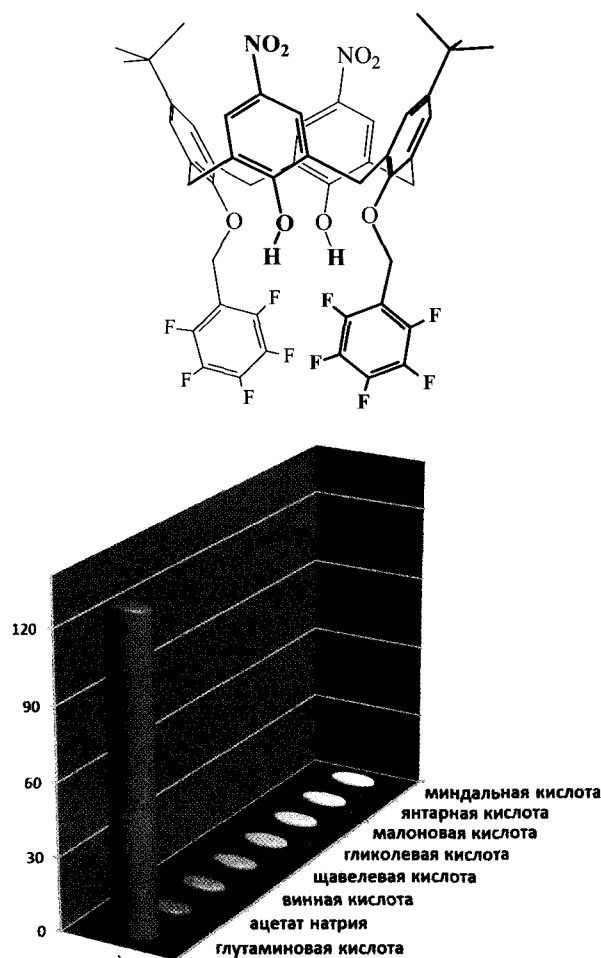


Рис. 1. Коэффициенты усиления потока ( $\epsilon = j_1/j_0$ ) субстратов каликсареном через жидкую мембрану

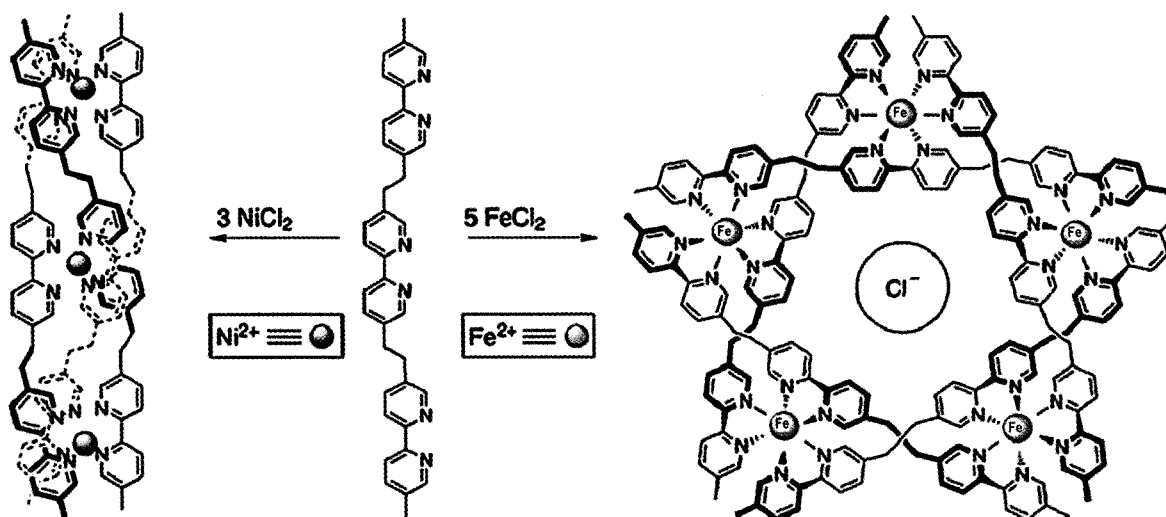


Рис. 2. Самоорганизация супрамолекулярных архитектур

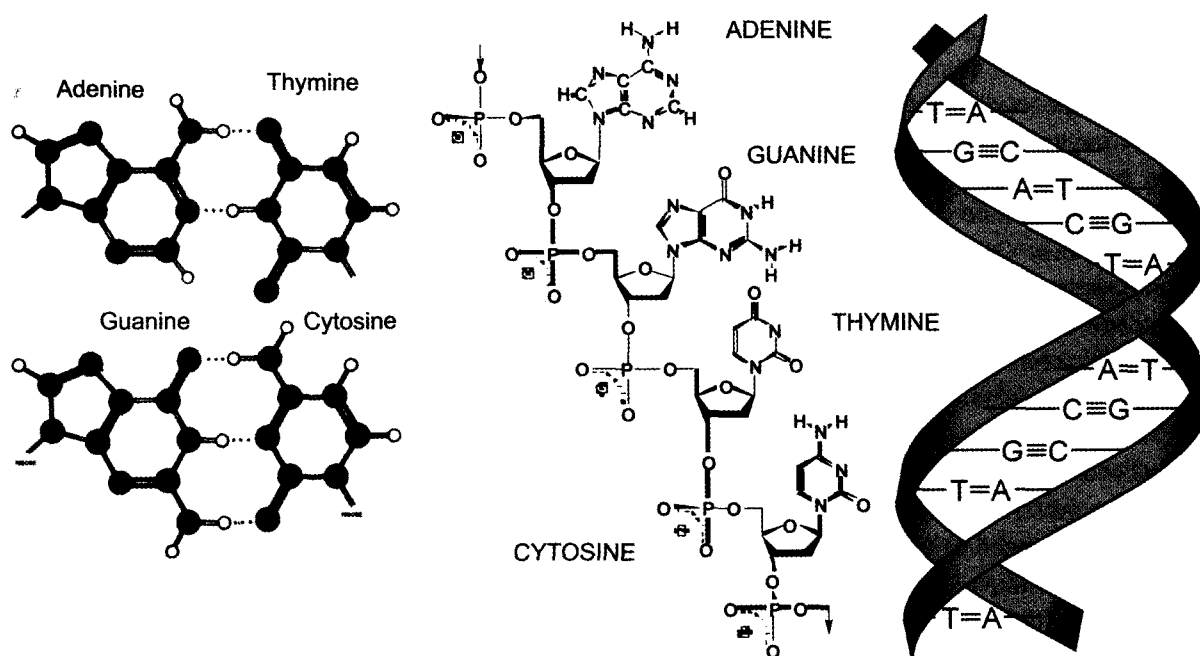


Рис. 3. Супрамолекулярная структура ДНК

Здесь имеют место взаимодействия «катион– $\pi$ -электроны». В данном случае молекулы многосвязного лиганда, содержащие несколько  $\pi$ -электронных центров, при взаимодействии с дихлоридом никеля (двухзарядным катионом никеля) образуют тройную спираль, а при взаимодействии с дихлоридом железа (двухзарядным катионом железа) — структуру, подобную пятиконечной звезде. При этом в последнем случае молекулы лиганда переплетаются. Все получается с количественным выходом в колбе.

При самоорганизации соединений, называемых «амфифилами», в зависимости от строения амфифилов и условий проведения процесса образуется целый ряд различных архитектур. Вот некоторый перечень архитектур, образуемых амфифилами: мицеллы прямые и обратные, мицеллы сферические, цилиндрические, жидкие кристаллы, везикулы, плоские бислои. Главной движущей силой при образовании рассмотренных архитектур в водных растворах являются гидрофобные эффекты.

Можно подвести некоторый итог проведенному рассмотрению. Органические молекулы синтетического, т. е. искусственного происхождения могут взаимодействовать друг с другом нековалентно за счет межмолекулярных сил и образовывать супрамолекулярные системы. Могут возникать пары, где одна из молекул будет по отношению к другой рецептором, а вторая, соответственно, — субстратом.

Рецепторно-субстратные отношения могут быть селективными. Это обуславливает явления молекулярного распознавания и молекулярной информатики. Супрамолекулярные системы могут осуществлять транспорт и катализ. При наличии молекулярного распознавания и транспорт, и катализ могут протекать селективно. ***И все это свойства и функции супрамолекулярных систем как таковых, вне какой-либо зависимости от биологических объектов.***

Нетрудно увидеть, к примеру, что архитектура и функции таких ключевых структур биологических систем как, в частности, ДНК (рис. 3) или мембраны клеток являются типично супрамолекулярными. Связывание двух цепей ДНК посредством водородного связывания пар нуклеотидных оснований аденин—тимин и гуанин—цитозин вопросов не вызывает. Архитектура двойной спирали ДНК тоже. Двойные и тройные спирали супрамолекулярно связанных между собой протяженных молекул — это супрамолекулярный стандарт, двойная спираль ДНК есть частный случай супрамолекулярных архитектур такого рода. Функция — хранение и трансляция информации — осуществляется по уже известному механизму. Информация хранится на молекулярном уровне, считывается — на супрамолекулярном (Lehn, 2002).

Плазматическая мембрана — это амфифильный бислой. Фосфолипиды, основа мембран, — типич-



Элементарные частицы	р, n, e		
Атомы	a	b	c
Молекулы	A(a-a) B(a-b) C(b-c) связи ковалентные		
Супрамолекулярные системы	A ..... A	A ..... B	Супермолекулы
	A ..... B ..... C            C ..... A		Супрамолекулярные ансамбли
	связи нековалентные (межмолекулярные)		
Биологические системы	Сообщество структурно и функционально дифференцированных супрамолекулярных систем		

Рис. 4. Схема иерархии базовых элементов структурной организации материи

ные амфифилы. Бислой образуется с включением других структур. Но такие гетероструктуры супрамолекулярной науке хорошо известны. К тому же функции этих включений — рецепторы, каналы — тоже супрамолекулярны. Так что мембраны клеток и архитектурно, и функционально супрамолекулярны.

Вслед за рассмотрением отдельных элементов биологических систем целесообразно рассмотреть структуру и функции элементарной единицы всех живых существ на Земле — прокариотической клетки. Согласно существующим воззрениям, в прокариотической клетке выделяют четыре основные структурно-функциональные подсистемы, каждая из которых абсолютно необходима для существования всей клетки в целом (Дерябин, 2005):

- наружная цитоплазматическая мембрана (основу плоской двухслойной мембраны составляют амфифильные молекулы липидов и белков), которая является полупроницаемым барьером во взаимодействии внутренней среды клетки с внешней средой;
- генетический аппарат (ДНК);
- биосинтетический аппарат (мРНК, рибосомы, тРНК);
- метаболический аппарат (белки — ферменты, селективность действия которых обусловлена молекулярным распознаванием).

Каждая из подсистем супрамолекулярна, каждая имеет различную структуру и различную функцию. Но только их совокупность обеспечивает жизнеспособность клетки. Совершенно ясно, что в

ходе эволюции соответствующие супрамолекулярные системы появились сразу же вслед за появлением молекул. И не биологические системы дали начало супрамолекулярным системам, составляющим биологические объекты. Наоборот, супрамолекулярные системы дали начало биологическим системам. Это следует и из логики усложнения материи в ходе эволюции. Тогда из проведенного рассмотрения вывод напрашивается сам собой: *природа использовала свойства супрамолекулярных систем при создании биологических систем*. Однако такая формулировка антропоморфна. Она одушевляет природу и предполагает, что природа имеет цель. Но природа цели не имеет. Правильнее будет сказать: *супрамолекулярные системы самоорганизовались в биологические системы*. Как было показано на примере прокариотической клетки, только сообщество взаимосвязанных и взаимозависимых и в то же время структурно и функционально дифференцированных супрамолекулярных систем приводит к жизнеспособной биологической системе (клетке). Следует сказать, что значение супрамолекулярных систем на базе биомолекул как основы биологических систем сейчас высказывается и другими авторами, см., например, (Cragg, 2010).

После проведенного рассмотрения особое значение приобретает представление об иерархии базовых элементов структурной организации материи, которая представлена на рис. 4. Рассмотрим схему (Коновалов, 2008), начиная с элементарных частиц.

- Первый уровень — элементарные частицы. Их взаимодействие дает атомы.

- Следующий уровень — атомарный. Атомы образуются из элементарных частиц.
- Затем следует молекулярный уровень. Молекулы образуются из атомов. Связи между атомами в молекулах — ковалентные.
- За молекулярным уровнем следует уровень супрамолекулярных систем. Молекулы связываются нековалентными межмолекулярными связями в супрамолекулярные системы: супермолекулы или супрамолекулярные ансамбли.
- И, наконец, биологические системы, которые определены как «взаимозависимое сообщество функционально дифференцированных супрамолекулярных систем».

Таким образом, супрамолекулярные системы имеют свой уровень, свою нишу в иерархии базовых элементов структурной организации материи. Способность молекул образовывать супрамолекулярные системы — это не рядовое свойство молекул, это свойство, ведущее к качественно новому уровню организации материи.

Другой важный вывод касается биологических систем. И он состоит не только в том, что основой биологических систем являются супрамолекулярные системы (естественно, при участии биомолекул), а в том, что биологические системы также являются базовым элементом структурной организации материи.

Особого рассмотрения требует явление самоорганизации. Понятие «самоорганизация» появилось, когда наука столкнулась с процессами спонтанного образования сложных упорядоченных структур. Степень сложности, упорядоченности и образование конкретной формы зависят от уровня структурной организации образующейся частицы и баланса сил, определяющих ее образование. Рассматривая самоорганизацию как *спонтанное (!)* образование систем более высокого уровня сложности или/и порядка по сравнению с исходными системами, мы приходим к выводу, что *самоорганизация — это фундаментальное свойство материи. Оно присуще всем уровням структурной организации материи.*

Согласно сделанному ранее выводу, биологические системы — результат самоорганизации супрамолекулярных систем. Супрамолекулярные системы — результат самоорганизации молекул. Молекулы — результат самоорганизации атомов. Атомы — результат самоорганизации элементарных

частиц. Налицо глобальная последовательная самоорганизация от систем менее сложных к системам все более и более сложным.

## 2. Рассмотрение принципов усложнения материи в процессе эволюции

Изучение процессов эволюции материи привело исследователей (Крылов, Либенсон, 2009) к следующему выводу: *Вселенная развивается в направлении все большего и большего усложнения.*

При этом реализуются вполне определенные установленные принципы, а именно:

- преобразование материи происходит по эстафетному принципу;
- сложным формам предшествуют менее сложные;
- происходит строго последовательное усложнение материи.

Следование этим принципам подтверждает представленную ранее схему иерархии базовых элементов структурной организации материи, где супрамолекулярные системы имеют свою нишу.

## 3. Анализ энергетического профиля иерархии структурной организации материи

К интересным результатам приводит анализ относительных изменений энергий уровней структурной организации материи — энергетический профиль иерархии структурной организации материи (Коновалов, 2010в) (рис. 5). Это можно сделать, рассматривая удельные энергии образования объектов материи данного уровня из объектов предыдущего, т. е. энергии образования атомов из элементарных частиц в расчете на элементарную частицу, энергии образования молекул из атомов в расчете на атом, энергий образования супрамолекулярных систем из молекул в расчете на молекулу. Естественно, точное рассмотрение здесь невозможно в принципе, т. к. имеется большой разброс значений. Но в этом и нет необходимости. Интерес представляет характер изменений, и можно оперировать просто порядками соответствующих величин. С учетом вышесказанного для атомов ( $a$ )

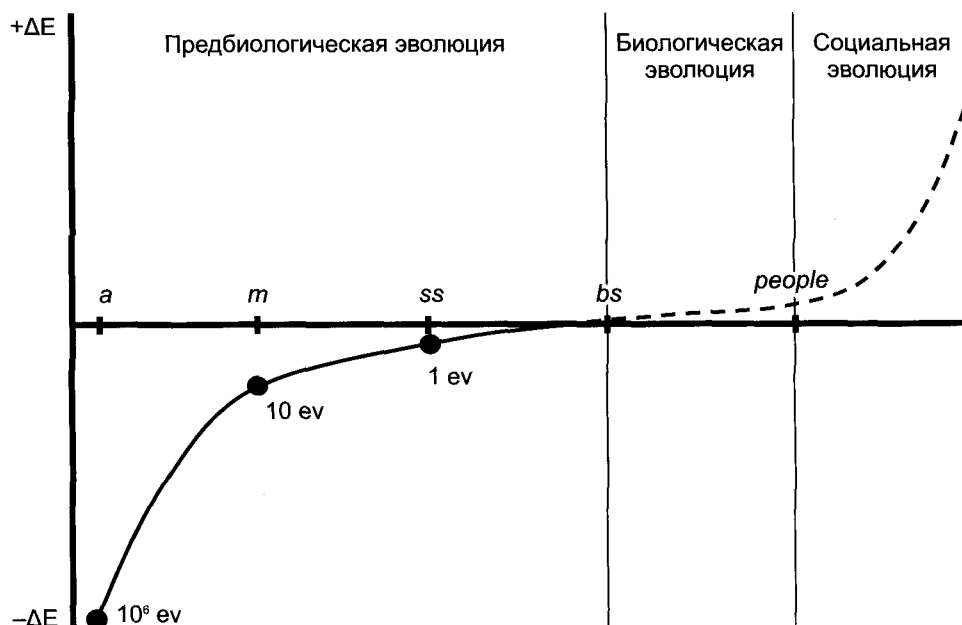


Рис. 5. Энергетический профиль иерархии базовых элементов структурной организации материи

принята величина  $10^6$  эВ. Она отвечает порядку величин энергий связи нуклонов в ядрах атомов в расчете на нуклон (Исиханов, Капитонов, Юдин, 2007). Энергиями связей электронов с ядрами атомов (порядка 10 эВ) можно пренебречь. Для молекул (*m*) принята величина 10 эВ — порядок величин энергий ковалентных связей (Кембел, 1975). Для супрамолекулярных систем (*ss*) — 1 эВ — порядок величин энергий межмолекулярных связей (Schneider, Yatsimirsky, 2000).

Соответствующее сопоставление представлено на рис. 5, где абсциссу можно рассматривать как стрелу времени (эволюции, усложнения материи) с однонаправленным развитием. Из рис. 5 видно, что образование атомов, молекул и супрамолекулярных систем происходит с выделением энергии. Эта энергия поглощается средой — системы являются термодинамически открытыми. Атомы, молекулы и супрамолекулярные системы являются стабильными структурами и находятся в равновесном состоянии. Они не требуют поступления энергии из среды для реализации своего существования. В цепи трансформации материи от элементарных частиц к супрамолекулярным системам энергии образования соответствующих структур снижаются от уровня к уровню, приближаясь к нулю. Что это? Тупик? Казалось бы, вот он — конец эволюции материи.

Но свершается чудо. Возникают системы, которые существуют и функционируют (а существуют они, только пока функционируют), потребляя

энергию из среды. Возникают биологические системы (*bs*). Начинается качественно новый — биологический этап эволюции, который привел к появлению мыслящих существ — людей (*people*), а затем и к человеческому обществу, к социальной эволюции с неуклонным увеличением потребления энергии. Тот факт, что биологические системы естественно продолжают зависимость, установленную для систем предбиологического этапа, свидетельствует о том, что биологические системы являются базовым элементом структурной организации материи (о чем говорилось ранее).

Возникают два вопроса. Первый: какова природа перехода от предбиологической эволюции к биологической, каковы причины такого перехода? Второй: каков характер энергетических изменений в биологический и социальный периоды эволюции материи, что об этом известно? Что случилось с супрамолекулярными системами, отчего они (конечно, системы на основе биомолекул) начали жить? Поскольку этот вопрос не является предметом настоящей статьи и он дискуссионен (Галимов, 2001; Проблемы зарождения и эволюции биосферы, 2008; Николис, Пригожин, 2008), оставим его в стороне, отметив только, что биологические системы рассматриваются как термодинамически неравновесные нелинейные системы в стационарном состоянии.

Что касается характера энергетических изменений в биологический и социальный периоды

эволюции материи, то исследования, проведенные А. И. и А. А. Зотинными (*Зотин, Зотин, 1999*), показывают, что зависимость в эти периоды имеет экспоненциальный вид (но здесь рассмотрение ведется из расчета энергии на грамм биологического объекта). Особый интерес вызывает то обстоятельство, что ход зависимости не меняется при переходе от животных к людям, а затем и к человеческому обществу. Но ведь в эти периоды уже происходит производство энергии за счет внешней среды. Чтобы потреблять, надо производить. Это производство/потребление увеличивается экспоненциально, и согласно некоторым оценкам достигнет к 2130 году критического значения. К этому времени производство энергии достигнет 1 % от величины солнечной энергии, поступающей на земную поверхность. Но следует отметить, что при подтверждении экспоненциального характера производства энергии имеются другие оценки количества производимой энергии относительно величины солнечной энергии, поступающей на земную поверхность (*Фортон, Попель, 2011*).

В целом проведенное рассмотрение приводит к выводу о действии некоторых принципов развития материи.

#### ПРИНЦИПЫ РАЗВИТИЯ МАТЕРИИ

**УСЛОЖНЕНИЕ** (Куда, в каком направлении?)

**САМООРГАНИЗАЦИЯ** (Как, каким образом?)

**ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ УРОВНЕОБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ** (Почему?)

Объекты каждого уровня структурной организации материи обладают способностью (свойством) к образованию объектов следующего уровня.

При образовании каждого нового уровня структурной организации материи возникает новый уровень информации, определяющий образование следующего уровня.

Действие принципов усложнения и самоорганизации уже обсуждалось. Принцип последовательности уровнеобразующих свойств требует пояснения, но из него следуют и важные выводы. Если самоорганизация отвечает на вопрос: как, каким образом развивается материя? — путем самоорганизации, спонтанно; а усложнение отвечает на вопрос: куда? — в направлении все большей и большей сложности; то существует еще третий вопрос: почему? Ни самоорганизация, ни усложнение ответа на этот вопрос не дают и дать не мо-

гут. Какое бы восхищение они не вызывали, ни то ни другое не является движущими силами процессов трансформации материи. Самоорганизация и усложнение в данном случае — это, соответственно, форма и результат действия этих сил.

Что является движущими силами процессов трансформации материи? В целях обобщенного рассмотрения их можно определить как свойства, способность объектов данного уровня структурной организации материи образовывать объекты следующего уровня. По своему содержанию эти свойства (силы) различны на разных уровнях структурной организации материи. Так, элементарные частицы обладают свойством образовывать атомы как результат образования ядер атомов (ядерные силы) и последующего взаимодействия ядер с электронами. Атомы способны к ковалентному связыванию (механизм известен — спаривание электронов с антипараллельными спинами), а потому обладают свойством образовывать молекулы. Молекулы, обладая способностью к нековалентному межмолекулярному связыванию, проявляют свойство образовывать супрамолекулярные системы. И, как показало проведенное выше рассмотрение, супрамолекулярные системы обладают свойством образовывать биологические системы. Следует отметить, что образование каждого нового уровня материи — это образование нового уровня информации, который определяет образование последующего уровня материи (и информации).

Налицо следующая неумолимая последовательность.

Образование атомов — это реализация свойств элементарных частиц. Если образовались элементарные частицы, то образуются и атомы.

Образование молекул — это реализация свойств атомов. Если образовались атомы, то образуются и молекулы.

Образование супрамолекулярных систем — это реализация свойств молекул. Если образовались молекулы, то образуются и супрамолекулярные системы.

Образование биологических систем — это реализация свойств супрамолекулярных систем. Если образовались супрамолекулярные системы, то образуются и биологические системы, **возникнет жизнь**.

Таким образом, **возникновение жизни предопределено!** Естественно, при соответствующих

условиях. Требуются только время и условия. А условия эти должны находиться в зависимости, прежде всего, от условий существования и функционирования супрамолекулярных систем, их стабильности, их чувствительности к температурным и другим факторам. Супрамолекулярные системы определяют жизнеспособность биологических систем. Можно сказать, перефразируя Ф. Энгельса: **жизнь — это форма существования супрамолекулярных систем.**

Таким образом, проведенное рассмотрение показало, что супрамолекулярные системы являются высшей точкой предбиологической эволюции материи. Ничего не может быть выше. Ничего не может быть ближе к биологическим системам. И свойства супрамолекулярных систем абсолютно необходимы для образования и существования биологических систем. Действительно, могут ли быть биологические системы без молекулярного распознавания? Нет, не могут. Но молекулярное распознавание может быть реализовано только на супрамолекулярной основе. Ведь надо распознать молекулу и не разрушить ее. Это можно осуществить только супрамолекулярно с помощью нековалентного связывания. Молекулярный путь, ковалентный путь не подходит. В промышленности существует неразрушающий контроль материалов. Молекулярное распознавание можно назвать неразрушающим молекулярным контролем. Можно ли представить биологические системы без ДНК, без переноса генетической информации? Нет. Но архитектура ДНК супрамолекулярна и считывание генетической информации супрамолекулярно. А без мембран? Нет, нет и нет.

Действительно, **супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей.** И более того, **супрамолекулярные системы — основа жизни.**

#### **4. От модельных синтетических супрамолекулярных ансамблей к сложным гибридным биоорганическим и биологическим объектам**

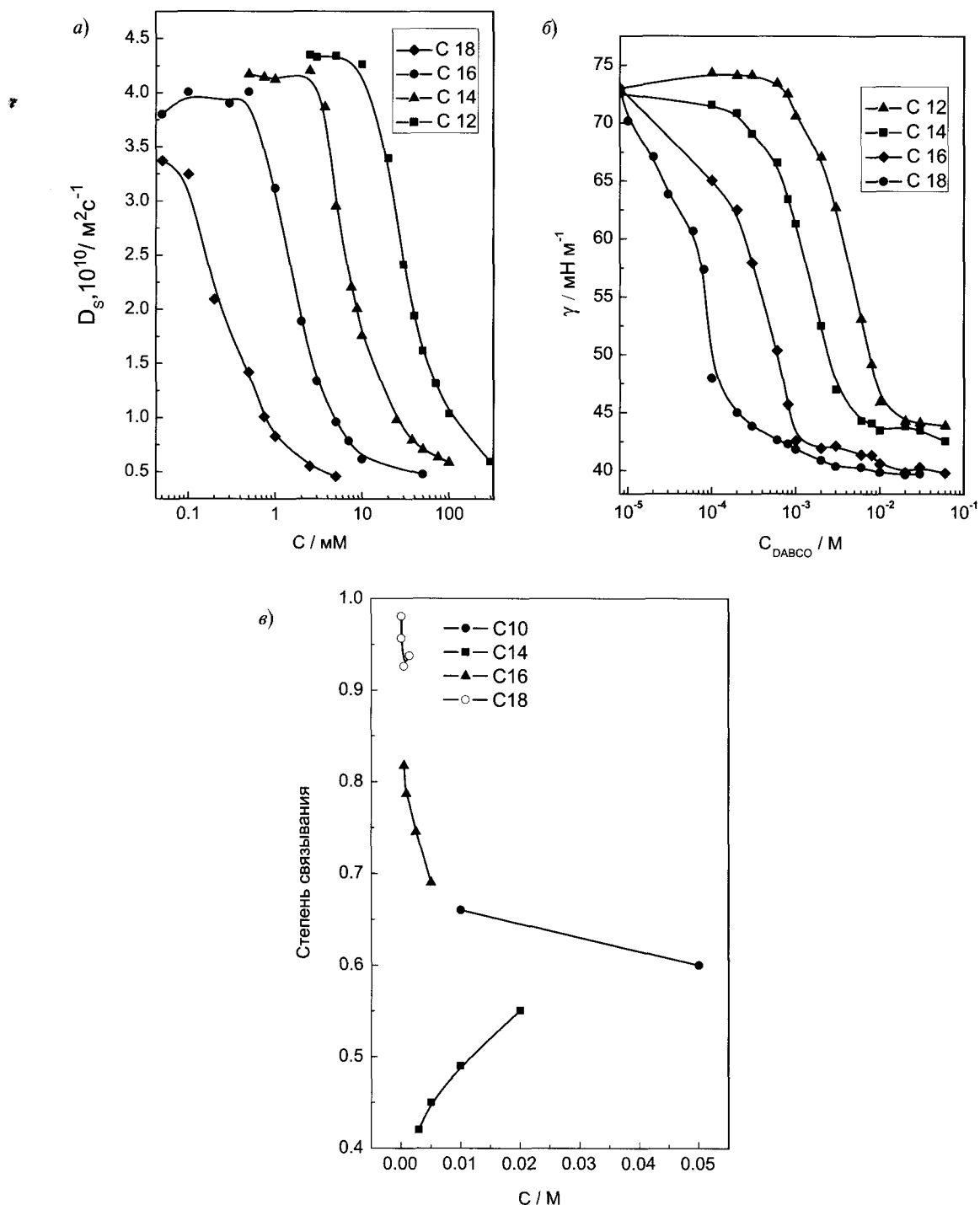
Как было рассмотрено выше, ансамбли на основе амфифильных соединений относятся к биомиметическим объектам, позволяющим моделиро-

вать целый ряд базовых факторов, контролирующих функционирование биологических систем (Fendler, 1987; Коновалов, 2010a; Kononov, Antipin, 2009; Коновалов, 2009; Коновалов, 2010b). Именно супрамолекулярный уровень организации может объяснить уникальное биологическое явление, когда визуально незначительные изменения химической структуры или микроокружения молекул 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.

#### **5. 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 варьируемым строением головной группы к димерным ПАВ геминальной или болаформной природы и к более сложным молекулам, содержащим природные фрагменты (Захарова, Коновалов, 2010; Zakharova, 2009a; Zakharova, 2009b; Zakharova, Mirgorodskaya, Zhiltsova et al., 2010; Паширова и др., 2010; Захарова и др., 2011; Zakharova, Semenov et al., 2010; Zakharova, Syakaev et al., 2010; Zakharova, Mirgorodskaya, Yackevich et al., 2010) (схема 1), играющие ключевую роль в биопроцессах, в том числе связанных с передачей наследственной информации.

На рис. 6 приведены результаты исследования самоорганизации на примере DABCO-R и ТФФ-R серий, которые позволяют оценить такие характеристики агрегатов, как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), средний диаметр, степень связывания противоионов. Анализ данных по изменению свойств супрамолекулярных систем в ряду, представленном на схеме 1, позволил установить ряд закономерностей.

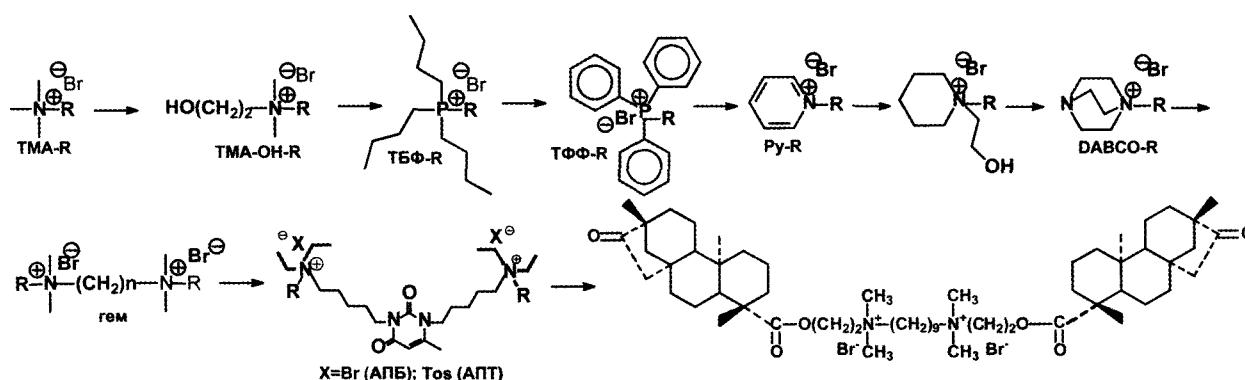


**Рис. 6** Зависимость поверхностного натяжения (а), коэффициента самодиффузии (б), степени связывания противоионов (в) от концентрации ПАВ для DABCO-R (а, б) и ТФФ-R (в) серии

Увеличение стерической загруженности вокруг головных групп приводит к качественному изменению в соотношении различных вкладов в процесс самоорганизации. Введение объемных заместителей или наличие жестких геометрических фрагментов в составе головных групп приводит к значительному повышению роли полярных фраг-

ментов по сравнению с классическими ПАВ, для которых определяющим фактором является гидрофобность молекулы.

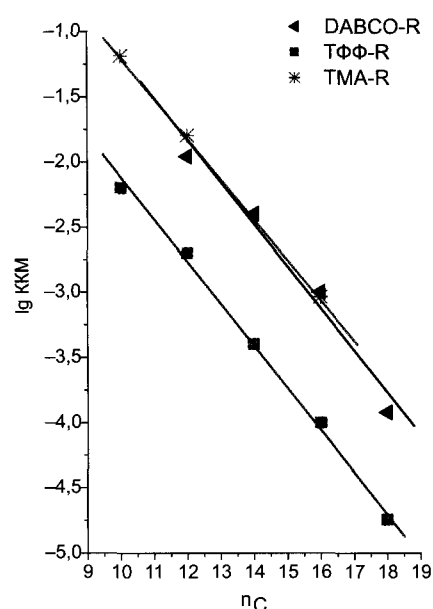
На рис. 7 приведена корреляция между логарифмом ККМ и числом углеродных атомов для трех серий катионных ПАВ. В случае DABCO-R серии отклонение от типичных ПАВ с ТМА-группой



**Схема 1.** Структурные формулы катионных амфифильных соединений с различным строением головной группы: триметиламмоний (ТМА), трибутилфосфоний (ТБФ), трифенилфосфоний (ТФФ), пиридиний (Py), диазобисциклооктан (DABCO); АПБ и АПТ — ациклические пиримидинсодержащие ПАВ с бромид — и тозилат анионами; R — алкильный радикал с числом углеродных атомов 10–18

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. 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. 8). ККМ урацилсодержащих амфифилов может различаться до трех порядков при переходе к макроциклическим ПАВ, при варьировании размера цикла и положения гидрофобного радикала. Важной особенностью поведения систем на основе димерных урацилофанов и их ациклических аналогов является изменение способа упаковки. На рис. 9 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 (а) или согнутой (б) конформации.

При определенной степени стерической загруженности вокруг головных групп в агрегационном поведении систем достигается критический момент. Отмеченные количественные изменения агрегационной способности приводят к качественным сдвигам: наблюдается аномальное снижение pH раствора выше значений ККМ, которое может



**Рис. 7.** Количественная корреляция между мицеллообразующей способностью катионных ПАВ и длиной углеводородного радикала молекулы

оказывать значительные эффекты на функциональную активность наноагрегатов. Снижение pH раствора подтверждается данными потенциометрического титрования и использованием индикаторов.

Из репрезентативного примера на рис. 10а для раствора АПТ (см. структуру на схеме 1) 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. Обнаруженный эффект локального сдвига pH может приводить к измене-

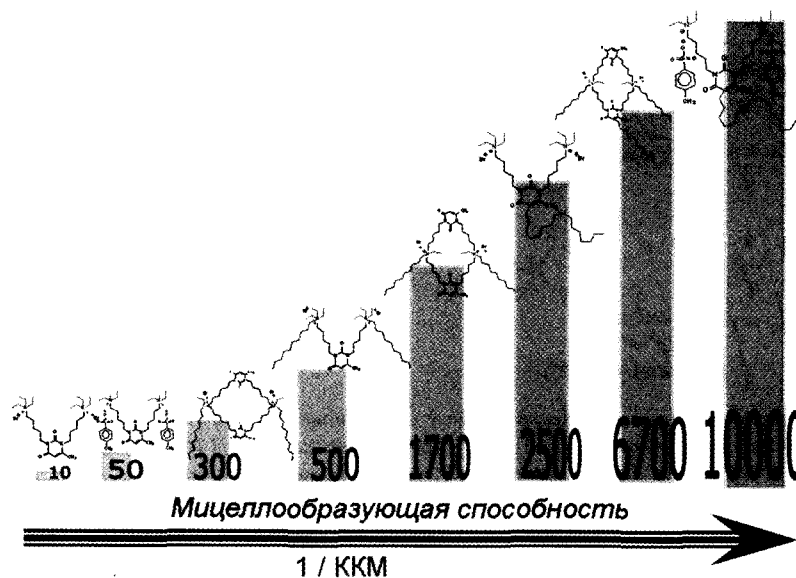


Рис. 8. Мицеллообразующая способность димерных амфифилов, содержащих урациловый фрагмент в спейсере

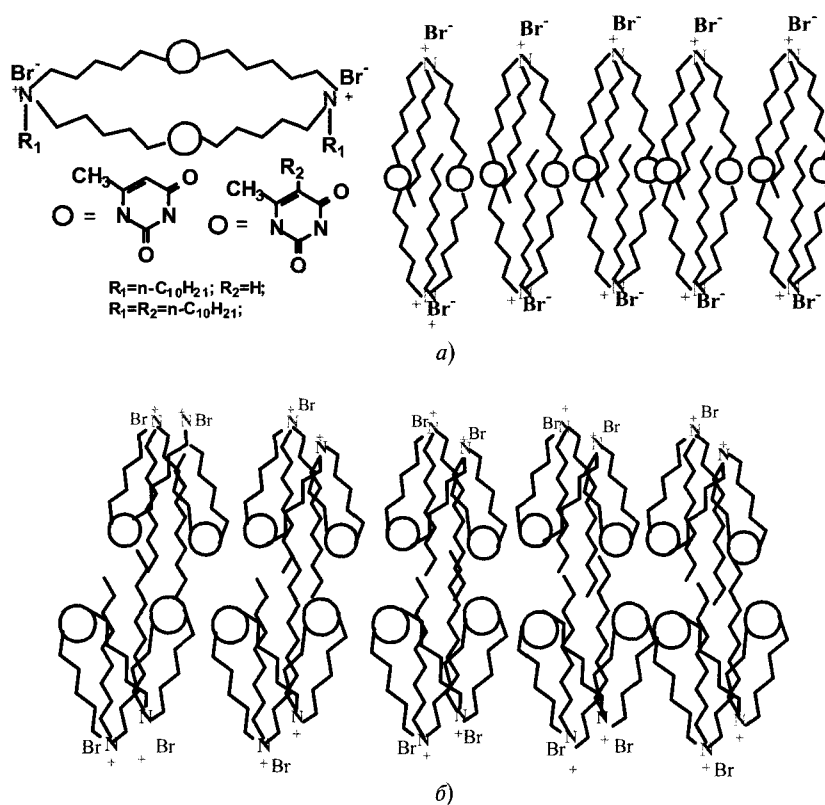


Рис. 9. Схематическое изображение упаковки димерных урацилофанов

нию наблюдаемой скорости реакций и дифференцированию реакционной способности субстратов. Моделирование явления субстратной специфичности в организованных средах проведено на примере реакции переноса фосфорильной группы с участием двух субстратов различной гидрофобности:

*n*-нитрофениловых эфиров *O*-алкилхлорметилфосфоновой кислоты **1** (alkyl = Ethyl) и **2** (alkyl = Hexyl). На рис. 10б в качестве примера показано изменение каталитического эффекта при переходе от катионного ПАВ цетилтриметиламмоний тозилата (ЦТАТ) к пиримидинсодержащему ПАВ АПТ. В отличие



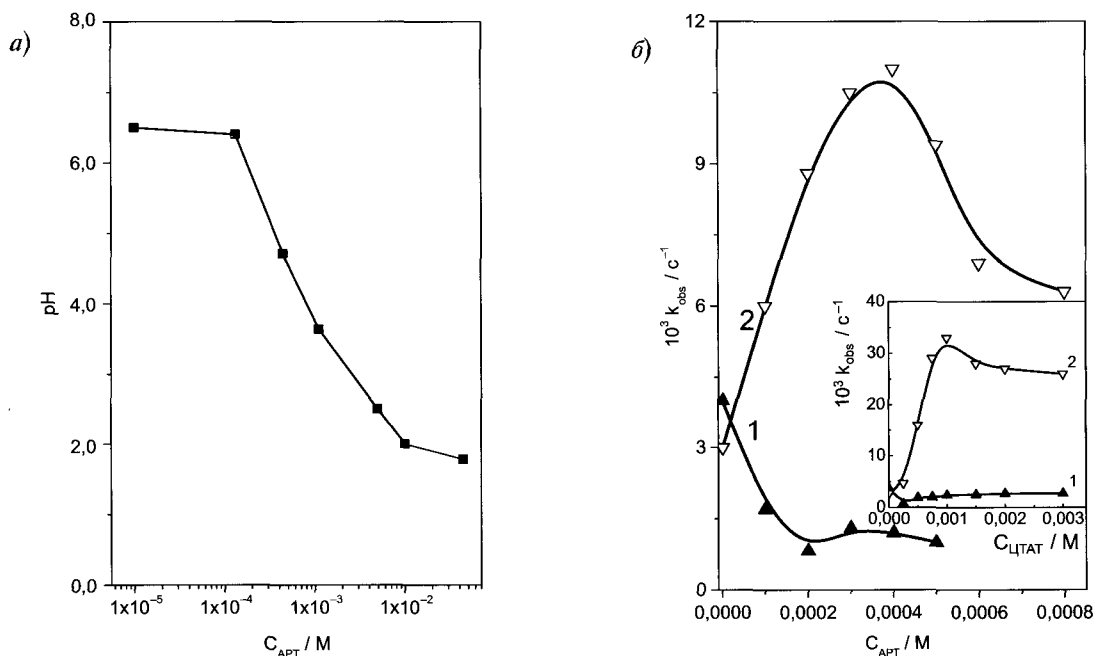


Рис. 10. а) Зависимость pH раствора АПТ от концентрации ПАВ. б) Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфонатов 1 (1) и 2 (2) в мицеллярном растворе АПТ от концентрации ПАВ при 1 мМ NaOH. На вставке — то же для ЦТАТ

от ЦТАТ в растворах АПТ наблюдается резкое возрастание субстратной специфичности, причем происходит качественный скачок — переход от каталитической к ингибирующей активности в случае менее гидрофобного субстрата, связанный с падением pH системы. 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.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, подтверждающий anomalous подкисление растворов для достаточно широкого круга катионных амфифилов. В нескольких случаях был зафиксирован структурный порог возникновения данного феномена, что позволило выделить 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. 11а). Возможный механизм

данного явления может быть связан с экранированием доступа противоионов к заряженным атомам вследствие пространственного затруднения вокруг головных групп, приводящего к возрастанию поверхностного заряда агрегатов. Как следствие, наблюдается поляризация молекул воды в сольватных оболочках головных групп и генерирование гидроксид-ионов, а также сопряженных с ними гидроксоний катионов, вызывающих подкисление раствора (рис. 11б).

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 механизмы смещения кислотно-основных равновесий. Катион ТФФ<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> 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

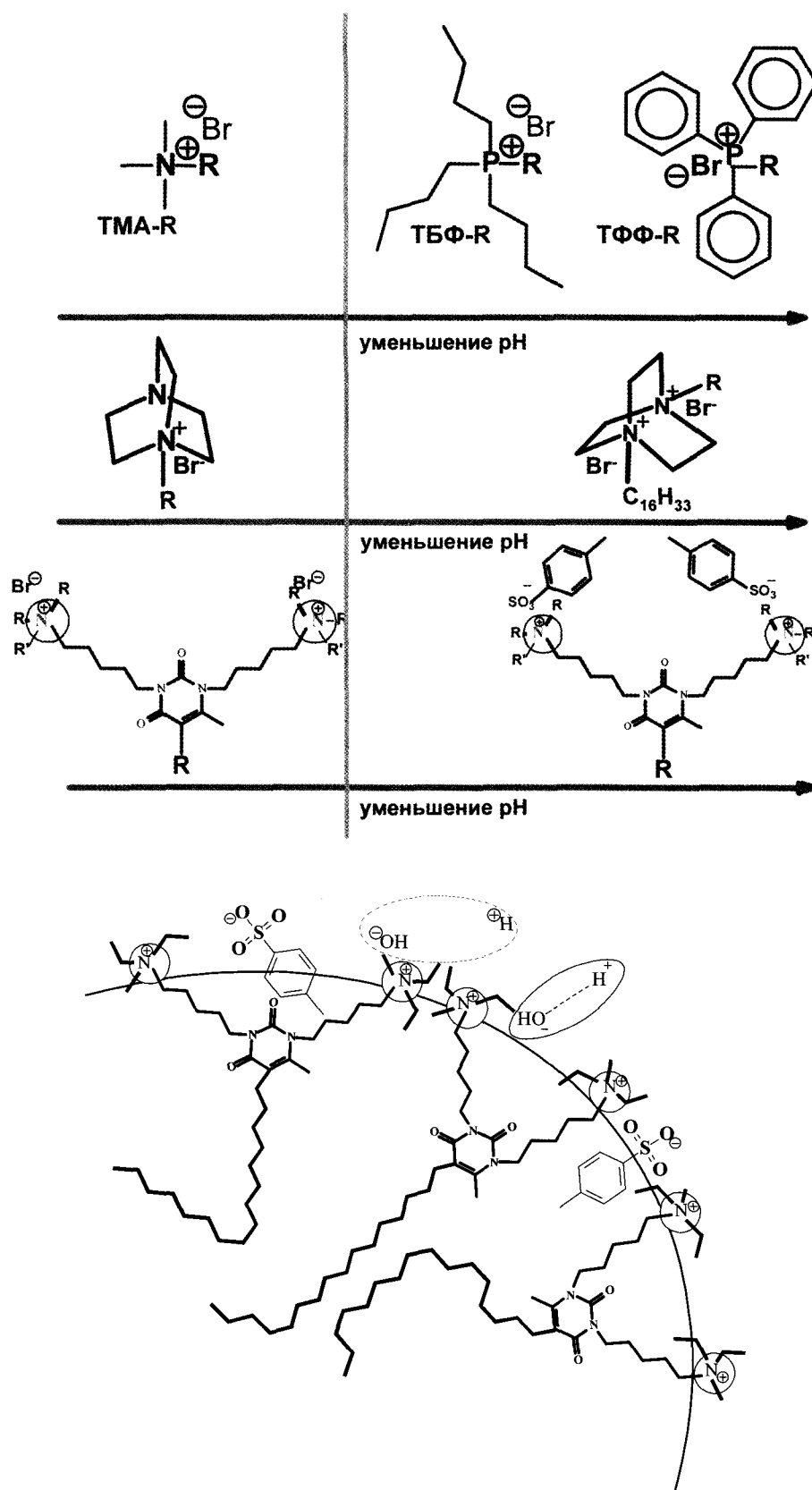


Рис. 11. Схематическое изображение структурных изменений в молекулах катионных амфифилов (а) и в поверхностном слое агрегатов (б), приводящих к подкислению раствора выше ККМ

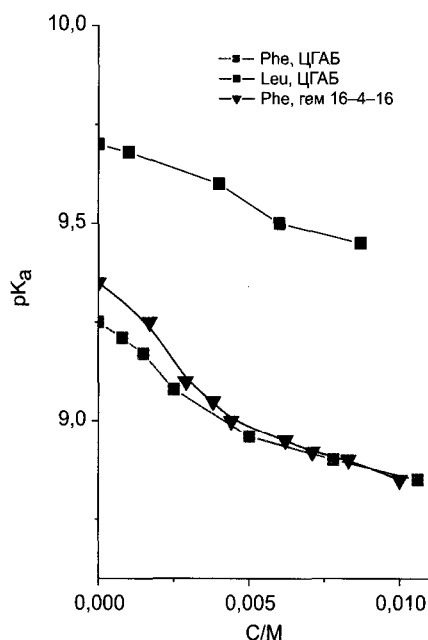


Рис. 12а.  $pK_a$  аминокислот лейцина (Leu) и фенилаланина (Phe) в растворах катионных ПАВ ЦГАБ и гем 16-4-16

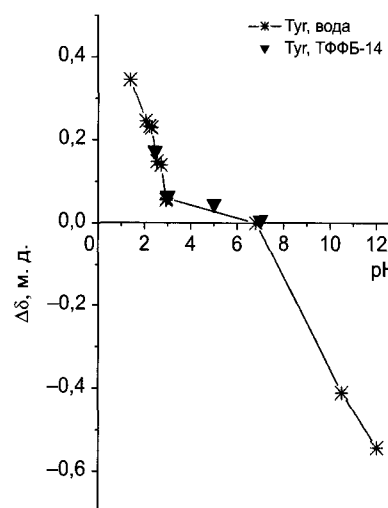


Рис. 12б. Изменение химсдвигов СН-протонов тирозина (Tyr) в воде при варьировании pH раствора и в водном растворе ТФФ-14

делокализации заряда. Вероятно, катион ТФФ<sup>+</sup> в значительной степени десольватирован, что является одной из причин его легкого проникновения через липидные мембраны.

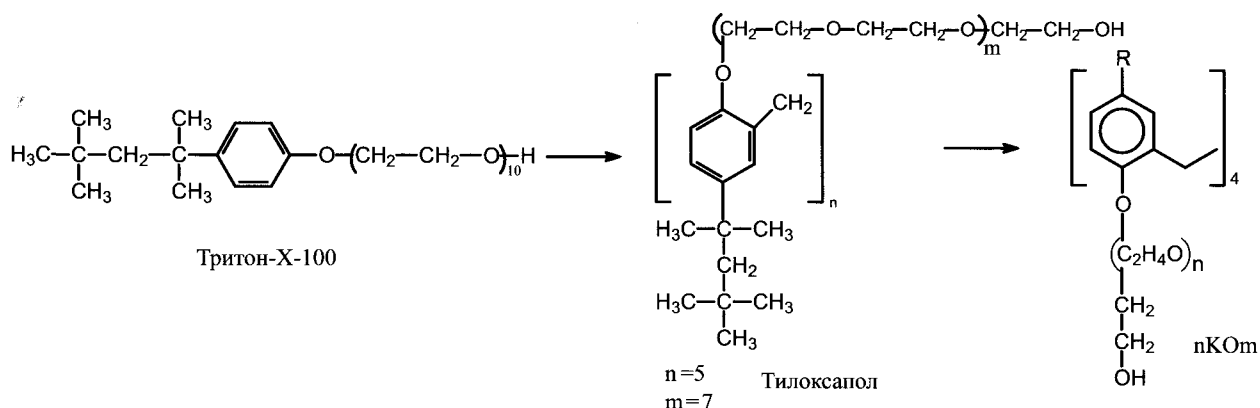
На основе полученной информации исследовано влияние организованных растворов на основе синтетических амфифилов на свойства некоторых жизненно важных аминокислот. Согласно полученным данным, можно выделить два ключевых фактора воздействия синтетических систем на свойства аминокислот. Первый из них можно было прогнозировать на основании имеющихся собственных и литературных данных. Как видно на рис. 12а, в присутствии катионных ПАВ цетилгидроксипропилдиметиламмоний бромид (ЦГАБ) и его гомологов 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. На рис. 12б показано, что в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H 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, кото-

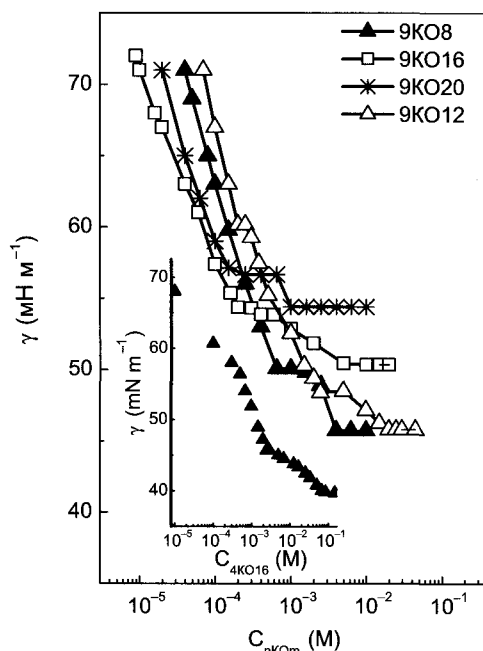
рые играют важнейшую роль в регуляции биологических процессов. Однако, как видно из рис. 12б, такой же эффект может быть достигнут в растворе ТФФ-14 при концентрациях выше ККМ. L-тирозин входит в состав множества природных белков, в том числе ферментов. Известно, что представители фосфотрансфераз — протеинкиназы, 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  $pK$  ионизируемых групп.

## 6. Структурная эволюция неионных амфифилов

В серии неионных амфифильных соединений: от классических неионных ПАВ (оксиэтилированных высших спиртов) к амфифильным фенолам и полифенолам и далее — к оксиэтилированным амфифильным каликсаренам общей формулы  $n\text{КО}m$ , где  $n$  — число углеродных атомов в алкильном радикале R, а  $m$  — число оксиэтильных звеньев (схема 2) проведено исследование самоорганизации, направленное на оценку роли молекулярной платформы (Melnikova, Kazakova et al., 2009;



**Схема 2.** Структурные формулы неионных амфифильных соединений: эволюция молекулярной платформы от типичных ПАВ к линейным и макроциклическим олигофенолам



**Рис. 13.** Изотермы поверхностного натяжения водных растворов каликсаренов 9KO8, 9KO12, 9KO16, 9KO20 и 4KO16 (вставка); 25°C

Zakharova, Syakaev et al., 2009; Zakharova, Kudryashova et al., 2010; Аблакова и др., 2011; Захарова, Коновалов, 2011). Комплексом методов (тензиометрия, кондуктометрия, потенциометрия, динамическое светорассеяние, вискозиметрия, ЭПР-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, поляризационная микроскопия) в водных и водно-органических растворителях определены концентрационные и температурные границы и морфология агрегатов, соотношение геометрических и энергетических вкладов в ассоциативный механизм.

Как известно, для классических ПАВ реализуется закрытая модель ассоциации, приводящая к

формированию небольших мицеллоподобных структур. Такое поведение, в частности, характерно для исследованных неионных ПАВ торговой марки Бридж и Тритон. Вероятно, аналогичный механизм сохраняется и при переходе к олигомерным амфифильным фенолам, например, к тилоксаполу. Размер их агрегатов (гидродинамический диаметр  $D_h$ ), определенный методом динамического рассеяния света, не превышает 8 нм.

Переход к циклофановой платформе оказывает значительное влияние на процесс самоорганизации (Melnikova, Kazakova et al., 2009; Zakharova, Syakaev et al., 2009; Zakharova, Kudryashova et al., 2010; Аблакова, 2011; Захарова, Коновалов, 2011). Для серии оксиэтилированных каликсаренов (число оксиэтильных фрагментов  $m = 4-20$ ), гидрофобизированных по верхнему ободу трет-бутильными или изо-нонильными радикалами (схема 2), установлен ряд закономерностей.

Во-первых, растворимость и агрегационное поведение каликсаренов в значительной степени контролируются гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) молекул и природой растворителя. Наблюдается необычный ступенчатый механизм агрегации, описываемый тремя критическими концентрациями агрегации (ККА):  $\geq 0,1$  мМ,  $\geq 1$  мМ и  $\geq 10$  мМ (рис. 13–15). Три группы критических концентраций хорошо согласуются с данными динамического рассеяния света (рис. 16), констатирующими полидисперсность систем и наличие двух типов агрегатов: крупных —  $D_h$  100–200 нм, и небольших —  $D_h$  10–20 нм. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о реализации в растворах амфифильных оксиэтилированных каликсаренов двух моделей самоорганизации. В случае закрытой

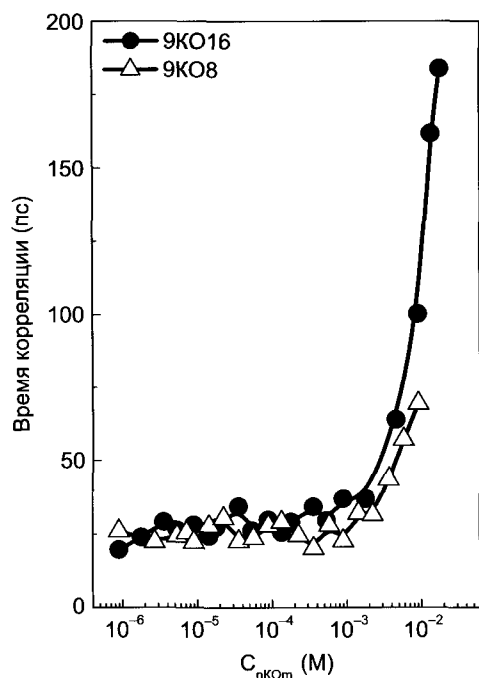


Рис. 14. Время корреляции спинного зонда (ТЕМПО) в водных растворах каликсаренов 9КО8 и 9КО16

модели, типичной для классических ПАВ, образуются небольшие мицеллоподобные агрегаты. По открытой модели, характеризующейся ламелярной или стопочной упаковкой молекул, образуются крупные частицы. Этот вывод подтверждается расчетом параметра упаковки, учитывающим геометрию молекул (табл. 1). Малорастворимые в воде каликсарены с низкой степенью оксиэтилирования характеризуются параметром упаковки близким к 0,5, что предопределяет их склонность к формированию структур с низкой кривизной поверхности (моно- и полислои) в водно-органических растворителях.

Во-вторых, супрамолекулярные системы на основе оксиэтилированных каликсаренов демонстрируют концентрационно зависимое агрегационное поведение. В интервале концентраций между ККА-1 и ККА-2 сосуществуют оба типа агрегатов, а выше ККА-3 имеет место мономодальное распределение, и регистрируются только небольшие частицы. На основе вискозиметрических данных выполнена оценка формы агрегатов (рис. 17), свидетельствующая о значительной степени их асимметрии: при аппроксимации формы агрегатов вытянутым эллипсоидом соотношение осей превышает 50. Для малорастворимых в воде каликсаренов наблю-

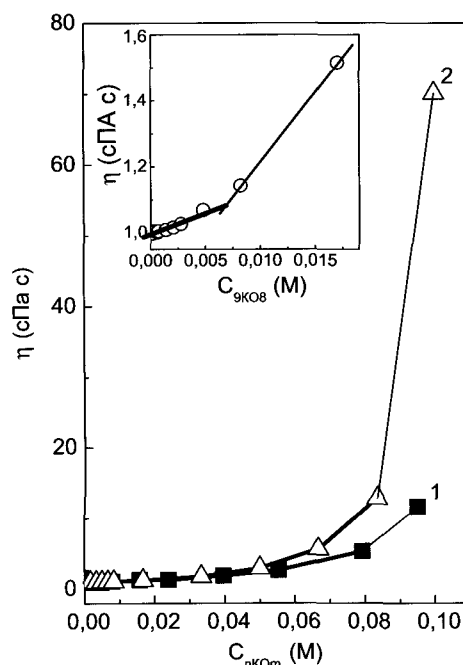


Рис. 15. Зависимость вязкости водного раствора 9КО8 (1) и 9КО12 (2) от концентрации каликсарена. На вставке — зависимость для 9КО8 при низких концентрациях

Таблица 1

Параметр упаковки  $P$  для молекул каликсарена общей формулы  $nKOM$

$nKOM$	$a$ (нм <sup>2</sup> )	$P^*$
4КО6	0,37	0,48
4КО10	0,50	0,37
4КО16	0,67	0,27
9КО4	0,30	0,54
9КО8	0,48	0,30
9КО12	0,56	0,27
9КО16	0,67	0,23
9КО20	0,75	0,20

\* Рассчитано по формуле  $P = v_0 / (l \times a)$ , где  $v_0$  — объем гидрофобного фрагмента,  $l$  — его длина,  $a$  — поверхность, занимаемая головной группой на границе раздела фаз.

дается тенденция к формированию только крупных агрегатов (рис. 18).

В-третьих, можно констатировать, что введение каликсареновой платформы инициировало в ряду неионных амфифилов переход от чистой закрытой модели ассоциации к гибриднему типу самоорганизации с участием закрытой и открытой моделей. Супрамолекулярные системы на основе оксиэтилированных амфифильных каликсаренов представляют типичный случай лабильной (мягкой)

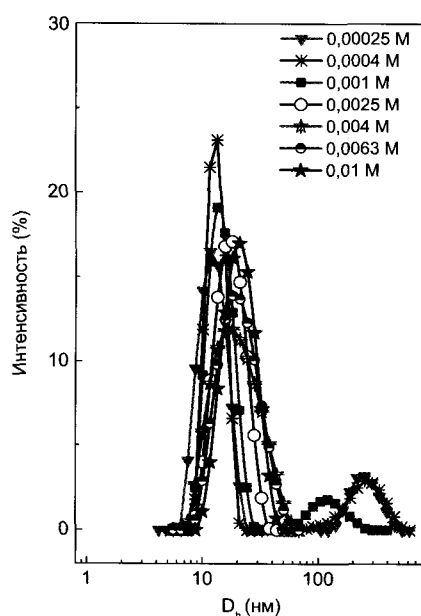


Рис. 16. Распределение агрегатов по размерам (параметр интенсивности) в растворе 9КО8 при различных концентрациях

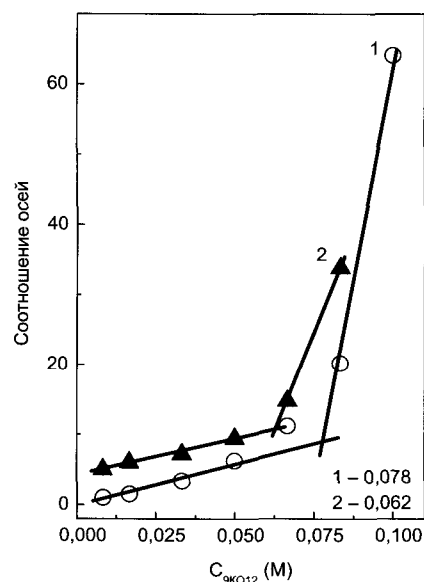


Рис. 17. Соотношение осей агрегатов 9КО12 в воде (1) и в системе вода—ДМФА (10 % об.) (2)

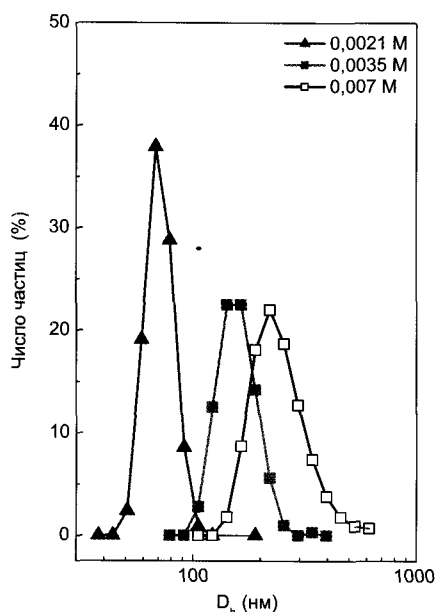


Рис. 18. Распределение агрегатов по размерам (по числу частиц) в водно-ДМФА (10 % об.) растворе 4КО10 при различных концентрациях

наносистемы, чувствительной к тонким эффектам изменения ГЛБ, концентрационного и температурного режимов, природы растворителя. Подобный механизм контроля, вероятно, может реализоваться и в биологических системах, характеризующихся сравнительно небольшим набором строительных блоков и колоссальным спектром функциональных откликов.

Таким образом, на примере синтетических амфифильных соединений — структурных аналогов липидов, составляющих основу биомембран, показано, что постепенные (эволюционные) изменения молекулярного строения амфифилов могут приводить к радикальным изменениям надмолекулярной структуры, свойств локального микроокружения и объемной фазы (микро- и макрохарактеристик среды). Проведено исследование самоорганизации в системах на основе двух серий амфифильных соединений, имеющих близкое химическое строение, но предрасположенных к различным механизмам нековалентной самосборки: катионных амфифилов при широком варьировании строения полярного фрагмента и неионных амфифилов: от классических неионных ПАВ — оксиэтилированных высших спиртов, к амфифильным фенолам и полифенолам и далее оксиэтилированным амфифильным каликсаренам. Установлен переход «количество—качество» в процессе постепенной модификации структуры амфифилов, обуславливающий возникновение откликов, критических с точки зрения биологических проявлений: самопроизвольного снижения pH раствора до трех единиц и изменения размера (на порядки) и морфологии агрегатов, в том числе перехода к жидкокристаллическим лиомезофазам. Установлено, что это приводит к изменению рК аминокис-

лот, обращению (катализ/ингибирование) влияния амфифилов на скорость реакции переноса фосфорильной группы, важнейшей биохимической реакции, сыгравшей ключевую роль в эволюции биосистем, и обуславливает явление субстратной специфичности в отношении модельных субстратов.

## Заключение

На примере синтетических амфифильных соединений — структурных аналогов липидов, составляющих основу биомембран, показано, что постепенные (эволюционные) изменения молекулярного строения амфифилов могут приводить к радикальным изменениям надмолекулярной структуры, свойств локального микроокружения и объемной фазы (микро- и макро-характеристик среды). Установлен переход «количество — качество» в процессе постепенной модификации структуры амфифилов, обуславливающий возникновение откликов, критических с точки зрения биологических проявлений: самопроизвольного снижения pH раствора до трех единиц и изменения размера (на порядки) и морфологии агрегатов, в том числе перехода к жидкокристаллическим лиомезофазам. Установлено, что это приводит к изменению рК аминокислот, обращению (катализ/ингибирование) влияния амфифилов на скорость реакции переноса фосфорильной группы, важнейшей биохимической реакции, сыгравшей ключевую роль в эволюции биосистем, и обуславливает явление субстратной специфичности в отношении модельных субстратов. Закономерности, характерные для эволюционного изменения функциональных свойств самоорганизующихся синтетических систем, подтверждают тезис, что **супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей**. И более того, **супрамолекулярные системы — основа жизни**.

## Литература

- Аблакова Ю. Р., Валеева Ф. Г., Ибрагимова А. Р., Захарова Л. Я., Коновалов А. И. (2011) Кинетика и катализ, 52, 56.
- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS.
- Дерябин Д. Г. (2005) Функциональная морфология клетки. М.: КДУ.
- Захарова Л. Я., Коновалов А. И. (2010) Закономерности изменения каталитического эффекта катионных ПАВ при варьировании природы головной группы. Научная сессия «ПАВ в технологических процессах», Москва, Тезисы докладов. С. 16–18.
- Захарова Л. Я., Коновалов А. И. (2011) Полифункциональные наносистемы на основе поверхностно-активных веществ и амфифильных макроциклов. I Всероссийский симпозиум по поверхностно-активным веществам, Казань, Тезисы докладов. С. 8.
- Захарова Л. Я., Паширова Т. Н., Кашапов Р. Р., Жильцова Е. П., Гайсин Н. К., Гнездилов О. И., Конов А. Б., Лукашенко С. С., Магдеев И. М. (2011) Кинетика и катализ, 52, 186.
- Зотин А. И., Зотин А. А. (1999) Направление, скорость и механизмы прогрессивной эволюции: термодинамические и экспериментальные основы. М.: Наука.
- Ишиханов Б. С., Капитонов И. М., Юдин Н. П. (2007) Частицы и атомные ядра. М.: Изд. ЛКИ.
- Кемпбел Дж. (1975) Современная общая химия. М.: Издательство «Мир».
- Коновалов А. И. (2008) Вестник РАН, 78, 991.
- Коновалов А. И. (2009) Супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей. Всероссийская конференция по органической химии, Москва, Тезисы докладов. С. 26.
- Коновалов А. И. (2010а) Супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей. М.: Научно-просветительская серия «Трибуна Академии наук». Вып. 26.
- Коновалов А. И. (2010б) Супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей. Семинар «Биомолекулы и супрамолекулярные системы в предбиологической эволюции», Казань.
- Коновалов А. И. (2010в) Супрамолекулярные системы — мост между неживой и живой материей. М.: Фонд «Знание» им. С. И. Вавилова.
- Крылов М. В., Либенсон М. Н. (2009) Вестник РАН, 78 (2), 132.
- Лен Ж.-М. (1998) Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. Новосибирск: Сиб. Предприятие РАН.
- Николис Г., Пригожин И. (2008) Познание сложного. Введение. М.: ЛКИ.
- Опарин А. И. (1957) Происхождение жизни. М.: Московский рабочий.
- Паширова Т. Н., Жильцова Е. П., Кашапов Р. Р., Лукашенко С. С., Захарова Л. Я., Коновалов А. И. (2010) Изв. АН. Сер. хим., 9, 1699.
- Проблемы зарождения и эволюции биосферы. (2008) Ред. Э. М. Галимов. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS.

- Стюд Дж. В., Этвуд Дж. Л. (2007) Супрамолекулярная химия. В 2 т. М.: ИКЦ «Академкнига».
- Стойков И. И., Гафиуллина Л. И., Ибрагимова Д. Ш., Антипин И. С., Коновалов А. И. (2004) Изв. АН. Сер. хим., 6, 1125.
- Фортон В. Е., Понель О. С. (2011) Энергетика в современном мире. — Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект».
- Эволюция: космическая, биологическая, социальная. (2009) Ред. Л. Е. Гринин, А. В. Марков, А. В. Коротаев. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS.
- Эволюция: проблемы и дискуссии. (2010) Ред. Л. Е. Гринин, А. В. Марков, А. В. Коротаев. М.: Издательство ЛКИ.
- Cragg P. J. (2010) Supramolecular Chemistry. From Biological Inspiration to Biomedical Applications. Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer.
- Fendler J. H. (1987) Chem. Rev., 87, 877.
- Hasenknopf B., Lehn J.-M., Kneisel B. O., Baum G., Fenske D. (1996) Angew. Chem., 35, 1838.
- Gafullina L. I., Vershinina I. S., Stoikov I. I., Antipin I. S., Konovalov A. I. (2006) Journal of Structural Chemistry, 46. S. 22–27.
- Konovalov A. I., Antipin I. S. (2008) Mendeleev Commun., 18, 229–237.
- Konovalov A. I., Antipin I. S. (2009) Supramolecular systems — the bridge between nonliving and living matter, in XVII International Conference on Chemical Thermodynamics, Kazan, Тезисы докладов, 1, P. 13.
- Lehn J.-M. (2002) Science, 295, 2400.
- Melnikova N. B., Kazakova E. Kh., Gulyaev I. V., Volkov A. A., Gusichina M. S., Zakharova L. Ya., Voronin M. A., Makarova N. A., Konovalov A. I. (2009) Supramolecular Chem., 21, 532.
- Ryzhkina I. S., Pashirova T. N., Habicher W. D., Kudryavtseva L. A., Konovalov A. I. (2003) Macromolecular Symposia: Reactive Polymers, Dresden, Germany.
- Schneider H.-J., Yatsimirsky A. (2000) Principles and Method in Supramolecular Chemistry. Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, Ltd.
- Steed J. W., Atwood J. L. (2009) Supramolecular Chemistry. Second Edition. Chichester, West Sussex, Chippingham Wiltshire: John Wiley & Sons, Ltd.
- Stoikov I. I., Agafonova M. N., Padnya P. L., Zaikov E. N., Antipin I. S. (2009) Mendeleev Commun., 19, 163.
- Stoikov I. I., Omran O. A., Solovieva S. E., Latypov S. K., Enikeev K. M., Gubaidullin A. T., Antipin I. S., Konovalov A. I. (2003) Tetrahedron, 59, 1469.
- Stoikov I. I., Yushkova E. A., Zharov I., Antipin I. S., Konovalov A. I. (2009) Tetrahedron, 65, 7109.
- Whitesides G. M., Simarek E. E., Mthias J. P. (1999) Acc. Chem. Res., 99, 37.
- Zakharova L. Ya. (2009b) Self-organization of amphiphilic compounds as a basis of the evolution of supramolecular systems. V-th International Symposium “Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”, Kazan, Тезисы докладов. P. 43.
- Zakharova L. Ya. (2009a) The regularities of the self-organization in aqueous systems based on surfactants, amphiphilic cyclophanes and polymers. XVII International Conference on Chemical Thermodynamics, Kazan, Тезисы докладов. V. I. P. 130.
- Zakharova L. Ya., Kudryashova Yu. R., Selivanova N. M., Voronin M. A., Ibragimova A. I., Solovieva S. E., Gubaidullin A. T., Litvinov A. I., Nizameev I. R., Kadirov M. K., Galyametdinov Yu. G., Antipin I. S., Konovalov A. I. (2010) J. Membrane Sci., 364, 90.
- Zakharova L. Ya., Mirgorodskaya A. B., Yackevich E. I., Yurina A. V., Syakaev V. V., Latypov Sh. K., Konovalov A. I. (2010) J. Chem. Eng. Data, 55, 5848.
- Zakharova L. Ya., Mirgorodskaya A. B., Zhiltsova E. P., Kudryavtseva L. A., Konovalov A. I. (2010) Reactions in Supramolecular Systems, in Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems, Wiley, 397–420.
- Zakharova L. Ya., Semenov V. E., Voronin M. A., Valeeva F. G., Giniyatullin R. Kh., Syakaev V. V., Latypov Sh. K., Reznik V. S., Konovalov A. I. (2010) Mendeleev Commun., 20, 116.
- Zakharova L. Ya., Syakaev V. V., Voronin M. A., Semenov V. E., Valeeva F. G., Ibragimova A. R., Bilalov A. V., Giniyatullin R. Kh., Latypov Sh. K., Reznik V. S., Konovalov A. I. (2010) J. Colloid Interface Sci., 342, 119.
- Zakharova L. Ya., Syakaev V. V., Voronin M. A., Valeeva F. G., Ibragimova A. R., Ablakova Yu. R., Kazakova E. Kh., Latypov Sh. K., Konovalov A. I. (2009) J. Phys. Chem. C., 113, 6182.



---

## КАТИОНЫ ОКОЛОКЛЕТОЧНОЙ СРЕДЫ — ОТ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЖИЗНИ К ПОЯВЛЕНИЮ ВНУТРЕННЕЙ СРЕДЫ ЖИВОТНЫХ

---

Ю. В. Наточин

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

Исследование концентрации катионов (Na, K, Ca, Mg) в сыворотке крови и тканях у широкого круга беспозвоночных и позвоночных животных позволяет прийти к заключению, что у всех изученных живых существ при исключительно больших отличиях концентрации катионов в околоклеточной жидкости удерживается постоянным K/Na отношение ( $\sim 0,03$ ). В клетках и тканях это отношение более чем на 1,5–2 порядка превышает это значение. После возникновения протоклеток формируются многоклеточные организмы, у них появляется система внеклеточных жидкостей и факторы ее регуляции для поддержания стабильными физико-химическими параметрами, в том числе K/Na отношение. Высказано предположение о возможном пути формирования в процессе эволюции системы регуляторных молекул.

### Введение

Применение методов молекулярной биологии позволило решить многие проблемы механизмов формирования органических компонентов живых существ, но в тени осталась минеральная основа среды возникновения первых форм жизни. Хорошо известно, что в клетках доминируют ионы K, в окружающей их внеклеточной жидкости — ионы Na; огромную роль играют в химии живого ионы Ca и Mg. Остался вне рассмотрения ряд вопросов, в том числе: почему природа выбрала в качестве внутриклеточного иона K, чем он предпочтительнее Na для живой клетки. Важно оценить, какую роль играет для живых систем концентрация катионов в сыворотке крови, гемолимфе и соотношение между ними, аналогичный вопрос касается двухвалентных катионов Ca и Mg. Особое внимание необходимо уделить обсуждению того, как могли возникнуть регуляторы функций протоклетки на заре эволюции. Ответ на эти вопросы имеет прямое отношение к проблеме происхождения жизни. Очевидно, что нет непосредственных свидетельств параметров состава среды, в которой возникли первые формы жизни на Земле, но изу-

чение этих вопросов существенно для выяснения характеристик среды развития живого, природы становления физиологических функций.

Состав первичной среды возникновения жизни имеет ключевое значение для проблемы происхождения жизни, потому что, по нашему мнению, это была одновременно и внутриклеточная среда (Наточин, 2006, 2009; Галимов, Рыженко, 2008; Наточин и др., 2008). Все последующие события в развитии протоклеток были связаны с их адаптацией к внешней среде в отличие от начального этапа, момента формирования первой клетки, когда у нее не было плазматической мембраны, ее надо было создать, нужна была система синтеза белков, их встраивания в липидный бислой. Лишь после возникновения полупроницаемой мембраны клетки появилась возможность с ее помощью отделить живое от внешней среды, использовать возможности протоклетки для приспособления к меняющимся условиям окружающего неорганического мира. Поэтому ответ на вопрос о составе первичной среды жизни и принципах последующего формирования околоклеточной среды имеет важнейшее значение. В ходе последующей эволюции живого и возникновения многоклеточных существ произошло разделение на внутри- и внеклеточную среду организма, формирование крови, лимфы, ликвора, систем циркуляции внеклеточных жидкостей.

Задачей настоящего исследования послужило изучение следующих вопросов:

- 1) что особенно значимо для становления живых систем — концентрация или соотношение между биологически наиболее значимыми одно- и двухвалентными катионами во внеклеточной жидкости и тканях животных;
- 2) каким образом могли появиться факторы регуляции первичных функций в эволюции животного и моделировать этот процесс.

### **1. Концентрация и соотношение одно- и двухвалентных катионов в жидкостях внутренней среды у водных, наземных животных и человека**

Возникновение жизни и многие этапы ее развития происходили в водной среде. Из этого следует, что физико-химические условия этой среды, концентрация в ней неорганических веществ должны были оказать влияние на эволюцию живых существ, отвечать требованиям, обеспечивающим возможность выживания организмов. Эта среда служила не только фоном для живых существ, но ее неорганические компоненты играли существенную роль в качестве активаторов или ингибиторов реакций синтеза и гидролиза органических соединений в их клетках. Очевидно, что физико-химические условия среды, в которой происходили химические реакции на начальных этапах становления жизни (осмоляльность, концентрация отдельных ионов, pH и др.), играли важную, а иногда и ключевую роль в развитии протоклеток, а тем самым и в эволюции организмов.

Современные одноклеточные и многоклеточные организмы обитают в средах, имеющих резко отличающиеся физико-химические характеристики. Это касается колебания температуры и солевого состава среды обитания живых существ. Он исключительно разнообразен — от пресных вод с крайне низкой концентрацией солей (оз. Байкал, Ладожское озеро, р. Нева) до океанических и гипергалинных водоемов. Очевидно, что возможность адаптации исходных форм к жизни в столь различных условиях появилась благодаря формированию адаптивных механизмов в ходе естественного отбора.

Это привело к созданию у многоклеточных организмов жидкостей внутренней среды, т. е. той жидкости, которая окружает каждую клетку организма. Непрерывно происходит воссоздание оптимальной по составу этой среды, поддержание постоянства ее физико-химических характеристик, ибо ее состав влияет на эффективность деятельности всех клеток и органов у животных и человека.

Тенденция эволюции многоклеточных животных состоит в создании защищенной системы жидкостей внутренней среды с стабилизированными физико-химическими параметрам (*Баркрофт, 1937*). Известно, что имеются очень широкие пределы отличий осмоляльности и концентрации ионов натрия не только во внешней водной среде — от пресных вод до гипергалинных водоемов, но и в околоклеточной жидкости у многоклеточных организмов (*Проссер, 1977*). Абсолютные значения осмоляльности, концентрации некоторых ионов в сыворотке крови, гемолимфе у разных видов могут отличаться в десятки раз. В то же время наши исследования показали, что у человека колебания этих параметров в норме составляют обычно доли процента, они возрастают только до нескольких процентов в экстремальных состояниях. У представителей пойкилотермных классов позвоночных размах изменений их физико-химических параметров больше, чем у гомойотермных.

Объектом изучения были представители различных типов животных. Концентрация ионов натрия и калия была измерена на пламенном фотометре Corning 410 (Великобритания) в воздушно-пропановом пламени с использованием стандартов фирмы Aldrich Chemical Company, Inc. (США); концентрация ионов Ca и Mg определялась на атомном абсорбционном спектрофотометре Hitachi, мод. 508. Концентрация катионов в тканях измерялась после их озоления в концентрированной  $\text{HNO}_3$  в сухо-воздушной бане при 90 °C до полного растворения органических веществ. Данные представлены как  $M \pm SD$ . Различия всех показателей у обследованных статистически оценивали по тесту ANOVA и t-критерию Стьюдента.

Исследование концентрации катионов в сыворотке крови позвоночных и гемолимфе беспозвоночных животных позволило ответить на вопрос об особенностях ионного состава жидкостей внутренней среды изученных существ. Среди исследованных позвоночных — рыбы, гомойоосмо-

Таблица 1

Концентрация ионов (ммоль/л) в сыворотке крови у рыб (*n* — количество обследованных животных)

Объект исследования	n	Na	K	Ca	Mg
Русский осетр <i>Acipenser güldenstädti Brandt</i> , р. Волга	11	132 ± 1,4	2,0 ± 0,10	2,4 ± 0,15	1,0 ± 0,10
Байкальский омуль <i>Coregonus autumnalis migratorius Georgi</i>	19	129 ± 0,32	3,5 ± 0,43	3,7 ± 0,4	2,25 ± 0,2
Каменная широколобка <i>Paracottus kneri Dyb.</i>	15	129 ± 2,1	5,1 ± 0,5	4,05 ± 0,35	2,25 ± 0,3
Нерка <i>Oncorhynchus nerka Walb.</i>	16	141 ± 3,0	2,45 ± 0,5	9,5 ± 1,0	2,0 ± 0,2
Катран <i>Squalus acanthias L.</i>	12	203 ± 2,1	4 ± 0,2	3,4 ± 0,4	3,55 ± 0,45
Шиповатый скат <i>Raji clavata L.</i>	19	224 ± 3,0	5,4 ± 0,5	4,15 ± 0,2	1,65 ± 0,45
Керчак <i>Myoxocephalus scorpius L.</i>	18	187 ± 2,0	4,2 ± 0,5	6,85 ± 0,75	1,4 ± 0,25

Таблица 2

Концентрация электролитов (ммоль/л) в гемолимфе у морских и пресноводных моллюсков

Объект исследования	n	Na	K	Ca	Mg
Мидия <i>Mytilus edulis</i>	13	482 ± 7,1	12,7 ± 0,5	10,75 ± 0,4	58 ± 1,4
Гребешок <i>Pecten islandicus</i>	20	468 ± 2,7	15,0 ± 0,27	13,0 ± 0,21	51,5 ± 0,45
Модиола <i>Modiolus modiolis</i>	8	463 ± 7,9	13,9 ± 0,8	11,8 ± 0,65	54 ± 1,1
Перловица <i>Unio tumidus</i>	8	12,4 ± 0,8	0,37 ± 0,05	1,32 ± 0,1	0,22 ± 0,04
Жемчужница <i>Margaritifera margaritifera L.</i>	14	14,7 ± 0,3	0,37 ± 0,02	1,86 ± 0,08	0,41 ± 0,02

Таблица 3

Концентрация ионов (ммоль/л) в сыворотке крови у позвоночных животных

Объект исследования	n	Na	K	Ca	Mg
Собака <i>Canis familiaris</i>	10	140 ± 2,3	4,2 ± 0,1	2,55 ± 0,045	0,52 ± 0,03
Крыса белая <i>Rattus norvegicus var. albin.</i>	13	142 ± 1,1	4,98 ± 0,13	2,3 ± 0,06	1,03 ± 0,55
Голубь <i>Columba livia</i>	9	147 ± 1,6	3,96 ± 0,89	2,63 ± 0,04	0,67 ± 0,035
Черепаша <i>Testudo horsfieldi</i>	11	135 ± 2,5	5,5 ± 0,37	2,75 ± 0,03	1,1 ± 0,12
Лягушка <i>Rana temporaria</i>	9	108 ± 1,1	2,6 ± 0,2	2,12 ± 0,08	1,2 ± 0,04

тические организмы, обитающие в пресных, солоноватых и океанических водах. Часть из них стеногалинные (способные жить в одной из этих сред), проходные (адаптированные на разных этапах жизни к пресной или морской воде). В воде рек и озер эти рыбы являются гиперосмотичными по отношению к среде обитания, в морской воде — гипоосмотичными к среде. Во всех случаях они сохраняют постоянство концентрации катионов в сыворотке крови по отношению к среде обитания. Выявлены значительные отличия концентрации отдельных ионов в сыворотке крови — наименьшие значения концентрации натрия найдены у байкальских рыб, наиболее высокая концентрация — у шиповатого ската (табл. 1), концентрация  $K^+$  отличалась в сыворотке крови у изученных рыб в несколько раз (табл. 1).

Изучение тех же показателей у моллюсков выявило еще большие отличия концентрации  $Na^+$

при сопоставлении гемолимфы пресноводных и морских двустворчатых моллюсков, они составили более 3000 % (!) (табл. 2). Сопоставление концентрации  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  у представителей различных классов позвоночных и беспозвоночных выявило огромные отличия абсолютных значений (табл. 1–3). Казалось бы, это могло противоречить данным о высокой степени константности значений концентрации тех же ионов в сыворотке крови у человека (табл. 4), в действительности отличия параметров у отдельных видов сочетаются с высокой стабильностью показателей у особей одного вида.

Рассмотрим в качестве стандарта данные, касающиеся человека, поскольку его часто рассматривают как одно из высших достижений эволюции живого и в его внеклеточной жидкости эти параметры контролируются очень строго. Формирование сознания, высших функций мозга требу-

Таблица 4

Концентрация ионов (ммоль/л) в сыворотке крови у здоровых людей и при некоторых формах патологии

Объект исследования	n	Na	K	Ca	Mg
Здоровый человек	22	141 ± 0,6	4,61 ± 0,08	2,68 ± 0,05	0,86 ± 0,03
<i>Патология:</i>					
Хронический гастрит	20	147 ± 2,0	4,90 ± 0,15	2,66 ± 0,05	0,97 ± 0,03
Ишемическая болезнь сердца	22	147 ± 0,8	4,81 ± 0,10	2,69 ± 0,03	1,07 ± 0,03
Хронический бронхит	19	144 ± 1,2	4,61 ± 0,15	2,54 ± 0,06	0,80 ± 0,02
<i>Дети:</i>					
8–30-е сутки жизни	60	140 ± 1,8	5,21 ± 0,14	—	—
6–12-й месяц жизни	68	140 ± 0,7	4,52 ± 0,07	—	—
11–17 лет	72	143 ± 0,3	4,40 ± 0,04	—	0,7 ± 0,01

ют исключительной стабильности физико-химических параметров крови, жидкостей внутренней среды. Проблема постоянства состава и объема этих жидкостей внутренней среды у человека была рассмотрена нами с использованием 3-х методов эволюционной физиологии — онтогенетического, экстремальных воздействий и клинического. Сравнение закономерностей развития функций в филогенезе и онтогенезе, их распада в патологии имеет ключевое значение для заключения о законах развития функций (Орбели, 1961). Нами были сопоставлены данные о концентрации катионов в сыворотке крови у здоровых мужчин, у детей первого месяца жизни, пациентов при ряде форм патологии, подростков, у космонавтов после экстремальных условий работы в космосе. Полученные результаты свидетельствуют о том, что концентрация катионов в сыворотке крови не только строго стабилизирована, но и при всех перечисленных условиях, включая некоторые формы патологии, не отличается от стандарта нормы (табл. 4). С первых дней после рождения, в течение всей жизни и даже при некоторых формах патологии (заболевания сердца, легких, желудка) эти показатели сохраняются без существенных отклонений (табл. 4). Отсутствие динамики этих показателей может указывать на их фундаментальное значение для реализации потенций живых систем.

Ионы Na вне клетки определяют осмоляльность внеклеточной жидкости, ионы K играют ту же роль внутри клетки, основная масса ионов Ca внутри клетки депонирована в ультраструктурах, высока степень их компартментализации. Важнейшее значение имеет  $Ca^{2+}$  как вторичный мессенджер, его концентрация в цитоплазме состав-

ляет  $\sim 10^{-7} - 10^{-8}$  М, что в 10 000 раз меньше, чем  $K^{+}$  и  $Na^{+}$ . В сыворотке крови концентрация  $Ca^{2+}$  также ниже общей его концентрации, поскольку он частично связан с альбумином органическими кислотами.  $Mg^{2+}$  служит активатором ряда реакций,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  образуют соединения в клетках и плазме крови, а, будучи связанными, они не могут создавать ионные градиенты.

## 2. Соотношение катионов в околоклеточной среде

Выше речь шла об абсолютных значениях концентрации катионов в жидкостях внутренней среды у разных групп животного мира. Иное представление о тех же параметрах складывается при расчете соотношения между концентрацией этих катионов в той же жидкости. Это крайне важно при рассмотрении физиологических процессов. Проанализируем соотношение двух катионов —  $K^{+}$ , доминирующего в цитоплазме клеток, и  $Na^{+}$ , преобладающего во внеклеточной жидкости и определяющего ее осмоляльность. Расчет  $K^{+}/Na^{+}$  отношения показал, что оно имеет одинаковое значение  $\sim 0,03$  в сыворотке крови человека и гемолимфе моллюсков из пресных озер и Баренцева, и Белого морей. Найдены близкие значения этого параметра у рыб и ракообразных, у млекопитающих и птиц, у человека (рис. 1). У ската концентрация  $Na^{+}$  в сыворотке крови была на 59 % выше, чем у человека, а  $K^{+}/Na^{+}$  соотношение у них идентично. Отличия концентрации Na в гемолимфе клиновидной перловицы, обитающей в пресных водах, и у мидии из Баренцева моря составило бо-

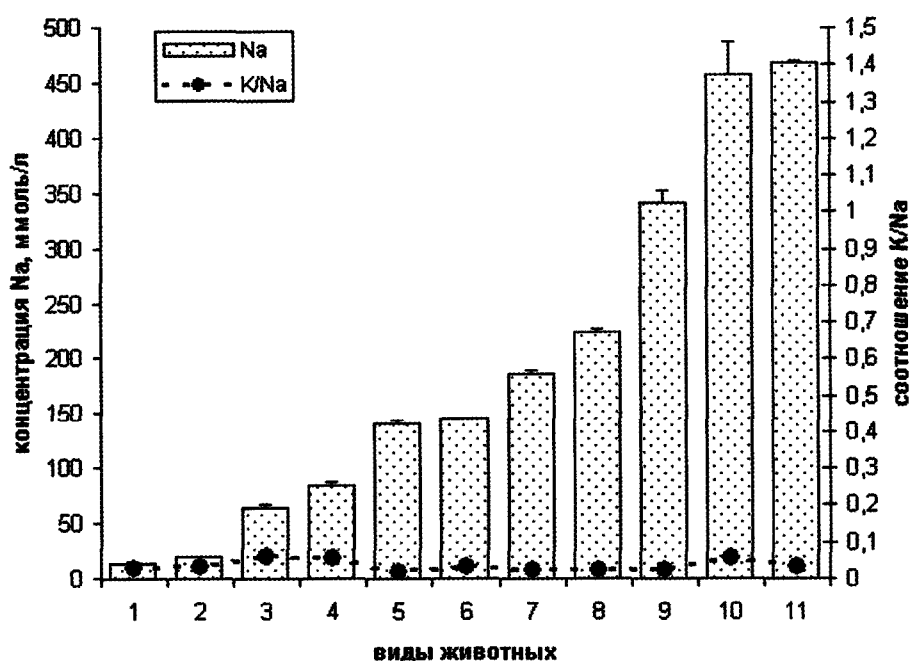


Рис. 1. Концентрация  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  отношение в гемолимфе и сыворотке крови животных. Цифрами обозначены:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Жемчужница <i>Margaritifera margaritifera</i> L. | 7. Европейский керчак <i>Myoxocephalus scorpius</i> L. |
| 2. Беззубка <i>Anodonta cygnea</i> L.               | 8. Шиповатый скат <i>Raja clavata</i> L.               |
| 3. Виноградная улитка <i>Helix pomatia</i>          | 9. Асцидия <i>Goniocarpa rustica</i> L.                |
| 4. Сазан <i>Cyprinus carpio</i>                     | 10. Мидия <i>Mytilus edulis</i> L.                     |
| 5. Нерка <i>Oncorhynchus nerka</i> Walb.            | 11. Гребешки <i>Pecten islandicus</i> .                |
| 6. Человек  |  |

Таблица 5						
Содержание катионов (в ммоль/кг влажного веса) в органах и тканях крыс						
Объект исследования	n	Na	K	Ca	Mg	K/Na
Почка, кора	18	62,1 ± 1,6	81,9 ± 1,4	3,0 ± 0,4	9,8 ± 0,3	1,31
Печень	7	33,0 ± 1,2	95,1 ± 2,6	0,69 ± 0,05	6,6 ± 0,6	3,17
Прямая мышца живота	5	32,8 ± 2,8	115,5 ± 2,3	1,75 ± 0,11	11,2 ± 0,6	3,52

лее 3000 % (!), но и в этом случае  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  отношение у них в гемолимфе было ~ 0,03.

Отношение  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  резко отличается в клетках и тканях по сравнению с внеклеточной жидкостью, в почке, печени, мышце оно превышает 1 (табл. 5). Сопоставление тканевой и внутриклеточной концентрации  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  было выполнено нами на мочевом пузыре лягушки (Natochin et al., 1965). Отношение моляльной концентрации внутриклеточного  $\text{K}^+$  к внутриклеточному  $\text{Na}^+$  составило  $208/33 = 6,3$ . Исследование такого же соотношения в ткани мочевого пузыря лягушки показало, что оно близко к 1 ( $\text{K}^+ 763 \pm 25$  мкмоль/г сух. в-ва,  $\text{Na}^+ 781 \pm 30$  мкмоль/г сух. в-ва,  $\text{K}^+/\text{Na}^+ = 0,99$ ). Выбор для сопоставления тканей, а не измерение

внутриклеточной концентрации ионов был вызван тем, что и в самой клетке отдельные органеллы резко отличаются по концентрации этих катионов, но тканевое содержание отражает основную тенденцию и не требует проведения опытов *in vitro*, которые могут вносить погрешность в изменение функционального состояния клеток.

Из материала таблиц следует, что во внеклеточных жидкостях и в среде обитания (моря, солоноватые воды, пресная вода рек и озер), несмотря на огромные отличия абсолютных значений концентрации изучаемых катионов, удивительно стабильно  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  отношение (рис. 1). Полученные результаты позволяют дать четкий и непротиворечивый ответ на поставленные вопросы. Найдены

огромные, в десятки раз, отличия абсолютных значений концентрации отдельных ионов в сыворотке крови, гемолимфе, но они контрастируют с монотонностью отношения  $K^+/Na^+$ , удивительной способностью живых существ к поддержанию во внеклеточной жидкости этого соотношения. В то же время у каждой особи данного вида концентрация катиона удерживается на стабильном уровне. Наши данные позволили установить, что ключевую роль играет сохранение соотношения между катионами  $K^+$  и  $Na^+$ , что в предельно наглядной форме демонстрирует рис. 1. Абсолютное значение концентрации  $Na^+$  в жидкостях внутренней среды многоклеточных организмов меняется в десятки раз, а соотношение концентраций катионов  $K^+/Na^+$  остается одним и тем же, стабильным. Это не распространяется на соотношение катионов двухвалентных катионов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) (табл. 1–4).

Тем самым ключевое значение во внеклеточной жидкости имеет не абсолютное значение концентрации, а отношение  $K^+/Na^+$ . В клетках живых организмов это соотношение больше 1, в качестве регулятора концентрации (не соотношения!) выступает осмоляльность, она определяет водный баланс, волюморегуляцию клеток. Осмоляльность околоклеточной среды в большинстве случаев определяется концентрацией ионов натрия, в цитоплазме это находит отражение в более высокой концентрации  $K^+$ .

Особенностью представленных данных является то, что:

- 1) речь идет о  $K^+/Na^+$  отношении во внеклеточной жидкости, а не между клеткой и внеклеточной жидкостью,
- 2) во всем многообразии исследованных форм жизни поддерживается одно и то же соотношение этих катионов независимо от генетически заданных значений их концентраций, абсолютная концентрация  $K^+$  и  $Na^+$  обуславливает осмоляльность жидкости в клетке ( $K^+$ ) и внеклеточной жидкости ( $Na^+$ ),
- 3)  $K^+/Na^+$  градиент между цитоплазмой и околоклеточной жидкостью определяет мембранный потенциал.

Он касается  $K^+$  и  $Na^+$ , но не  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Выше были сопоставлены данные у человека в постнатальном онтогенезе, в условиях патологии при экстремальных состояниях и сделан вывод, что

по канонам эволюционной физиологии отсутствие динамики этих показателей указывает на их фундаментальное значение для развития живых систем.

### 3. Внутриклеточная среда и возникновение плазматической мембраны

Для появления первого живого существа кроме необходимых для этого молекул органических веществ, элементов генетического кода абсолютное значение имели адекватные физико-химические условия среды. Для синтеза белка важнейшее значение приобрело возникновение плазматической мембраны, появление которой позволило отделить протоклетку от окружающей среды. Известно, что синтез белка требует среды с преобладанием  $K^+$  и  $Mg^{2+}$  (Monro, Marcker, 1967; Traut, Monro, 1964; Maden, Monro, 1968; Спирин, Гаврилова, 1971). Доводы литературы, что жизнь возникла в натриевом море (Гинецинский, 1964; Проссер, 1977), а оно по соотношению катионов напоминало современный океан, легко отвергаются. В морской воде доминируют ионы  $Na^+$ ,  $Cl^-$ , а среда для синтеза белка требует преобладания  $K^+$  и  $Mg^{2+}$ . Без белка не построить первую мембрану, без мембраны не изолировать клетку от среды, не создать собственных ионных градиентов.

Решение этого парадокса привело к обоснованию гипотезы о физико-химических особенностях среды возникновения протоклеток на Земле, превалирования  $K^+$  в первичных водоемах (Наточин, 2005; 2006; Галимов, Рыженко, 2008), эволюции и клетки, и ее окружения (Наточин и др., 2008). Вопрос о происхождении физиологических функций у протоклеток, особенностях внешней среды у живых существ требует новых подходов. Если сравнительная оценка геномов возможна молекулярно-биологическими методами, то для характеристики функции необходимо создание в физиологии направления, когда можно было бы представить реальный образ функции у существовавших, но исчезнувших существ. Очевидные трудности стоят перед исследователями разработки проблем эволюционной физиологии, выяснения путей становления физиологических функций у доклеточных и первых клеточных форм жизни.

Представление Дарвина об эволюции совпадает с положением физиологии об организме как целостной системе. «Природа ... может влиять на всякий внутренний орган, на каждый оттенок конституциональной особенности, на целый жизненный механизм. Человек отбирает только ради своей пользы, Природа — только ради пользы охраняемого существа» (*Дарвин, 1991, с. 81*). Физиологические исследования направлены на выяснение механизмов приспособления организмов к среде, обеспечения адаптации, повышение уровня развития. Труд Дарвина касается происхождения видов путем естественного отбора, но отбору предшествовал период появления первых существ, которые несли черты живого и были субстратом реализации естественного отбора. Возникновение живых существ шло в тесной связи с условиями внешней среды. Благоприятные, приемлемые для жизни условия внешней среды имели ключевое значение независимо от того, были ли первые элементы жизни внеземного происхождения (речь идет о метеоритном заносе) или первично возникли на Земле и развивались на ней. Отбор касается особей как целого в их взаимосвязи со средой, особь служит высшим уровнем организации существ, анализируемых физиологией как наукой. Дарвин писал: «Окончательный результат заключается в том, что каждое существо обнаруживает тенденцию делаться более и более улучшенным по отношению к окружающим его условиям. Это улучшение неизбежно ведет к градуальному повышению организации большей части живых существ во всем мире» (*Дарвин, 1991, с. 110*). Развитие эволюционной физиологии стало ответом, реализацией этой мысли Дарвина.

Вопрос о происхождении физиологических функций у первичных форм ранее не обсуждался среди проблем эволюционной физиологии, но решение вопроса о происхождении жизни на Земле, появлении протоклеток получает новый импульс при использовании физиологических методов. Развитие эволюционной физиологии как науки приводит к необходимости изучения физиологической эволюции, исследование зарождения физиологических процессов, исследование первых шагов жизненных явлений, формирования функций у самовоспроизводящихся организмов, которые способны к реализации минимума физиологических функций. Это физиологические функции первичной клетки,

начало пути, возникновение, становление функций клетки, следующим ее этапом стало возникновение многоклеточных организмов, появление органов, систем, лежащих в основе дыхания, питания, деления.

Возникновение первичных форм жизни, появление и усложнение живых существ должно предшествовать происхождению видов. Не затрагивая проблемы, касающейся степени сложности первых форм жизни, назовем эту стадию протоклеткой, в такой формуле она была предшественницей прокариот и эукариот. Можно принять, что затем на одном из этапов эволюции живого формируется клетка, обладающая ядром. По одним данным, это произошло около 2,7 млрд лет тому назад (*Brooks et al., 1999; Brake et al., 2002*), по другим, эукариоты появились 950–1259 млн лет назад (*Douzery et al., 2004*). Новейшие данные значительно увеличивают время возникновения живых существ на Земле: бактерий — 3,8–4,0 млрд лет назад, одноклеточных эукариот — не менее 2,7 млрд лет, грибов — примерно 2,4 млрд лет (*Розанов, 2003*).

Появление протоклетки требовало оградить ее от окружающей среды уже на этом, начальном, первом этапе. Для этого должна была быть у этой клетки плазматическая мембрана со способностью селективного отношения к отдельным ионам. Дискуссионным остается вопрос о том, каким был ионный состав околоклеточной среды. Так как предполагается, что в этот начальный период времени возникновения жизни оболочка (мембрана) клетки была свободно проницаема для ионов, то можно принять равенство концентрации ионов вне и внутри протоклетки. По мере эволюции клетки формируется мембрана с селективной проницаемостью для ионов. Наши данные позволяют понять этапы становления ионного состава клетки, дают основание для суждений о том, когда эта мембрана возникла и что явилось стимулом для ее появления.

Рассмотрим особенности физико-химических параметров цитоплазмы протоклеток. Полученные данные позволяют предположить, что биохимические процессы, лежащие в основе цитогенеза, происходили в калиевой среде, в условиях, оптимальных для становления жизни в ее современных формах (*Наточин, 2009*). Возникновение протоклеток, по нашему предположению, возможно лишь в калиевой внешней среде, ибо это необходимо

для выполнения всего объема первичных функций и достаточно иметь оболочку у такой протоклетки, оболочку, выполняющую функцию сохранения внутри протоклетки макромолекул, но свободно проницаемую для ионов. Стимулом для формирования плазматической мембраны в ее современном понимании мог быть императив, связанный с изменениями состава первичной среды обитания протоклеток, вначале по концентрации одновалентных ионов, когда на смену водоемам с доминированием ионов калия приходили моря, в которых была выше концентрация  $\text{Na}^+$ , осмоляльность морской воды. Переход в такую водную среду требовал формирования мембраны и натриевого насоса в ней для регуляции состава внутриклеточно-го содержимого.

Жизнь не могла возникнуть в пресной воде или в натриевом водоеме, океане, необходима была среда с доминированием ионов калия и магния. Это связано с тем, что такой ионный состав цитозоля обязателен для систем синтеза белка — для реакции транспептидации на рибосоме обязательно присутствие  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и ряда других, но среди них нет ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$  не только не могут заменить ионов  $\text{K}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ , но являются их антагонистами, блокируя работу белоксинтезирующей системы» (Спирин, Гаврилова, 1971, с. 152). Эти данные представляются исключительно значимыми для нашей гипотезы о возникновении жизни в калиевой среде, а не в Мировом океане. Ясно, что без белоксинтезирующей системы не может быть и синтеза самой  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -АТФазы, которая у более высоко организованных форм обеспечивает удаление  $\text{Na}^+$  из цитоплазмы и поступление в нее ионов калия, тем самым адаптацию к жизни в море. Вряд ли будет преувеличением полагать, что на первых этапах жизни были весьма простые системы, а не рибосомы, где реализовался синтез белков, хотя можно думать, что ключевые параметры синтеза скорей всего были похожи.

Предлагаемая гипотеза основана на том, что протоклетки могли возникнуть в небольших водных бассейнах, где доминировали ионы  $\text{K}^+$  (Наточин, 2005; Hansma, 2010; Mulikidjanian, 2012) В этих условиях, пригодных для первичных форм жизни, сформировались наиболее важные функции клеток, содержимое было отграничено от окружающей среды оболочкой. На этом этапе эволюции

живого оболочка была барьером для крупных молекул, а не для ионов, и не для воды. В существовании барьера для ионов не было необходимости, поскольку содержимое клетки и внешней среды в таких условиях было изоионично, осмотического барьера не требовалось, ибо околклеточная среда и цитозоль были изоосмотичны.

Изменение солевого состава водоемов в связи с вулканической деятельностью, выпадением осадков, стоком рек и иными планетарными событиями могло приводить к изменению концентрации ионов натрия в тех водоемах, где первоначально возникли живые существа и доминировали ионы калия, требовалась реорганизация протоклеток для их адаптации к новым условиям. При такой последовательности событий выжить могли те особи, которые обретали способность сохранять в исходном виде ионный состав внутриклеточной среды, в частности поддерживать высокую концентрацию  $\text{K}^+$  в цитозоле вне зависимости от изменений ионного состава окружающей внешней среды. Это требовало появления новых свойств в плазматической мембране — формирования ионных каналов, ионных насосов. В частности, был необходим функционирующий за счет энергии АТФ натриевый насос, обеспечивающий поступление в клетку  $\text{K}^+$  и удаление из нее  $\text{Na}^+$ . На этом этапе эволюции клетки могли приспособиться к жизни в морской воде с формированием ионов натрия. Развитие жизни на Земле после появления эукариот давало значительные преимущества для развития живых существ. Следующим этапом эволюции, вероятно, могло быть возникновение колониальных форм, состоящих из однотипных клеток, а затем и многоклеточных организмов, средой обитания которых могла быть морская вода. Выше отмечалось, что сместилось на более ранний период не только время появления прокариот (Розанов, 2009), но и многоклеточных эукариот, аннелидоморфы обнаружены в раннем рифее (Гниловская, 1998).

У животных длительный период эволюции, вероятно, происходил в морской среде, наличие ионов натрия во внешней среде при доминировании калия внутри клетки послужило исходным условием электрогенеза, возникновения полярной, асимметричной клетки, что дало стимул для дифференцировки тканей, возникновения эпителия. Электрогенез этих клеток послужил безусловной физиологической предпосылкой появления нервной



клетки, возбудимой клетки, становления нервной системы, а потому были обеспечены исключительные преимущества у таких существ в координации функций, реакции животных на сиюминутные изменения во внешней среде. Наличие нервных клеток, нейросекреции, аутоаидов было основой формирования эндокринных регуляторов. Натрий как стимул образования полярной клетки, где в плазматической мембране одной стороны клетки могли быть сосредоточены натриевые каналы, а в другой — натриевые насосы, обеспечил основу развития таких функций как всасывание, пищеварение, выделение, дыхание. Формирование системы жидкостей внутренней среды с доминированием в них ионов натрия стало предпосылкой становления системы гомеостаза, физико-химического постоянства жидкостей внутренней среды — обязательного условия для развития высших функций нервной системы. Сказанное выше позволяет предположить, что выбор натрия как противоиона для калия дал толчок, стимул биологического прогресса в мире животных. Исследование наиболее жестко контролируемых физико-химических параметров крови, жидкостей внутренней среды у человека показало, что к ним относятся осмоляльность, концентрация ионов натрия, ионов кальция, рН.

Важный этап в эволюции многоклеточных животных состоял в создании внеклеточной жидкости, это давало клеткам возможность более эффективного обмена веществ, обмена информацией с помощью физиологически активных веществ, доставки органических веществ, создания оптимальных условий для жизни клеток. В эволюционной морфологии к значительным событиям в эволюции многоклеточных животных относят появление вторичной полости тела. Это, безусловно, принципиальный пункт в эволюции животных, его функциональные следствия состояли в развитии системы жидкостей внутренней среды. Возникновение многоклеточных сопровождалось не только объединением, связью ранее разрозненных клеток друг с другом, но и созданием внеклеточной жидкости, которая стала средой, окружающей каждую клетку. Ее функциональная роль все более возрастала по мере усложнения организмов. В межклеточную жидкость поступали продукты метаболизма клеток, из нее клетки извлекали необходимые им вещества, соседние клетки могли на-

правлять сигнальные молекулы, создавая условия для паракринной регуляции. Поддержание постоянства объема и состава жидкостей внутренней среды, гомеостаз обеспечил условия для прогресса многоклеточных животных. По мере усложнения организмов и необходимости осуществления более эффективной регуляции появились органы внутренней секреции, началась секреция гормонов, которые поступали в жидкости внутренней среды, в кровь и достигали каждой клетки при участии жидкостей внутренней среды. Возникает и совершенствуется система регуляции состава жидкостей внутренней среды, формируются органы, обеспечивающие ее циркуляцию, создается система стабилизации ее состава. Сопоставление молекулярной организации сигнальных систем, включающих аденилатциклазу, гуанилатциклазу, выявило существенное сходство у дрожжей, инфузорий, многоклеточных животных.

#### 4. Происхождение факторов регуляции

Развитие живых организмов, эффективность их приспособления к среде во многом зависят от степени совершенства систем регуляции физиологических функций, в том числе направленных на поддержание постоянных значений параметров жидкостей внутренней среды. Становление живых существ, формирование основных проявлений жизни шло одновременно с возникновением и эволюцией систем регуляции. Это касается и протоклеток, и многоклеточных организмов. У протоклеток скорость реакции на внешние воздействия находилась под влиянием химических и физических факторов окружающей внешней среды, но внутри клетки также могли вырабатываться органические регуляторы функций. Одна из загадок первичной эволюции живого в том, как появились эти первые регуляторы. Нами высказано предположение и разработана функционирующая модель механизма возникновения первых пептидных регуляторов. В основе гипотезы лежит предположение о спонтанном гидролизе ранее спонтанно образовавшихся полипептидов. Часть из них обладала исходно регуляторной активностью.

Для построения модели возникновения и действия первичных регуляторных молекул эволю-

ционирующие объекты представлены нами как динамические структуры, реализующие стратегию саморазвития и реагирующие на изменение внешней среды (Менишуткин, Наточин, 2011). Под протоцеллю подразумевается форма жизни, обладающая способностью к самовоспроизведению, имеющая элементы генетического аппарата, систему синтеза органических компонентов, обладающая мембраной. Протоцеллю как первая живая система должна была иметь способность к саморегуляции для ответа на внешние стимулы, чтобы обеспечить выживание особи в меняющейся внешней среде, это свойство в модели представлено в виде критерия успешности функционирования. Появление химических регуляторов дискретных элементов, квантов регуляции имело ключевое значение в развитии способности приспособления к внешней среде, построении организма. *A priori* можно принять, что в эволюции функций протоцеллю вначале возникли физиологически активные вещества, а затем сложная система регуляции, включающая у высокоорганизованных организмов нервные элементы, гормоны, инкретины, аутоактоиды.

На начальных этапах эволюции жизни в водной среде в содержимом протоцеллю появляются молекулы органических веществ, они служат материалом для синтеза макромолекул первых живых клеток. Синтез цепочек аминокислот был использован для построения белков протоцеллю, а фрагменты спонтанного гидролиза этих макромолекул могли служить источником регуляторных молекул. На одном из начальных этапов эволюции живого возникают такие последовательности нуклеотидов, которые создают матрицу для воспроизводимого, повторяющегося синтеза полипептидных цепей. Несложно представить, что такие полипептиды могут становиться частью макромолекул более крупных белков, используемых для построения тела протоцеллю. Часть полипептидных цепей может подвергаться спонтанному гидролизу. Представим полипептид из 16 аминокислот, из него в результате спонтанного гидролиза могут образоваться несколько фрагментов, например, цепочки из 6 и 10 аминокислот. Все эти полипептиды оказались физиологически инертными, не имеющими регуляторного значения. От декапептида вновь отщепляется 2 аминокислоты и возникает октапептид чрезвычайно физиологически активный. Описанная ситуация строго соответст-

вует экспериментальным данным и ниже будет приведена формула с аминокислотами, входящими в ее состав. Стадии гидролиза с отщеплением пептида, состоящего из 8 аминокислот, и образованием ангиотензина II:

$$1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 8 \cdot 9 \cdot 10 \cdot 11 \cdot 12 \cdot 13 \cdot 14 \cdot 15 \cdot 16$$

Asp • Arg • Val • Tyr • Ile • His • Pro • Phe • His • Leu • Tyr • Ile • His • Pro • Phe • His • Leu

Asp • Arg • Val • Tyr • Ile • His • Pro • Phe • His • Leu + Tyr • Ile • His • Pro • Phe • His • Leu

Asp • Arg • Val • Tyr • Ile • His • Pro • Phe + His • Leu + Tyr • Ile • His • Pro • Phe • His • Leu

**Asp • Arg • Val • Tyr • Ile • His • Pro • Phe**

Математическое моделирование показало жизнеспособность модели, эффективность функций модельного объекта возрастала в присутствии октапептида, все остальные элементы гидролиза полипептида играли побочную роль (Наточин, Менишуткин, 2011). Вначале, на первых этапах становления протоцеллю образование октапептида было следствием спонтанного процесса, как синтеза, так и гидролиза полипептида. Так как этот признак был полезен, то в процессе естественного отбора закрепился по дарвиновскому принципу тот участок генома, который был причастен к образованию октапептида, необходимого для стимуляции функций.

Особенность предлагаемой схемы появления регуляторного пептида в эволюции системы регуляции состоит в том, что спонтанно образуются физиологически активные молекулы на основе гидролиза исходных цепей полипептидов. Это стохастический процесс, зависящий от физико-химических условий среды, но нерегулируемый другими системами. Это квантовый процесс, образование дискретных молекул регуляторов. В нем отсутствует непрерывность, он статистически предопределен, его развитие зависит от начальных условий среды, а не внешних причин, действующих направленно в качестве стимула образования октапептида, он вначале может происходить случайно.

Построение модели включает в качестве первого этапа образование из длинной полипептидной молекулы (16 аминокислот), из которой в результате спонтанного гидролиза образуются активные молекулы с разным числом аминокислот. Последующее функционирование модели показало, что

одна молекула из образовавшихся при гидролизе полипептида стабилизирует функцию протоклетки во времени, иными словами, играет роль эффективного регулятора. При построении модели использован математический аппарат теории автоматов (*Трахтенброд, Бардзинь, 1970; Мениуткин, Наточин, 2008; Мениуткин, 2010*). Управляемая система (S) представлена в виде конечного автомата, имеющего 5 состояний физиологически значимой величины, которые можно оценивать как «очень высокое», «высокое», «среднее», «низкое» и «очень низкое». Окружающая среда может оказывать разное влияние, а цель управляющей системы заключается в том, чтобы удерживать значение исследуемой величины в некотором среднем значении при любых, заранее непредсказуемых изменениях внешней среды (*Мениуткин, Наточин, 2011*).

Регулятор может снижать скорость процесса, не влияя на него или приводить к его росту. Критерием успешности функционирования регулятора служило среднее отклонение состояния от оптимального значения. Для поиска оптимума применялся генетический алгоритм (*Гладков и др., 2006*), причем использовались случайные изменения вида функции R. На каждом шаге эволюционного развития производится модельное тестирование всех протоклеток для выяснения их способности противостоять случайным изменениям внешней среды. В следующем цикле происходит ранжирование протоклеток по степени их приспособленности к измененным условиям. В дальнейшем наиболее адаптированные клетки получают способность к расширенному воспроизводству, а наименее приспособленные отмирают.

Серия компьютерных экспериментов, проведенных с описанной моделью, показала ее высокие адаптационные свойства. Модель достаточно быстро приобретала свойства противостояния изменениям внешней среды в принятых пределах. По мере усложнения модели, в основном за счет увеличения числа состояний как самого объекта, так и регулятора, достижение в процессе «эволюционного» развития независимости от внешней среды становится все более трудным и требует большего времени. Особенно это относится к случаю, при котором система состоит не из одного, а многих элементов S-типа. Модель позволяет дать качественный ответ на вопрос о принципах

альной возможности возникновения регуляторов функций протоклетки. Естественно, что регулятор должен влиять на рецептор, формируется система сопряжения, как это происходит в настоящее время в естественных живых клетках. Следует подчеркнуть, что молекула регулятора сохраняется в эволюции и обеспечивает оптимизацию деятельности особи под воздействием внешних условий. В модели рассматривается эволюция не морфологических признаков, а происхождение регуляторной молекулы, эволюция регуляторной системы как единого целого, передача генетической информации осуществляется не отдельными генами, а целым «блоком» генов, определяющим фрагмент полипептидной цепи — квант системы регуляции. Идея квантовой эволюции созвучна представлению о блочной организации наследственной информации. Иными словами, предполагается, что геном может испытывать не только точечные мутации, но и перенесения более крупных частей генома, ответственных за функционирование целой подсистемы организма.

У многоклеточных формируется нервная система, затем возникает эндокринная система, появляются инкретины. С появлением многоклеточных формируются новые типы систем регуляции. Наличие ионных градиентов легло в основу возникновения биоэлектрических явлений, возникновения нервных элементов и сочетанного участия в регуляции физиологических функций электрических и химических сигналов. По мере развития многоклеточных формируются эндокринные железы, секретирующие гормоны. Другой группой веществ, участвующих в регуляции функций, являются локально образующиеся биологически активные липиды и полипептиды липидной и полипептидной природы (аутокоиды), а также инкретины, которые, согласно полученным в нашей лаборатории данным, гармонизируют процесс поступления веществ во внутреннюю среду и их выделение почкой (*Марина и др., 2011*). Это обеспечивает более высокий уровень стабилизации объема и состава жидкостей внутренней среды и способствует эффективному осуществлению физиологических функций, связанных с реализацией программы развития. Таким образом, на ранних этапах эволюции протоклеток регуляторами функций выступают неорганические вещества, олигопептиды, аутокоиды.

## Заключение

Возникновение живых систем, их приспособление к меняющимся условиям среды шло, вероятно, параллельными путями:

- 1) формировался молекулярный субстрат реализации физиологической функции,
- 2) возникала система регуляции данной функции, которая должна была обеспечить приспособление физиологических функций к изменениям во внешней среде, координацию функций соседних клеток.

Важнейшее назначение систем регуляции заключалось в обеспечении функциональной и структурной целостности протоклетки как единого организма для достижения эффективности функций и жизнеспособности.

При исследовании концентрации катионов в жидкостях внутренней среды (сыворотка крови, гемолимфа), клетках и тканях у представителей десятков видов членистоногих, моллюсков и позвоночных найдены огромные различия абсолютных значений концентрации катионов в жидкостях внутренней среды. Концентрация  $\text{Na}^+$  отличается в гемолимфе от  $12,4 \pm 0,8$  до  $468 \pm 2,7$  ммоль/л,  $\text{K}^+$  — от  $0,37 \pm 0,02$  до  $13,0 \pm 0,21$  ммоль/л,  $\text{Mg}^{2+}$  — от  $0,41 \pm 0,02$  ммоль/л до  $54 \pm 1,1$  ммоль/л,  $\text{Ca}^{2+}$  — от  $1,86 \pm 0,08$  ммоль/л до  $13,0 \pm 0,21$  ммоль/л. В то же время обнаружена исключительная стабильность  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  отношения в жидкостях внутренней среды —  $0,034 \pm 0,001$ . Для клеток это отношение у микроорганизмов (Шахматова и др., 2010), беспозвоночных и позвоночных выше 1.

Несомненно, параллельно шла химическая эволюция Земли (Салон, 1982; Войткевич, 1983; Холленд, 1989) и живых систем (Nealson, Conrad, 1999; Rivera, Lake, 2004; Галимов, 2010), эволюция структуры и их физиологических систем (Северцов, 1939; Шмальгаузен, 1940; Natchin, 2009). В процессе выполнения проекта была обоснована гипотеза, что жизнь появилась в калиевых бассейнах, но не могла возникнуть в водной среде, напоминающей современную морскую воду по соотношению одновалентных ионов (доминирование Na), поскольку синтез пептидов требует превалирования концентрации ионов K, а не Na. Чтобы создать первую мембрану, отделяющую клетку от внешней среды, необходимы были белки ионных каналов и ион-

ных насосов, требовалась иная внешняя среда. Это нашло подтверждение в эксперименте и математическом моделировании. Показано, что в околоклеточной жидкости при огромном разнообразии концентрации ионов натрия исключительно стабильным удерживается  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  отношение — около 0,03. В отношении ионов кальция и магния не найдено зависимости и анализируется их функциональное назначение.

Обсуждается вопрос о происхождении и молекулярных механизмах систем физиологической регуляции баланса ионов. Разработана имитационная модель возникновения системы регуляции физиологических функций протоклетки на начальных этапах эволюции живых систем. Она основана на предположении о появлении сигнальной функции у спонтанно образующихся продуктов частичного гидролиза полипептидов протоклетки. Модель построена с использованием математического аппарата конечных автоматов и продемонстрировала позитивную роль регуляторных пептидов в «жизнеспособности» протоклетки при меняющихся условиях внешней среды.

## Литература

- Баркрофт Д. (1937) Основные черты архитектуры физиологических функций. М.; Л.: Биомедгиз. 319 с.
- Галимов Э. М. (2010) Условия зарождения жизни на Земле. Биосфера, 1(1): 39–47.
- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS. 256 с.
- Галимов Э. М., Рыженко Б. Н. (2008) Разрешение K/Na биогеохимического парадокса. ДАН. 421 (№ 3): 375–377.
- Гинецинский А. Г. (1964) Физиологические механизмы водно-солевого равновесия. М.; Л.: Наука. 427 с.
- Гладков Л. А., Курейчик В. В., Курейчик В. М. (2006) Генетические алгоритмы. М.: Физматлит. 20 с.
- Гниловская М. Б. (1998) Древнейшие аннелидоморфы из верхнего рифея Тиммана. ДАН. 359 (№ 3): 369–372.
- Дарвин Ч. (1991) Происхождение видов путем естественного отбора. СПб.: Наука. 539 с.
- Марина А. С., Кутина А. В., Наточин Ю. В. (2011) Стимуляция эксенатидом выведения осмотически свободной воды почкой крыс при гипергидратации. ДАН, 37 (4): 568–570.
- Менишуткин В. В. (2010) Искусство моделирования (экология, физиология, эволюция). СПб; Петрозаводск. 416 с.

- Мениуткин В. В., Наточин Ю. В. (2008) Имитационное моделирование процесса эволюции: от органических макромолекул к протоклетке и клетке животных. Журн. эвол. биохим. и физиол. 44 (№ 4): 435–442.
- Мениуткин В. В., Наточин Ю. В. (2011) Квантовые процессы в эволюции регуляции живых систем (математическое моделирование). Журн. эвол. биохим. физиол. 47 (№ 3): 260–266.
- Наточин Ю. В. (2009) Возникновение мембран // Проблемы происхождения жизни. М.: ПИН РАН. С. 215–228.
- Наточин Ю. В. (2005) Роль ионов натрия как стимула в эволюции клеток и многоклеточных животных. Палеонтол. журн. № 4: 19–24.
- Наточин Ю. В. (2006) Физико-химические доминанты физиологической эволюции: от протоклетки к человеку. Рос. физиолог. журн. им. И. М. Сеченова. 92(№ 1): 57–72.
- Наточин Ю. В., Рыженко Б. Н., Галимов Э. М. (2008) Роль солевого состава (K/Na) водной среды в биологической эволюции // Проблемы зарождения эволюции биосферы / Под ред. Э. М. Галимова. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS. С. 403–408.
- Орбели Л. А. (1961) Основные задачи и методы эволюционной физиологии // Л. А. Орбели. Избранные труды. Л.: Изд. АН СССР. Т. 1. С. 59–68.
- Проссер Л. (1977) Сравнительная физиология животных. Т. 1. М.: Мир. 608 с.
- Розанов А. Ю. (2003) Ископаемые бактерии, седиментогенез и ранние стадии эволюции биосферы // Палеонтол. журн. № 6. С. 41–49.
- Розанов А. Ю. (2009) Псевдоморфозы по микробам в метеоритах // Проблемы происхождения жизни. М.: ПИН РАН. С. 158–165.
- Салоп Л. И. (1982) Геологическое развитие Земли в докембрии. Л.: Недра. 343 с.
- Северцов А. Н. (1939) Морфологические закономерности эволюции. Собр. соч. Т. 5. М., Л.: Изд-во АН СССР. 610 с.
- Спирин А. С., Гаврилова Л. П. (1971) Рибосома. М.: Наука. 256 с.
- Трахтенброд В. А., Бардзинь Я. М. (1970) Конечные автоматы (поведение и синтез). Наука. 400 с.
- Холленд Х. (1989) Химическая эволюция океанов и атмосферы. М., Мир. 552 с.
- Шахматова Е. И., Орлова О. Г., Рыбальченко О. В., Наточин Ю. В. (2010)  $K^+/Na^+$  в колониях молочнокислых бактерий *Lactobacillus fermentum* 94С. Журн. эвол. биохим. и физиол. Т. 46. № 2. С. 162–163.
- Шмальгаузен И. И. (1940) Пути и закономерности эволюционного процесса. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 231 с.
- Brake S. S., Hasiotis S. T., Danally H. K., Connors K. A. (2002) Eukariotis stromatolite builders in acid mine drainage: implications for Precambrian iron formation and oxygenation of the atmosphere? // Geology. V. 30. № 7. P. 599–602.
- Brooks J. J., Logan G. A., Buick R., Summons R. E. (1999) Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes // Science. V. 285. P. 1033–1036.
- Douzery E. J., Snell E. A., Bapteste E., Delsuc F., Philippe H. (2004) The timing of eukaryotic evolution: Does a relaxed molecular clock reconcile proteins and fossils? Proc. Nat. Acad. Sci. USA. V. 101. P. 15386–15391.
- Hansma H. G. (2010) Possible origin of life between mica sheets. J. Theor. Biol. 266: 175–188.
- Komosinski M., Adamatzky A. (2006) Artificial Life Models in Software. NY. Springer. 289 p.
- Maden B. E. H., Monro R. E. (1968) Ribosome-catalyzed peptidyl transfer // Eur. J. Biochem. № 6. P. 309–316.
- Monro R. E., Marcker K. A. (1967) Ribosome — catalyzed reaction of puromycin with a formylmethionine-containing oligonucleotide // J. Mol. Biol. V. 25. P. 347–350.
- Mulkidjanian A. Y., Bychkov A. Yu., Dibrova D. V., Galperin M. Y., Koonin E. V. (2012) Origin of first cells at terrestrial, anoxic geothermal fields. PNAS. doi/10.1073/pnas.1117774109
- Natochin Yu. V. (2009) The Evolution of evolutionary physiology. Neuroscience & Behav. Physiol. V. 39. № 7. P. 709–716.
- Natochin Yu. V., Janacek K., Rybova R. (1965) The swelling of frog bladder cells produced by oxytocin. J. Endocrin. 33: 171–177.
- Nealson K. H., Conrad P. G. (1999) Life: past, present and future. Philos. R. Trans. Soc. Lond. B. Sci. 354(1392): 1923–1939.
- Rivera M. C., Lake J. A. (2004) The ring of life provides evidence for a genome fusion origin of eukaryotes. Nature. 431 (7005): 134–137.
- Traut R. R., Monro R. E. (1964) The puromycin reaction and its relation to protein synthesis. J. Mol. Biol. № 10: 63–72.

---

## ДОПОЛНИТЕЛЬНОСТЬ ДЕТЕРМИНИЗМА И МНОЖЕСТВЕННОСТИ — НЕОБХОДИМОЕ УСЛОВИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ БИОСФЕРЫ

---

В. И. Баранов, Л. А. Грибов, И. В. Михайлов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.  
l\_gribov@mail.ru

Обсуждаются особенности формирования мира биомолекул как стадии общего эволюционного процесса, приведшего к возникновению биосферы. Современная теория молекулярных процессов позволяет естественным образом объяснить некоторые ключевые наблюдаемые особенности формирования биосферы на первых этапах появления молекулярного мира. Уже при усложнении молекулярных объектов начинают проявляться важнейшие свойства, которые в дальнейшем становятся доминирующими в гораздо более сложных образованиях: вирусы, клетки, бактерии и т. д. Показано, что (1) явления рождения и уничтожения (жизнь и смерть) находятся во взаимодополняющих (по Бору) отношениях и принципиальны для самого факта существования биосистемы; (2) детерминизм (генетический код) и разнообразие форм жизни также находятся во взаимодополняющем соотношении; (3) первая стадия эволюции сопровождается ростом энтропии и описывается вторым законом термодинамики; (4) самоорганизация и потребление негэнтропии — вторая стадия эволюции и (5) общее требование сохранения высокой энтропии системы выполняется при наличии наряду с преимущественным путем эволюции множества менее вероятных.

### Введение

Феномен жизни давно привлекает внимание ученых разных направлений; достаточно сослаться на классическую работу Э. Шредингера (*Schrödinger, 1944*). Отправляясь только от фундаментальных положений физики, нельзя, конечно, объяснить все разнообразие того, что обычно связывается с понятием «жизнь» (особенно ее высших форм). Однако этапы эволюции, приведшие в конечном счете к возникновению жизни, явно шли от простого к сложному и с неизбежностью включали стадию появления принципиально необходимых для жизни свойств уже на уровне микромира.

Современная наука выделяет в общей стреле эволюции следующие стадии: электромагнитное поле → элементарные частицы → атомы → простейшие молекулы → многоатомные молекулы →

→ биомолекулы → конденсированное вещество и т. д. Для этого имеются веские основания.

Есть некоторые прямые экспериментальные подтверждения (реликтовое излучение) того, что все началось с так называемого Большого взрыва и появления электромагнитного поля. Экспериментальный факт, сопровождающийся сейчас хорошо развитой теорией, показывает, что при большой плотности энергии в электромагнитном излучении возникает процесс рождения и уничтожения элементарных частиц.

Следующий этап развития материи — образование ядер и появление электронно-ядерной плазмы — также обосновывается современной физической теорией. При охлаждении плазмы образуются атомы.

Неизбежность образования более сложных структур — молекул, в тех случаях, когда имеются плотные сгустки атомов, также доказана современной теоретической физикой. Показано (*Жислин, 1960; Жислин, 1971; Антонец, Жислин, Шерешевский, 1973*), что находящиеся близко друг к другу совокупности ядер и электронов при

наличии только кулоновского взаимодействия могут образовывать стационарные системы, которые ■ получили название молекул.

Обратим внимание на очень интересное, но далеко не всегда отмечаемое обстоятельство. До этого момента установлена, если так можно сказать, непрерывная логическая теоретическая связь, которая и приводит к заключению о том, что появление молекулярного мира есть закономерная эволюционная стадия развития материи. Астрофизические наблюдения минувшего века позволили обнаружить в открытом космосе большое число свободных молекул разного строения, в том числе и аминокислот. Всего на сегодняшний день известно больше 300 соединений размером до 40 атомов.

Следовательно, теоретические построения четко коррелируют с разнообразными экспериментами.

Но вот дальше в общефизической теории сейчас существует пробел, незаполненный никакими логическими построениями. Речь идет о том, что физика может предсказать сам факт существования сложных молекул, но она не позволяет указать, какие конкретно структуры молекул могут образоваться из устойчивой, согласно Жислину (*Жислин, 1960; Жислин, 1971; Антонец, Жислин, Шерешевский, 1973*), совокупности электронов и ядер.

Между тем, по теоретическим оценкам, число различных структур для совокупности 30–40 атомов огромно — до  $10^8$  и более. Так для совокупности атомов  $C_{11}H_{12}N_2O_2$  уже получается более  $10^{10}$  структур, не противоречащих фундаментальным аксиомам бутлеровской теории строения органических соединений — правилам валентности. Простая совокупность атомов с брутто-формулой  $C_6H_6$  уже может существовать в виде более сотни (верхняя оценка 217) структур: бензол, призмат, бициклопропенил, бензвален и др. Именно это разнообразие и не может пока предсказать теоретическая физика, несмотря на всю мощь современной квантовой теории. Здесь приходится прибегать к другим областям науки, в частности к опыту химии, и использовать такие общие закономерности как правила валентности и др.

Вполне вероятно, что-то еще очень важное пока ускользнуло от взора современной физиче-

ской науки. Одних уже известных первых принципов не хватает.

Ясно, что на уровне существования только атомов и простейших молекул феномен жизни возникнуть не мог. Необходимо появление гораздо более крупных образований. При этом прежде всего требуется объяснить некоторые важнейшие для понимания эволюции живой природы закономерности. Сформулируем те из них, которые желательнее обосновать в первую очередь.

1. Появление характерных особенностей того, что мы называем жизнью, только в крупных молекулах. Или, другими словами, необходимость не просто увеличения числа молекулярных объектов, но их существенного усложнения для того, чтобы получить новое качество.
2. Процесс усложнения объектов не должен требовать радикальных, скачкообразно возрастающих затрат внешней энергии.
3. Определяющие сам факт жизни реакции (химические реакции репликации) происходят при невысоких энергетических возбуждениях.
4. Сложные внутримолекулярные процессы, например фотосинтез, связаны с разделением приемника внешней энергии и реакционного центра.
5. В биомолекулах, в частности при образовании такой важной (базовой) молекулы как ДНК, важнейшую роль играют водородные связи. Можно говорить, что наличие большого числа водородных связей является одним из необходимых компонент биомолекулярной системы.
6. Возможность накопления энергии и скачкообразного ее выделения и, следовательно, скачка мощности.

В данной статье мы обсудим только некоторые из этих проблем.

## 1. Появление детерминизма в молекулярном мире

Отметим один принципиальный момент, на который обычно не обращают внимание. Выше было указано, что сборка молекул из атомов воз-

Таблица 1

Изменение числа изомеров состава  $C_{10}H_{16}O$  при наложении структурных ограничений

Вид ограничения	Число изомеров	Отсеяно
Нет	452 458	0
Требование выполнения правила Бредта	437 360	15 098
Удаление структур с заведомо маловероятными фрагментами	417 896	19 464
Запрет ациклических структур	387 062	30 834
Отбор структур, содержащих шестичленные циклы	13 931	373 131
Запрет группы $-C\equiv C-$	13 316	615
Запрет группы $>C=C=C<$	12 834	482
Обязательный фрагмент $-CH_2-OH$	1125	11 709
Наличие 2-х групп $-CH_3$	431	694
Обязательный фрагмент $-CH_2-CH_3$	114	317
Наличие сопряжения $(C=C-C=C)$	75	39
Обязательный фрагмент $>C=C-CH_2-OH$	44	31
Запрет фрагмента $>C=C-CH_3$	20	24
Обязательный фрагмент $(C)_2C=C(C)_2$	4	16

можно тогда, когда подходящая совокупность атомов группируется в достаточно малом пространстве. Это соответствует плотной электронно-ядерной плазме. Переход в молекулярное состояние начинается только тогда, когда температура плазмы уменьшается. Следовательно, не только не вводится внешняя энергия в систему, но наоборот — энергия удаляется из области пространства, где происходит «молекулообразование».

Уже при рассмотрении этапа генерации молекулярных структур с учетом их многообразия при одном и том же атомном составе возникает вопрос: является ли появление любой из структур результатом случайности или уже на ранней стадии проявляются закономерности, приводящие к детерминированности развития всего процесса?

В самом деле, ясно, что при равновероятных путях генерации молекулярных образований из сгустков плазмы время образования «полезных для жизни» молекулярных структур будет столь

велико, что от первичного взрыва до человека пройдет целая вечность, на порядки величин превосходящая имеющиеся оценки этого периода. Отсюда следует, что должен существовать какой-то отбор.

Наличие такого отбора явно просматривается, если обратиться к результатам генерации изомерных форм по заданной брутто-формуле и наложенным ограничениям. Соответствующая теория и компьютерная техника давно разработаны и широко используются в экспертных системах (Эляшберг, 1999). Один из результатов показан в табл. 1. Хорошо видно, что если процесс генерации структур идет так, что новые изомерные формы образуются не просто из атомов, а уже из достаточно крупных и структурированных объектов, то разнообразие получаемых форм резко уменьшается. Другими словами, процесс «молекулообразования» должен быть существенно более быстрый (более высокая вероятность), чем при генерации структур просто из атомов, и должен иметь ярко выраженный детерминированный характер (уменьшение варибельности — числа возможных структур). Современные методы позволяют даже смоделировать эту особенность. Ниже мы рассмотрим, как это отражается на поведении энтропии, а здесь только укажем, что степень разнообразия растет не так быстро, как это было бы при равновероятном образовании изомерных молекулярных форм из сгустка плазмы. Это, в свою очередь, уменьшает интенсивность потока негэнтропии и приближает закономерность изменения энтропии к отвечающей линейным процессам.

Другой иллюстрацией наличия такого отбора является неравновероятность структурных превращений молекул. Она обусловлена различием величин необходимых деформаций при переходе в другие структурные формы, поскольку вероятность реакционного перехода пропорциональна величине  $\exp(-b^2)$ , где  $b^2$  — квадрат модуля взаимного смещения нормальных координат  $Q_1$  и  $Q_2$  комбинирующих изомерных состояний, т. е. минимумов потенциальных ям этих состояний (Грибов, Баранов, Дементьев, 2006). В результате можно ранжировать возможные пути превращений одной изомерной формы молекулы в другую. Пример показан на рис. 1 (Грибов, Дементьев, Михайлов, 2008).



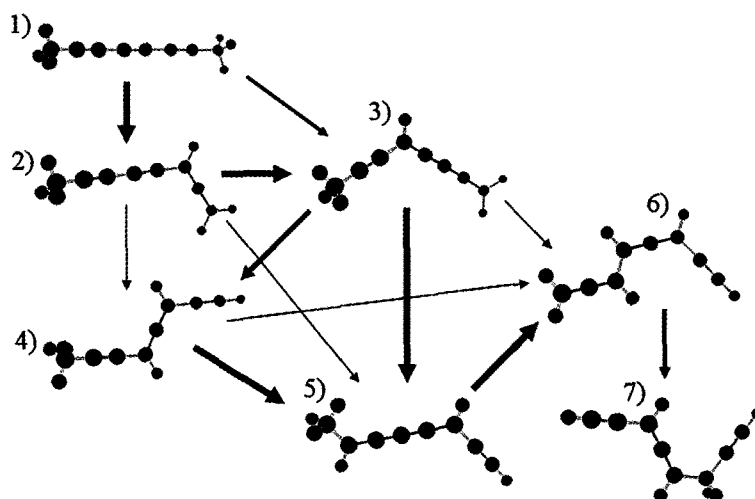


Рис. 1. Пути взаимопревращения изомерных структур 1–7 с общей брутто-формулой  $C_8H_6$ . Степень жирности стрелок характеризует величину вероятности перехода

Как известно, все процессы в молекулах сводятся всего к трем типам:

- внутримолекулярные, при которых только поглощается или излучается энергия в виде электромагнитных волн (потока квантов);
- процессы структурной изомеризации;
- реакции синтеза (присоединения) и разложения.

Нам важны сейчас реакции присоединения.

Молекулярные структуры, постепенно усложняясь, и привели к появлению качественно нового мира — мира живых существ. Поэтому принципиально важно попытаться выяснить, какие важнейшие свойства уже сравнительно простых молекул при дальнейшем усложнении структур могли привести к появлению первых признаков жизненных процессов. Этому и посвящена настоящая статья.

Все последующие выводы основаны на теории молекулярных процессов, детальное изложение которой дано в монографии (Грибов, Баранов, 2006). Эта теория базируется на небольшом числе фундаментальных положений. Перечислим некоторые.

1. Локализованная в ограниченном пространстве совокупность атомов может находиться в стационарных состояниях, отвечающих структурным изомерным формам (долгоживущие состояния или слабо связанные комплексы). Эти состояния характеризуются точками в пространстве, представленном в нормальных координатах.

2. При обычных оптических процессах переходы между такими точками не происходят (например, не происходят изомер-изомерные превращения).

3. Химическому превращению, т. е. такому процессу, когда одна форма молекулы переходит в другую или слабо связанный комплекс превращается в устойчивую структуру (реакция присоединения), сопоставляется переход от одной точки к другой в пространстве состояний. Вероятность такого перехода (который связывается с мигрирующим волновым пакетом) максимальна при резонансе уровней энергии комбинирующих подструктур и определяется соответствующим матричным элементом их взаимодействия.

## 2. Следствия теории химических превращений — роль больших молекул при биохимических процессах

На основании положений общей теории химических реакций можно сделать ряд выводов о появлении свойств, проявляющихся только в крупных молекулах.

Во-первых, реакционное превращение молекулярной системы и увеличение многообразия молекулярного мира (усложнение) в результате таких процессов возникает всегда как следствие резонансных взаимодействий состояний подсистем.

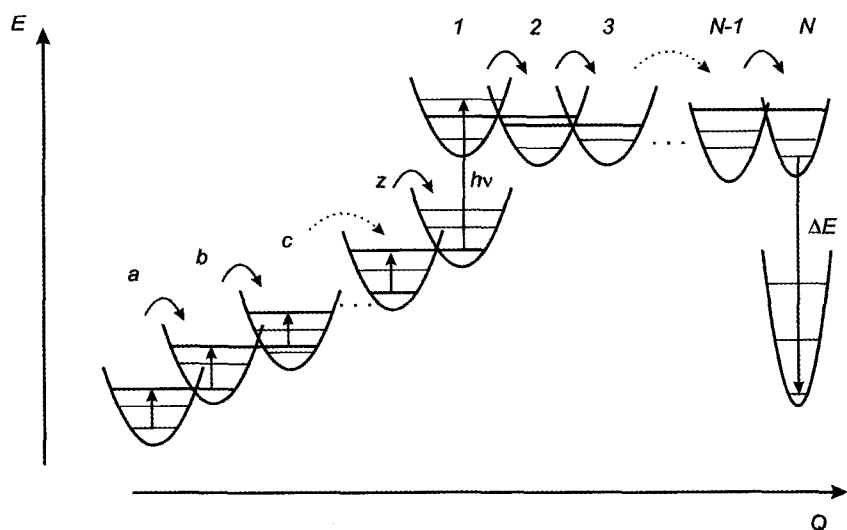


Рис. 2. Накопление и выделение энергии в результате цепочки структурных превращений молекулярной системы. Яма с номером  $N$  отвечает реакции разложения. Резонирующие уровни показаны более жирными линиями

Наиболее вероятна такая ситуация для крупных систем с большой плотностью уровней энергии. Процесс идет по многим каналам, среди которых есть «выделенные» с наибольшей степенью миграции заселенности уровней. Само молекулярное превращение является безызлучательным процессом и не требует затрат энергии. Оно может проходить через низковозбужденные состояния (например, при оптическом возбуждении в ИК и видимом диапазонах света). Подчеркнем, моделирование показывает, что переходы осуществляются через низкие по энергии состояния путем туннелирования, а не «перевала через барьер», как часто считается. Здесь главным фактором, определяющим скорость (вероятность) реакции, является «ширина» барьера, а не его высота. Энергия активации не есть энергия высоты барьера — она существенно меньше.

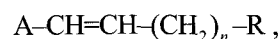
Во-вторых, при многоуровневом резонансе, что весьма типично именно для сложных молекулярных систем, в которых высока плотность уровней энергии, вероятность реакции увеличивается.

Характерным для молекулярного мира является то, что существенный результат получается, сплошь и рядом, при слабых энергетических воздействиях. Более того, можно сказать, что многие природные процессы идут с выигрышем энергии. Например, энергии поглощаемых глазом световых квантов явно не достаточно, чтобы вызвать передачу соответствующих сигналов в нервной системе, приводящих к возникновению в мозгу соответствующих образов. Понятно, что закон

сохранения энергии нарушаться не может. Противоречие легко снимается, если учесть возможность накопления энергии в молекулярной системе за счет, например, цепочки изомерных превращений с получением в конце процесса структурной формы с более высокой энергией («энергетически возбужденной») даже в основном состоянии по сравнению с исходной (рис. 2, структурные формы  $a, b, \dots, z, 1$ ). Тогда относительно малое воздействие (как своеобразный «спусковой крючок») инициирует процесс последующих преобразований с выделением на конечной стадии большой энергии не за счет поглощенной энергии слабого воздействия ( $h\nu$ ), а за счет внутренней энергии, предварительно запасенной в молекулярной системе (рис. 2, структурные формы  $1, 2, \dots, N$ ;  $\Delta E > h\nu$ ).

Внутренняя энергия молекул накапливается за счет химических процессов, приводящих к образованию нужной молекулярной структуры ( $a, b, \dots, z, 1$ ). Накопление внутренней энергии происходит постепенно, поэтому поток энергии при таких процессах мал (малая мощность). Высвобождение энергии быстрое, кратковременное. Поэтому достигается большой энергетический эффект.

В качестве наглядной модели, поясняющей сказанное выше, выберем систему



где  $A$  — светоакцепторная группа,  $R$  — реакционный центр, например, карбоксильная группа  $R=COOH$ . Эта система за счет последовательной

миграции двойной связи, т. е. цепочки реакций, может перейти в изомерную форму с двойной связью, расположенной рядом с реакционным центром ( $A-(CH_2)_n-CH=CH-R$ ). Последовательная цепочка реакций всегда идет в направлении наиболее глубокой ямы (рис. 2, превращения  $1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots \rightarrow N$ ). В результате осуществляется процесс передачи полученного сигнала (поглощенного кванта света) по цепи к реакционному центру. Наиболее глубокая потенциальная яма, отвечающая конечному состоянию системы, получится для бимолекулярной реакции разложения. Крайне важно, что процесс такой миграции не зависит от длины цепи — все заселение переносится в состояния конечной ямы — в реакционный центр. В результате реакции разложения реакционного центра (например, для  $R=COOH$  реакция декарбоксилирования с образованием молекулы  $CO_2$ ) выделяется запас внутренней энергии.

Поскольку, как правило, рассматриваемые процессы происходят в жидкой среде, и, следовательно, есть «резервуар», содержащий различные молекулы и осуществляющий их «подвод» в нужное место, то возможно восстановление исходной молекулярной структуры и запас внутренней энергии ( $N \rightarrow \dots \rightarrow 1$ ).

В случае, когда при реакции разложения общая энергия системы резко падает (очень глубокая яма), процесс структурных превращений всегда развивается в одном направлении (Грибов, Баранов, 2006). Обнаруживается явная детерминированность процесса передачи сигнала и энергии.

Таким образом, рассматриваемая модельная система способна принять сигнал в виде светового кванта  $h\nu$ , передать его в форме электронно-колебательного возмущения (вибронный механизм) на некоторое расстояние и преобразовать в химический сигнал с выделением малой молекулы и энергии  $\Delta E > h\nu$ .

Характерным примером природного явления, отвечающего такому модельному примеру, является фотосинтез. Хорошо известно, что при фотосинтезе поглощение световой энергии осуществляется в одном молекулярном фрагменте — фотоакцепторе, достаточно локализованном в объеме молекулы, а реакция идет в другом, удаленном на значительное расстояние по молекулярным мер-

кам, — реакционном центре. Важным для фотосинтеза является наличие воды и подходящих растворенных в ней веществ. Это обеспечивает создание резервуара «строительного материала» и его подвод. Как известно, в сухом растении фотосинтез не идет. При этом неизбежно возникает большое количество промежуточных продуктов, т. е. процесс должен происходить в сложной среде.

Для осуществления такой передачи сигнала возбуждения от группы-акцептора к реакционному центру во внутримолекулярном пространстве необходима цепочка изомерных превращений. Причем цепочка тем больше, чем дальше друг от друга расположены в молекуле акцептор внешнего воздействия и реакционный центр.

### 3. Возможна ли «силикатная жизнь»?

Близкое структурное сходство некоторых органических и кремнийорганических соединений (например, парафинов и силанов) и сходство электронного строения атомов углерода и кремния, что отражается и в сходстве их атомных орбиталей, давно отмечено исследователями. Эти моменты порождают мысль о возможности того, что можно назвать «силикатной жизнью».

В связи с новыми взглядами на механизм элементарного акта при химических реакциях появилась возможность рассмотреть некоторые факторы, влияющие на ход химических реакций, ранее ускользавшие от внимания при простом сопоставлении геометрических форм органических и кремнийорганических молекул. Конечно, хорошо было известно и то, что для взрыва смеси метана и кислорода требуется существенное локальное повышение температуры, а аналогичная реакция окисления  $SiH_4$  в смеси с  $O_2$  идет уже при гораздо более низких температурах. Тем не менее, идея «силикатной жизни» снова и снова обсуждается в литературе. Обсудим эту проблему.

Простейшая теория химических реакций (включая и реакции структурной изомеризации) основана на модели перевала через потенциальный барьер, разделяющий комбинирующие состояния (химические формы) молекулярных объектов. Путь реакции отвечает геодезической кри-

вой, соединяющей минимумы энергетических ям двух квантовых подструктур (структурных изомеров). Энергия возбуждения (активации) реакции определяется расстоянием по шкале энергии от минимума ямы исходной молекулярной структуры до седловой точки потенциального барьера. Видно, что в такой модели эффект массы вообще отсутствует. Простейший способ учета этого эффекта заключается в том, чтобы отсчитывать энергию активации не от минимума энергетической ямы, а от энергии нулевых колебаний. Заметим теперь, что замена в молекуле хотя бы одного атома на более тяжелый даже при полной неизменности электронного состояния приведет к тому, что частоты колебаний либо уменьшатся, либо останутся (некоторые) неизменными. В результате нулевой колебательный уровень всегда снижается при таком замещении и поэтому энергия активации реакции должна всегда увеличиваться по сравнению со случаем «легкой» модификации, а скорость реакции — уменьшаться.

В более сложной модели учитывается положение не только нулевого, но и других колебательных уровней, что приводит в теории температурных реакций к изменениям статистической суммы по состояниям. Для моделей, учитывающих и туннельные переходы, это может привести к исчезновению или появлению квантового резонанса состояний и, соответственно, также к изменению скорости реакции.

Во всех традиционных моделях принимаются во внимание лишь энергетические факторы.

Рассмотрим еще один важнейший фактор, который ранее не обсуждался.

Следствием изложенных выше основных положений общей теории химических превращений является то, что наряду с чисто энергетическими характеристиками надо учитывать еще и изменения форм колебаний при изменении масс атомов даже при сохранении изоэлектронности. Проще всего это можно показать на примере дейтерозамещения.

Результаты, иллюстрирующие изменения при изотопозамещении вероятностей безызлучательных переходов, показанных на рис. 3, представлены в табл. 2. Видно, что величины  $\alpha$  могут меняться очень сильно, иногда на порядки, причем изотопозамещение может давать «разнонаправленные» эффекты. Так, например, для структур-

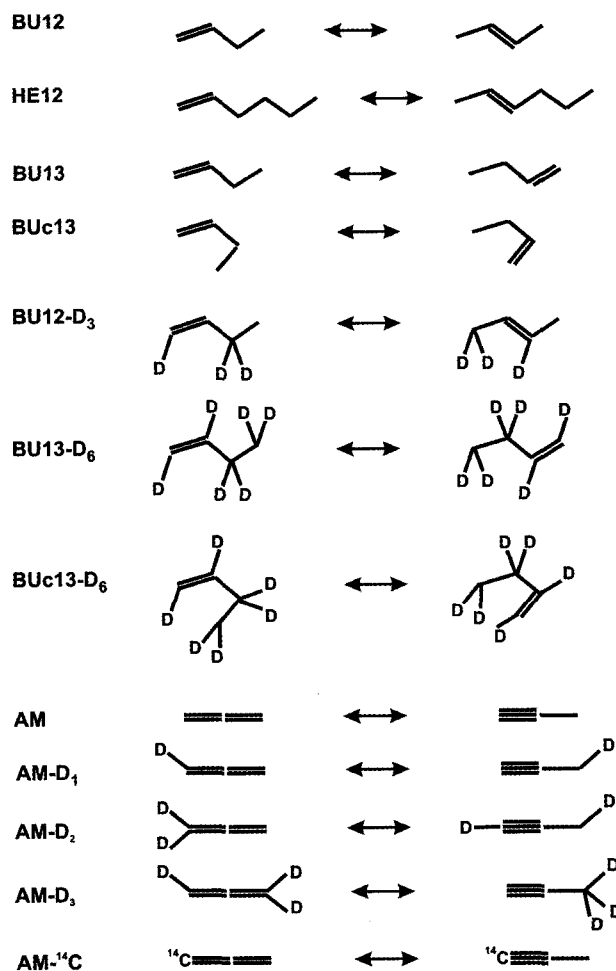


Рис. 3. Изомерные превращения ряда молекул: аллен ↔ метилацетилен (AM), бутен-1 ↔ бутен-2 (BU12), гексен-1 ↔ гексен-2 (HE12), бутен-1 ↔ бутен-3 для «линейной» (BU13) и «изогнутой» (BUc13) форм и их изотопозамещенных вариантов (BU12-D<sub>3</sub>, BU13-D<sub>6</sub>, BUc13-D<sub>6</sub>, AM-D<sub>1</sub>, AM-D<sub>2</sub>, AM-D<sub>3</sub>, AM-<sup>14</sup>C)

ного преобразования BU12 дейтерозамещение (BU12-D<sub>3</sub>) приводит к уменьшению величины  $\alpha$  на порядок, а для BU13 и BUc13 (BU13-D<sub>6</sub> и BUc13-D<sub>6</sub>) — к аналогичному по значению увеличению. Отметим также, что нет прямой зависимости величины эффекта от «степени» изотопозамещения, что хорошо видно, например, для преобразования AM, когда одно- и двукратное дейтерирование приводит к очень сильному и количественно одинаковому эффекту ( $\sim 10^3$ ), а при трехкратном дейтерировании эффект практически отсутствует. Как было показано ранее методами компьютерного эксперимента, при таких изменениях величин молекулярных параметров кинетика химического процесса структурного превращения может существенно меняться, приводя не только

Таблица 2

Влияние изотопозамещения на величины частот квантовых биений  $\alpha$ , определяющих вероятности изомерных превращений молекул

Изомерные переходы*		$\frac{\omega_A}{\omega_B}$
A	B	
BU12	BU12-D <sub>3</sub>	10
BU13	BU13-D <sub>6</sub>	10 <sup>-1</sup>
BUc13	BUc13-D <sub>6</sub>	10 <sup>-1</sup>
AM	AM-D <sub>1</sub>	10 <sup>-3</sup>
AM	AM-D <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup>
AM	AM-D <sub>3</sub>	1
AM	AM- <sup>14</sup> C	10 <sup>-1</sup>

\* Обозначения см. на рис. 3.

к количественным, но и к качественным изменениям — «инверсии» соотношения количеств получаемых продуктов в результате фотохимических превращений (Gribov, Baranov, Zavalii, 2005). Изотопные эффекты при реакциях с дейтерозамещением  $H \rightarrow D$ , конечно, значительно большие, чем при замещении  $^{12}C \rightarrow ^{14}C$ , но и в этом случае они достигают порядка величин по частоте квантовых биений резонирующих уровней, а соответственно, и вероятностей безызлучательных переходов. Получающиеся эффекты в некоторых случаях существенно превосходят те, которые возникают при учете только факторов, связанных с изменениями положений уровней энергии.

Даже при сохранении условий резонанса важнейшую роль играет вектор сдвига  $b$ . Причины отличий векторов сдвига  $b$  для разных изомерных превращений вполне ясны из выражения  $b = Q_0^{-1} \tilde{L}_p q$ , где  $q$  — вектор изменений геометрии в естественных координатах (изменения расстояний между атомами, валентных углов и т. д.), а  $Q_0, L_p$  — матрицы амплитуд нулевых колебаний и сопряженных импульсов исходного изомера. Это различие либо величин изменений геометрии  $q$ , либо форм колебаний, характеризуемых матрицей  $L_p$ , либо и тех и других одновременно. В случае изотопозамещения, при котором вектор  $q$  вообще не меняется, вторая причина изменения вектора  $b$  и, как следствие, вероятности перехода является единственной.

Таблица 3

Соотношения норм вектора  $b$  ( $\|b\|$ ), его структуры ( $N$  — количество элементов  $b_i$  заданной величины), интегралов наложения колебательных волновых функций  $S_{vv}$  и частот квантовых биений  $\alpha$  для разных изомерных превращений молекул

Изомерные переходы*		$\ b\ _A \leftrightarrow \ b\ _B$	$N_A \leftrightarrow N_B$		$\frac{(S_{vv})_A}{(S_{vv})_B}$	$\frac{\omega_A}{\omega_B}$
A	B		$1 \leq b_i < 5$	$b_i \geq 5$		
BU12	BU13	20 $\leftrightarrow$ 22	8 $\leftrightarrow$ 7	7 $\leftrightarrow$ 7	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>
BU12	HE12	20 $\leftrightarrow$ 20	8 $\leftrightarrow$ 15	7 $\leftrightarrow$ 5	10	10
BU12	BUc13	20 $\leftrightarrow$ 18	8 $\leftrightarrow$ 12	7 $\leftrightarrow$ 6	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
BU12	BU12-D <sub>3</sub>	20 $\leftrightarrow$ 23	8 $\leftrightarrow$ 8	7 $\leftrightarrow$ 6	10	10
BUc13	BUc13-D <sub>6</sub>	18 $\leftrightarrow$ 21	12 $\leftrightarrow$ 10	6 $\leftrightarrow$ 6	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-1</sup>

\* Обозначения см. на рис. 3.

Хорошо известно, что при изотопозамещении формы нормальных колебаний (особенно при замещении  $H \rightarrow D$ ) могут сильно меняться (Волькенштейн, Грибов, Ельяшевич, Степанов, 1972). Это и приводит к тому, что меняется вектор  $b$  и, следовательно, величины интеграла наложения колебательных функций  $S_{vv}$ , частоты квантовых биений  $\alpha$  и вероятности структурных преобразований (в частности, для приведенных в табл. 2 примеров).

Действительно (см. табл. 3), для структурного молекулярного превращения BU12 дейтерозамещение (BU12-D<sub>3</sub>) приводит к таким изменениям форм колебаний, что реализуется первый из отмеченных выше механизмов — изменяется длина вектора  $b$ , что и приводит к уменьшению  $\alpha$  на порядок. Для молекулярного превращения BUc13 при дейтерировании (BUc13-D<sub>6</sub>) характерно разнонаправленное действие одновременно обоих механизмов: хотя норма вектора  $b$  существенно увеличивается, что должно приводить к уменьшению интеграла перекрывания, изменение компонент вектора  $b$  из-за изменения форм колебаний столь значительно, что в итоге  $S_{vv}$  и  $\alpha$  увеличиваются на порядок. Это сложное влияние изменений форм нормальных колебаний на количественные характеристики, определяющие вероятность процесса структурного превращения молекул, и приводит к тому, что изменение характеристик процесса может иметь разный знак,

а кинетический изотопный эффект может быть «разнонаправленным». Заметим, что по тем же причинам изменение вероятности может быть и пренебрежимо малым даже при значительных изотопных изменениях в молекуле, как, например, это имеет место для изомерного перехода АМ при замещении трех атомов Н на D (см. табл. 2).

Разумеется, эффект, в целом, уменьшается при изотопозамещении с незначительными изменениями масс атомов из-за меньших изменений форм колебаний, например  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{C}$  по сравнению с  $\text{H} \rightarrow \text{D}$ , хотя и в этом случае он может быть значительным.

Проведенный анализ показывает, что в теории структурных превращений молекул при исследовании даже простейшего изотопного эффекта необходимо учитывать не только влияющий на него энергетический фактор, но и вероятностный, обусловленный изменениями вероятностей безызлучательных переходов из-за изменений форм нормальных колебаний. Второй фактор может приводить к весьма значительным по величине эффектам, поскольку вероятность переходов может изменяться на порядки величин, что, в свою очередь, может приводить к существенным, не только количественным, но и качественным, изменениям кинетики процесса структурного превращения.

Вернемся теперь к вопросу, поставленному в самом начале раздела. Сравним формы колебаний молекулы  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (рис. 4) и модельной структуры  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ , отличающейся от  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  только заменой масс атомов С на Si при полной неизменности геометрического и электронного строения первой (сохранены все колебательные координаты и силовые постоянные). Проведенные расчеты показали, что при простом замещении, таком как С на Si, уже радикально меняются формы нормальных колебаний, а значит и волновые функции.

*Ab initio* расчеты ИК-спектров молекул  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  демонстрируют различия и в распределении электронной плотности, что и находит свое отражение в значениях силовых постоянных и смещениях частот  $\text{X}-\text{H}$  и  $\text{H}-\text{X}-\text{H}$  колебаний.

Если теперь учесть все сказанное выше о вероятностях химических реакций и их зависимости от форм колебаний преобразующихся при реакциях структур, и тот факт, что базовый для всего феномена жизни процесс репликации является

многостадийным и в высокой степени самосогласованным, то вывод о том, что появление «силикатной жизни» является крайне маловероятным, становится неизбежным.

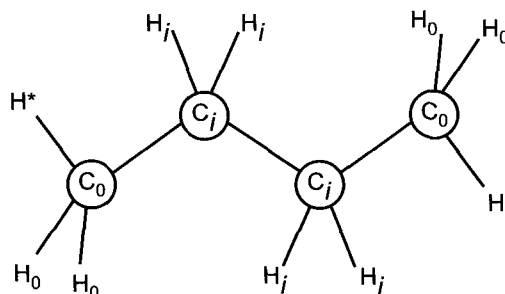


Рис. 4. Структурная формула молекулы  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  с обозначениями атомов

#### 4. Энтропия и стрела времени при эволюции биосферы. Детерминизм и множественность

Усложнение молекул приводит к росту разнообразия в системе и к появлению низкочастотных колебаний молекул. Это должно сопровождаться ростом энтропии. Лишь затем с нарастанием сложности молекулярных структур появляются эффекты, которые и принято называть самоорганизацией. Обычно такой процесс самоорганизации связывается с появлением отрицательных потоков энтропии (негэнтропия) 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 ее составляющих. Поэтому в дальнейшем будем пользоваться терминами «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

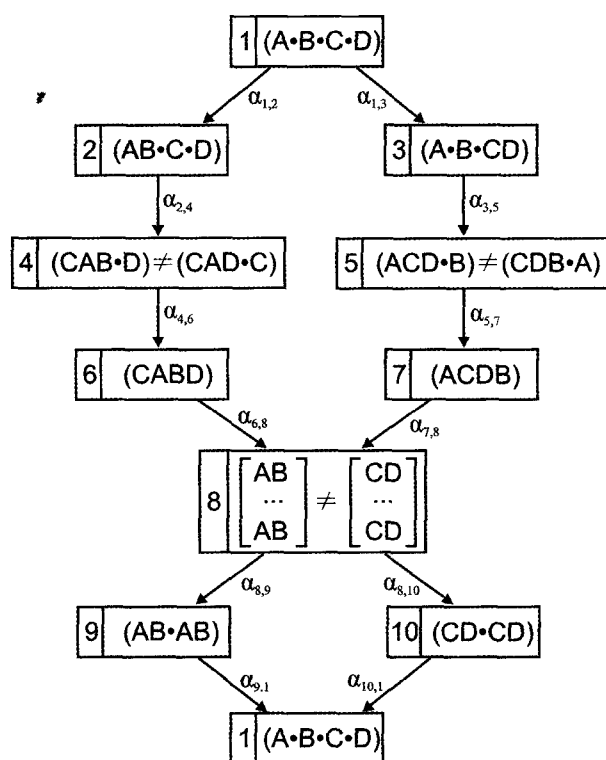


Рис. 5. Схематическое изображение состояний модельной системы и их возможных превращений. Вероятности превращений обозначены как  $\alpha_{i,j}$

более сложной, чем те, которые имеются в исходном наборе.

Сам процесс усложнения структур (самоорганизация) распространен и в неживой природе (например, появление крупных кристаллов), 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 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 (Бор, 1961; Бор, 1971), уклонение в любую из крайностей приводит к исчезновению жизни как явления.

Введем, 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. 5).

Первым на рис. 5 обозначено состояние системы как исходного (конечного) резервуара, содержащего одновременно некоторые химические объекты A, B, C 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 AB и CD соответственно, но при этом сохранились и индивидуальные объекты (C и D в состоянии 2 и A и B в состоянии 3). Дальнейшее усложнение структур за счет 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 AB или CD, т. е. происходит репликация соединений, сформировавшихся в состояниях 2 и 3. Следующий затем распад AB 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 AB, так и структур CD. Это означает, что допустимы два пути возможной эволюции путем итеративного размножения упоря-

дочения, 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 заселенность  $k$ -го 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 выражение

$$\frac{n_9}{n_{10}} = \frac{\alpha_{8,9}}{\alpha_{8,10}} \cdot \frac{\alpha_{10,1}}{\alpha_{9,1}}.$$

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 2 раза больше, чем для состояния 10 ( $\alpha_{8,9} = 2\alpha_{8,10}$ ), а вероятность смерти, наоборот, в 2 раза меньше ( $\alpha_{10,1} = 2\alpha_{9,1}$ ), то в стационарном режиме концентрация реплицированных структур АВ будет в 4 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.

Обсудим результаты модельных расчетов.

Первый модельный расчет (рис. 6) отвечает примерному равенству вероятностей развития событий на всех стадиях. Поэтому заметного преимущества нет ни у одного из двух возможных эволюционных путей.

Рисунок 7 демонстрирует, что произойдет, 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 расчете. 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. 8.



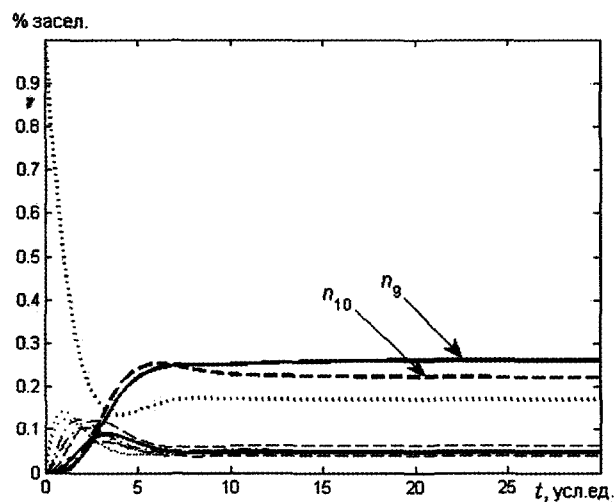


Рис. 6. Зависимости относительных концентраций присутствующих в  $k$ -ом состоянии системы соединений ( $n_k$ ) от времени при близких значениях всех вероятностей  $\alpha_{ij}$

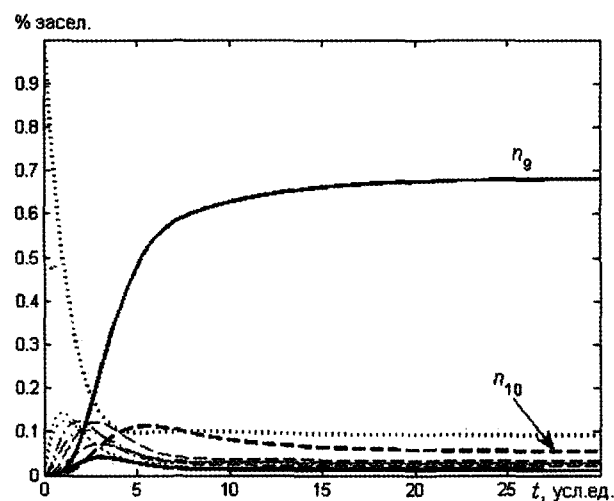


Рис. 7. Зависимости относительных концентраций присутствующих в  $k$ -ом состоянии системы соединений ( $n_k$ ) от времени для случая, когда  $\alpha_{8,9} > \alpha_{8,10}$  и  $\alpha_{9,1} < \alpha_{10,1}$

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.

Приведенные выше результаты расчетов кинетики реакций позволяют рассмотреть один ин-

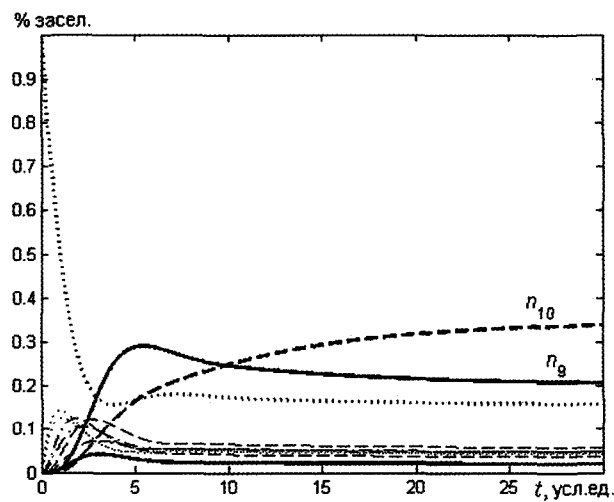


Рис. 8. Зависимости относительных концентраций присутствующих в  $k$ -ом состоянии системы соединений ( $n_k$ ) от времени для случая, когда  $\alpha_{8,9} < \alpha_{8,10}$  и  $\alpha_{9,1} < \alpha_{10,1}$

тересный вопрос. Речь идет 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  $n_k$  — заселенности состояний. На рис. 9 представлены зависимости энтропии  $H(n, t)$  от времени для двух вариантов развития событий, отвечающих рис. 6 и рис. 7.

В начальный момент времени  $n_1 = 1$ , а все другие значения заселенностей  $n_k (k \neq 1) = 0$ . Поэтому  $H(n, t = 0) = 0$ . Отвечающая процессу, при котором выделенный канал заселенностей отсутствует (рис. 6), пунктирная кривая на рис. 9 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: заселенность  $n_1$  резко падает, все  $n_k$  ста-

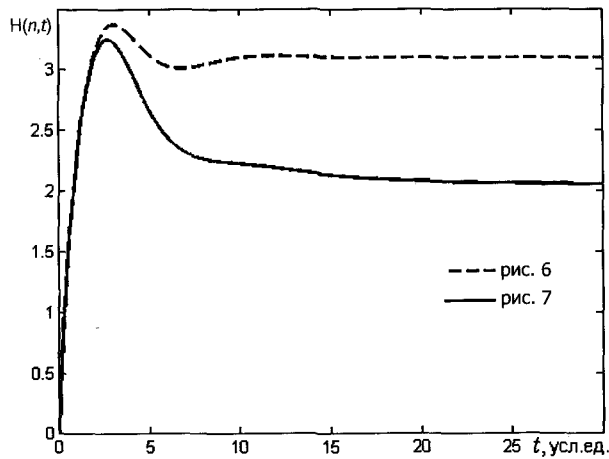


Рис. 9. Зависимость энтропии информации  $H(n, t)$  от времени. Сплошная кривая соответствует случаю, когда  $\alpha_{8,9} > \alpha_{8,10}$  и  $\alpha_{9,1} < \alpha_{10,1}$  (рис. 7), пунктирная — равномерному равенству всех вероятностей  $\alpha_{ij}$  (рис. 6)

новятся отличными от нуля и при близких значениях заданных вероятностей превращений в установившемся режиме не сильно отличаются друг от друга.

Сплошная кривая на рис. 9 отвечает случаю появления выделенного канала (рис. 7):  $n_9 \gg n_k$  ( $k \neq 9$ ). Качественная закономерность прежняя, но сильное возрастание заселенности  $n_9$  по сравнению с остальными приводит к существенному падению величины  $H(n, t)$  на участке стационарности. В целом получается, что вначале, когда еще только начинается накопление структур АВ в результате репликации, энтропия всегда возрастает. Дальнейшее нарастание количества структур АВ приводит уже к понижению (причем 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.

Принципиально важно еще и следующее. Энтропия возрастает и значение ее 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, причем смерть состояния (АВ•АВ) и обратная связь с (А•В•С•D) являются необходимым условием и того, что все

$n_k > 0$ . Поэтому можно сделать вывод о том, что феномен жизни возможен не просто как результат самоорганизации, но еще и многостадийности химических процессов, что и является характерным во всех биохимических реакциях, в том числе и реакциях репликации.

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 еще 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 определенных 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.

Усложним моделируемую систему, считая, что имеется уже не два пути эволюции, а множество (десятки, сотни и более). По-прежнему сохраним один выделенный путь, а для всех остальных примем, что вероятности развития процессов по этим путям приблизительно одинаковы, но всегда меньшие, чем по выделенному. Для характеристики изменения энтропии введем отношение  $\delta S = \frac{S_{\max} - S_{\infty}}{S_{\max}}$ , где  $S_{\max}$  — максимальное значение энтропии, а  $S_{\infty}$  — значение энтропии при  $t \rightarrow \infty$ . Видно, что  $\delta S$  характеризует величину падения значения энтропии при  $t \rightarrow \infty$  по сравнению с максимальным значением, достигнутым в начальный период.

Рисунки 10 и 11 показывают, как меняется энтропия при возрастании числа путей эволюции  $N$ . Общий характер зависимости энтропии от времени и переход через максимум от числа путей

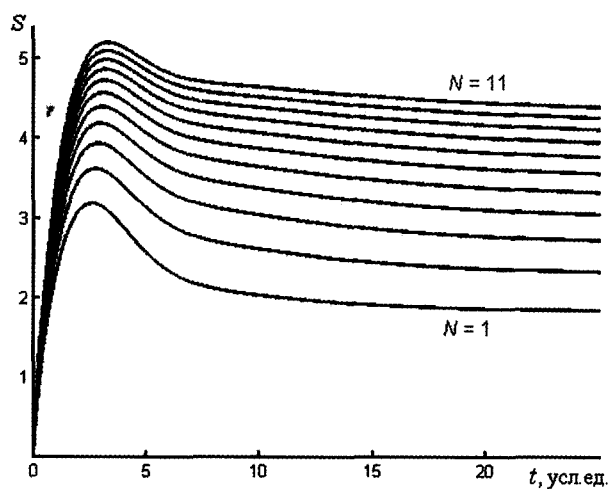


Рис. 10. Зависимость энтропии  $S$  от времени  $t$  при разных количествах путей эволюции  $N$

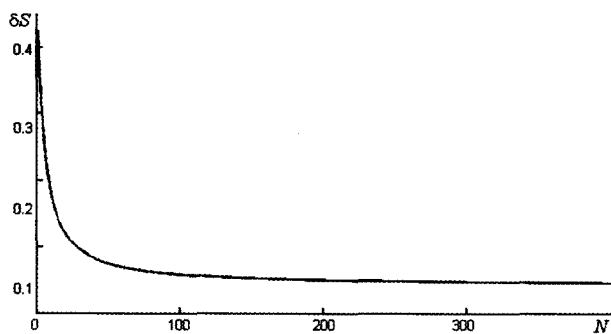


Рис. 11. Зависимость величины падения энтропии  $\delta S$  от количества путей эволюции  $N$

не зависит (рис. 10). Величина же  $\delta S$  меняется весьма существенно (рис. 11). С ростом числа путей она вначале резко уменьшается, а потом стремится к некоторому постоянству. Это очень важно.

Уменьшение энтропии во времени после прохождения максимума понятно: возникает достаточно устойчивое количество более сложных, чем исходные, структур АВ. Это всегда есть необходимое условие, определяющее саму возможность самоорганизации. Перейти в состояние АВ вся исходная система ( $A \cdot B \cdot C \cdot D$ ) не может, так как тогда  $S \rightarrow 0$  и любые процессы прекратятся. Нужна «смерть», чтобы установилось равновесие и система существовала при  $t \rightarrow \infty$  именно за счет появления череды «отцов» и «детей». Интенсивность самоорганизации определяется потоком негэнтропии от ( $A \cdot B \cdot C \cdot D$ ) к АВ, а интенсивность дезорганизации — обратным потоком от АВ к ( $A \cdot B \cdot C \cdot D$ ). При установившемся равновесии эти

потоки компенсируют друг друга, хотя инициирующие их факторы различны.

Учтем теперь, что в линейном приближении величина потока энтропии (скорость ее производства  $\frac{dS}{dt}$ ) растет с ростом степени неоднородности (градиента неоднородности  $\frac{\partial S}{\partial x}$ ) в соответствии с выражением  $\frac{dS}{dt} = L \frac{\partial S}{\partial x}$ , где  $L$  — характеристика термодинамических сил. Чем быстрее меняется энтропия, т. е. быстрее идет процесс самоорганизации, тем больше должны быть величины  $L$  и  $\frac{\partial S}{\partial x}$ .

Природа, как известно, скачков «не любит» и наиболее вероятны те процессы, в которых переход из одного состояния в другое происходит достаточно плавно. В нашем рассуждении это означает, что  $\delta S$  не должно быть слишком велико. В свою очередь, это возможно только тогда, когда имеется большое разнообразие путей эволюции.

Сделанный выше на основе самых общих представлений об энтропии и химических превращениях вывод об уменьшении «скачка» энтропии  $\delta S$  при возрастании числа путей эволюции (т. е. при росте разнообразия биообъектов), а следовательно, и приближении в результате этого к линейной термодинамике таких процессов подтверждается результатами экспериментов по изотопному фракционированию элементов и соответствующих теоретических расчетов (Галимов, Ширинский, 1975; Galimov, 1985; Галимов, Поляков, 1990; Галимов, 2001; Galimov, 2004).

Это распределение согласуется с тем, которое предсказывается расчетами  $\beta$ -факторов, базирующихся на законах равновесной термодинамики.

Обратим внимание еще на следующее. Общим законом является то, что любое развитие и появление нового идет через флуктуации и возможно только при их достаточно высоком уровне, а следовательно в системах с большим запасом энтропии. Правда, условие это необходимое, но не достаточное. Надо еще, чтобы некоторые из флуктуаций были способны к самонарастанию. Например, флуктуации в идеальном газе при высокой температуре могут быть очень велики, но к новому качеству они не приводят.

Еще один очень характерный пример: репликация гена идет аналогично раскрытию застежки-молнии (рис. 12). При этом выполняется как принцип близкодействия, так и требование высокой энтропии. В самом деле, в ансамбле одновременно присутствует множество объектов с разными стадиями образования генерируемых структур.

Все перечисленное явно указывает на то, что мы встречаемся с одним из проявлений принципа дополнительности Бора (Бор, 1961; Бор, 1971). В данном случае эта дополнительность может быть сформулирована следующим образом: определяемая генетическим кодом детерминированность развития биосферы и разнообразие составляющих биосферу объектов находятся во взаимодополняющих соотношениях. Исчезновение одной из частей этой пары с неизбежностью ведет к исчезновению биосферы и самого феномена жизни. Необходимо хорошо согласованный баланс всех образующих биосферу компонент, которые друг по отношению к другу должны находиться в состоянии устойчивого равновесия. Человечество, по-видимому, инстинктивно чувствует необходимость сохранения этого равновесия, все в большей степени обращая внимание на решение экологических проблем.

## Заключение

Конкретизируем некоторые общие выводы.

- Главным признаком жизни является эффект репликации — передачи наследственных признаков «от отца к сыну», и появление соответствующей стрелы времени.
- Явления рождения и уничтожения (жизнь и смерть) находятся во взаимодополняющих (по Бору) отношениях и принципиальны для самого факта существования биосистемы.
- Детерминизм (генетический код) и разнообразие форм жизни также находятся во взаимодополняющем соотношении.
- Первая стадия эволюции сопровождается ростом энтропии и описывается вторым законом термодинамики.
- Самоорганизация и потребление негэнтропии — вторая стадия эволюции.
- Общее требование сохранения высокой энтропии системы выполняется при наличии наряду с преимущественным путем эволюции множества менее вероятных.

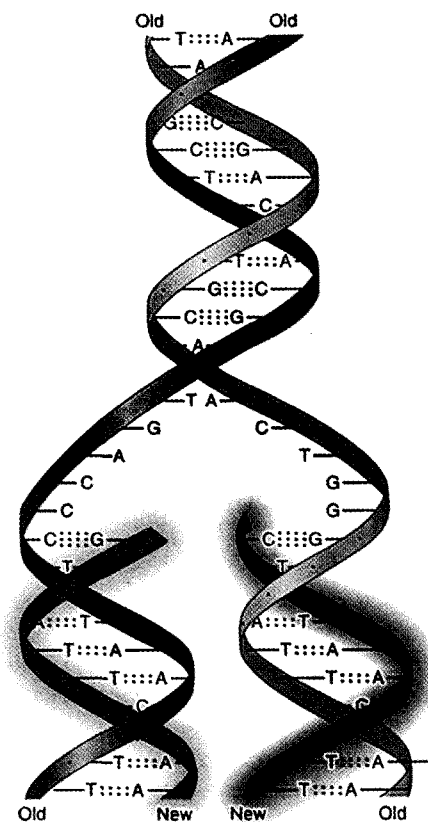


Рис. 12. Эффект «застежки-молнии» при репликации гена

## Литература

- Антонец М. А., Жислин Г. М., Шерешевский П. А. (1973) О дискретном спектре гамильтониана квантовой системы  $n$  частиц // Теор. и матем. физика. Т. 16. № 2. С. 235–245.
- Бор Н. (1961) Атомная физика и человеческое познание. М.: Издательство иностранной литературы, 152 с.
- [Bohr N. (1958) Atomic physics and human knowledge. N. Y.: John Wiley & Sons, 101 p.]
- Бор Н. (1971) Избранные научные труды. М.: Наука. Т. 2, 676 с.
- Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. (1972) Колебания молекул. М.: Глав. ред. физ.-мат. лит. изд-ва Наука. 700 с.
- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS. 256 с.
- Галимов Э. М., Поляков В. Б. (1990) О термодинамически упорядоченном распределении изотопов углерода в биогенных геохимических объектах // Геохимия. № 9. С. 1232–1240.
- Галимов Э. М., Ширинский В. Г. (1975) Упорядоченное распределение изотопов углерода в индивидуальных соединениях и компонентах липидной фракции организмов // Геохимия. № 4. С. 503–528.

- Грибов Л. А., Баранов В. И. (2006) Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига/URSS. 480 с.
- Грибов Л. А., Баранов В. И., Дементьев В. А. (2006) К вопросу о теории процессов в реакционных центрах многоатомных молекул // Изв. Акад. наук, сер. хим. № 8. С. 1267–1273.
- Грибов Л. А., Дементьев В. А., Михайлов И. В. (2008) Матрицы смежности и графы химических превращений // Журн. структ. химии. Т. 49. № 2. С. 211–214.
- Жислин Г. М. (1960) Исследование спектра оператора Шредингера для систем многих частиц // Тр. Моск. матем. общества. № 9. С. 81–120.
- Жислин Г. М. (1971) О конечности дискретного спектра оператора энергии отрицательных атомарных и молекулярных ионов // Теор. и матем. физика. Т. 7. № 3. С. 332–341.
- Эляшберг М. Е. (1999) Экспертные системы для установления структуры органических молекул спектральными методами // Успехи химии. Т. 68. № 7. С. 579–604.
- Galimov E. M. (2004) Phenomenon of Life: Between Equilibrium and Non-Linearity // Origins of Life and Evolution of the Biosphere. V. 34. No 6. P. 599–613.
- Galimov E. M. (1985) The Biological Fractionation of Isotopes. N. Y.; Toronto etc.: Academic Press. 262 p.
- Gribov L. A., Baranov V. I., Zavalii M. V. (2005) Computer modelling of photochemical processes // Russian Journal of Physical Chemistry. V. 79. P. S154–S160.
- Schrödinger E. (1944) What is Life? The Physical Aspect of the Living Cell. Cambridge University Press. (Шредингер Э. (1972) Что такое жизнь с точки зрения физики? 2-е изд. М.: Атомиздат. 88 с.)

---

## О ПЕРВИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ СЕЛЕКТИВНЫХ ФУНКЦИЙ

---

В. А. Аветисов

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН.  
avetisov@chph.ras.ru

Статья посвящена обсуждению эволюционной роли и физических свойств первичных носителей селективных функций — «молекулярных машин», способных осуществлять точные операции с объектами атомного масштаба на фоне тепловых флуктуаций. Это одна из центральных проблем теории предбиологической эволюции. Тезис о том, что основное содержание предбиологической эволюции заключается в создании прецизионной технологии конструирования сложных молекулярных структур как основы формирования операционных систем химической природы, является в данной статье исходным. Он следует из ограничений, порожаемых сложностью систем, вовлекаемых в процессы естественного отбора. Эти же ограничения позволяют сформулировать ряд общих требований к физическим свойствам первичных носителей селективных функций. Второй тезис статьи заключается в том, что биологические объекты являются «автономными агентами», т.е. операционными системами с функциональным замыканием специфическая структура — специфическая функция, и ему подчинены структурно-химические особенности биологических носителей селективных функций (например, гомотеральность ДНК, РНК и белков). Однако их динамические свойства могут быть вполне общими для носителей специфических функций типа молекулярных машин. Исследованию этого вопроса посвящена вторая часть статьи, показывающая, что в динамическом отношении молекулярные машины (в частности, белковые молекулы) устроены весьма специальным образом. Их пространства состояний и энергетические ландшафты обладают иерархической упорядоченностью таксономического типа со свойством масштабного самоподобия. Такая упорядоченность, как предполагается, может быть положена в основу поиска физических механизмов образования первичных носителей селективных функций в статистически контролируемых условиях.

### Введение

Проблема возникновения жизни все еще далека от своего решения. Ее современное состояние можно скорее охарактеризовать как поиск тех «правильных» вопросов, которые, возможно, приведут к приемлемым сценариям (см. например, (*Origin of Life and Evolution of the Biosphere*, 2007; Zhuravlev, Avetisov, 2006–2011)). Данная статья посвящена одной из центральных тем современной дискуссии в этой области (см., например, (*Vasas et al.*, 2012; *Fernando, Rowe*, 2008)) — содержанию предбиологической эволюции, имея в виду возникновение не самого феномена жизни, пока не поддающегося определению, а молекулярных структур, с теми вполне физическими, вполне наблюдаемыми и вполне определяемыми свойствами

ми, которые обнаруживаются в объектах, относимых нами самими к так называемой «живой природе». Этого, как выясняется, уже достаточно для появления нетривиальных, с точки зрения физики, вопросов.

Прежде всего, очертим ту «сцену», на которой поставлены вопросы данной статьи. Начнем с того, что молекулярные носители «биологической информации» и «биологических функций» (ДНК, РНК и белки<sup>1</sup>) есть *специфические последовательности*. Поясним смысл этого термина. Мы называем последовательность (в более общем смысле, структуру) специфической, если вероятность ее появления при полностью случайной

---

<sup>1</sup> В данной статье термин «белки» понимается как функциональные белки, т.е. «ферменты».

(некоррелированной) сборке исчезающе мала. Примером является гомохиральность<sup>2</sup> — дезоксирибоза и рибоза в ДНК и РНК имеют D-конфигурацию, а аминокислотные остатки в белковой цепи — L-конфигурацию. Свойство гомохиральности важно для всего механизма биологической репликации. Комплементарное соответствие, лежащее в основе считывания и трансляции генетической информации, генетический код, да и сами пространственные структуры ДНК, РНК и белков невозможны без гомохиральности. При сборке ДНК, РНК и белков хиральная конфигурация звеньев контролируется очень точно, меньше одной ошибки на длину цепи. Поэтому в «живой природе» гомохиральные последовательности существуют в среде (энантио)селективных функций. С другой стороны, носители таких функций (белки, например) сами являются гомохиральными последовательностями, и в этом смысле (энантио)селективные функции существуют в среде гомохиральных последовательностей. Заметим, что ДНК, РНК и белки есть специфические последовательности и в отношении чередования звеньев полимерной цепи — оснований (А, Т(У), Г, С) и аминокислотных остатков (см., например, (Pande, 1994)). В действительности, уже одного этого факта достаточно, чтобы поставить вопрос о взаимоотношениях между специфическими структурами и селективными функциями. В частности, могли ли процессы отбора специфических структур осуществляться *без* селективных функций? Или могли ли носители селективных функций быть *не* специфическими структурами? Такие вопросы представляют очевидный интерес для изучения тех стадий эволюции, которые принято относить к «предбиологии».

Итак, нас будут интересовать отношения между специфическими структурами и селективными функциями в предбиологии. Это, однако, еще не вопрос, а лишь желание. Для постановки са-

мых вопросов необходимо определить, что такое «исходящая малая вероятность», «селективная функция», и в каком смысле тут понимается «предбиология».

## 1. «Исходящие малые вероятности», «селективные функции» и «предбиология»

На самом деле, в том, что в «живой природе» мир специфических структур существует в окружении селективных функций, нет никакой избыточности. За этим стоят принципиальные физические ограничения и эти ограничения определяют такие понятия, как «исходящая малая вероятность», «селективная функция» и «предбиология». Обсудим эти ограничения, удерживая в поле зрения логику работ (Eigen et al., 1988; Аветисов, Гольданский, 1996) и не вдаваясь, по возможности, в технические детали.

### 1.1. Об «исходящих малых вероятностях»

Начнем с банальных вещей. Рассмотрим последовательности длиной  $N$ , например, из «левых» (L) и «правых» (D) звеньев. Число всех возможных последовательностей равно  $2^N$ . Выберем определенную последовательность, скажем, гомо-последовательность из L-звеньев. Далее, представим процесс сборки такой последовательности как пошаговый случайный процесс с выбором на каждом шаге звена из двух возможных вариантов (L и D). Если выбор звена полностью случаен, т. е. (условная) вероятность появления L и D звена на каждом шаге равна  $1/2$ , то вероятность собрать гомо-последовательность в одной попытке равна  $2^{-N}$ . Пусть число генерируемых последовательностей может достигать числа Авогадро  $\sim 10^{24}$ . Тогда, при случайной сборке доля гомо-последовательностей среди всех прочих будет превышать масштаб флуктуации числа последовательностей ( $\sim 10^{12}$ ) при  $N < 40$ . Иначе говоря, пока длина последовательностей  $N$  не превышает нескольких десятков звеньев, любая наперед назначенная последовательность может быть *физически* реализована. О *селективности* сборки, т. е. преимущественном выборе определенного звена на каждом

<sup>2</sup> Сейчас, в отличие от того, что активно обсуждалось, скажем, еще 15 лет назад, вопрос о возникновении свойства гомохиральности, как правило, скромно замалчивается. Мы намеренно обратились к этому вопросу, напоминая тем самым, что, во-первых, он так и остался нерешенным и, во-вторых, что гораздо важнее, длительные и безуспешные попытки его решения оказались весьма ценными и привели к тем общим для эволюционной теории вопросам, некоторые из которых обсуждаются в данной статье.

шаге сборки цепи, тут можно не заботиться. Если в системе «лабораторного масштаба» созданы условия для самой сборки, то любая назначенная последовательность длиной в пару-тройку десятков звеньев будет обнаружена «почти наверное». В этом смысле, никакая последовательность длиной  $N < 40$  не является «специфической». Сборка любой особенной структуры (не важно, в чем именно эта особенность заключается, в гомохиральности, чередовании звеньев разного типа или в чем-то еще) не требует селективных функций. В ходе эволюции такие структуры вполне могли возникать статистически.

Понятно, что с ростом числа попыток (масштаба вовлеченных в сборку ресурсов), ограничение на сложность структур (длину последовательности) при их неселективной сборке слабеет. Тем не менее, это ограничение остается, и оно остается сильным для *любой* физической системы. Например, даже когда в процесс сборки 2-буквенных последовательностей вовлечены ресурсы «космологического» масштаба, скажем,  $\sim 10^{50}$  попыток, все будет ограничено длиной  $N \approx 75$ . Вероятность обнаружить любую наперед заданную последовательность длиной в 100 звеньев будет *исчезающе малой* ( $< 10^{-25}$ ). О существенно больших длинах, скажем, в несколько сотен или тысяч звеньев, и говорить не приходится.

Это ограничение принципиальное, поскольку масштабы Вселенной не позволяют реализовать число попыток радикально больше, чем (условно)  $10^{50}$ . И в этом смысле все эволюционно реализованные последовательности в ДНК, РНК и белках являются «специфическими». Живое, и это факт, существует там, где доля физически реализуемых последовательностей среди всех возможных альтернатив *исчезающе мала*<sup>3</sup>. Природа лишена тут возможности «перебора» всех вариантов. Число попыток, имеющихся в ее распоряжении, настолько мало в сравнении с числом альтернатив, что «запоминание случайного выбора», к которому так часто апеллируют в различных теориях за-

рождения жизни, означает лишь то, что любая случайная реализация обязана тут быть в той или иной мере удачной.

## 1.2. Что есть «селективная функция»?

Рассуждения выше показывают, что отбор «специфических структур» из комбинаторно большого числа альтернатив может осуществляться только «селективными функциями», реализующими точную сборку самих структур. Но что есть «селективная функция»? Можно ли что-то сказать о *точности*, с которой должны осуществляться операции, чтобы структуры, вероятность случайного появления которых «исчезающе мала», появлялись с физически осмысленной вероятностью? Исчерпывающий ответ на этот вопрос был получен в работе (Eigen et al., 1988) из анализа модели «естественного отбора» последовательностей. Работа (Eigen et al., 1988) имеет фундаментальное значение для теории эволюции и является исходной для вопросов данной статьи. Остановимся на ней подробнее.

Модель естественного отбора, рассмотренная в (Eigen et al., 1988), — это типичная эволюционная модель, определяемая уравнениями вида

$$\frac{dS_i}{dt} = \left[ (k_i^+ w_i - k_i^-) - k^{pop} \sum_{j=1}^n S_j \right] S_i + \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^n k_j^+ w_{ji} S_j, \quad (1)$$

где  $S_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , есть численность структуры  $i$ -го вида, например, 2-буквенной последовательности,  $n$  — число ее альтернативных вариантов. Производство структур поддерживает набор селективных функций, которые в модели задаются константами скорости репродукции и «естественной гибели»,  $k_i^+$  и  $k_i^-$  соответственно, (условной) вероятностью  $w_i$  точной сборки структуры  $i$ -го вида и вероятностью  $w_{ji}$  появления структуры  $j$ -го вида при сборке структуры  $i$ -го вида с ошибками. Такие события учитывает последняя сумма в правой части уравнений (1). При этом считается, что появление ошибочных копий есть статистически независимые случайные события, заданные распределениями с конечной дисперсией. Поэтому модель (1), с физической точки зрения,

<sup>3</sup> Заметим, что вопрос о возникновении жизни как природного феномена возникает только в космологических теориях с «конечной Вселенной», таких, например, как теория Большого Взрыва. В «бесконечной Вселенной» феномен жизни является ее атрибутом по определению, и можно ставить вопрос только о появлении жизни, например, на Земле. Но это уже другая тема.



относится к моделям типа «реакция—диффузия». В этом легко убедиться, переписав уравнения (1) в виде

$$\frac{dS_i}{dt} = \left[ (k_i^+ - k_i^-) - k^{pop} \sum_{j=1}^n S_j \right] S_i + \left[ \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^n k_j^+ w_{ij} S_j - \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^n k_i^+ w_{ji} S_i \right]. \quad (2)$$

Первое слагаемое в правой части уравнений (2) описывает «реакции», а второе слагаемое — «диффузию» в пространстве последовательностей. Помимо репродукции и «естественной гибели», в число реакций включено также неселективное «популяционное давление» (параметр  $k^{pop}$ ), сохраняющее общую численность последовательностей постоянной.

Главная (и единственная) особенность модели (2) заключена в высокой размерности пространства последовательностей, на котором развивается стохастическая эволюционная траектория<sup>4</sup>. Это важно, поскольку свойства стохастических траекторий существенно зависят от размерности пространства. В частности, в одномерном или двумерном (евклидовом) пространстве все траектории случайного блуждания возвратные. Однако в пространствах высокой размерности вероятность вернуться остается физически значимой только для небольших отклонений от начальной точки, и чем больше размерность пространства, тем меньше должно быть отклонение. В терминах эволюционной модели (2) «возвращение» понимается как появление точной реплики в результате череды ошибочных репродукций. Невозвратность почти всех траекторий случайного блуждания в пространстве высокой размерности означает, что если при репродукции достаточно длинной последовательности в ней накопилось небольшое число ошибок, то вероятность появления ее точной копии даже на очень длинной (физически, бесконечно длинной) линии потомков будет «исчезающе малой». В действительности, именно это фундаментальное свойство стохастических про-

цессов приводит к сильным ограничениям на точность операций, которая требуется для «естественного отбора» специфических структур.

Технические детали решения системы уравнений (2) можно найти в оригинальной работе (Eigen et al., 1988), а здесь мы поясним только само поведение модели (2). Вначале рассмотрим роль кинетической части, представленной «реакциями». Выключим диффузионную часть, предположив, что воспроизводство объектов осуществляется абсолютно точно ( $w_i = 1, w_{ij} = 0$ ). В этом случае модель ведет себя просто — за счет «популяционного давления» будет отобран «вид» (последовательность) с наибольшей «жизнеспособностью» (наибольшим значением  $(k_i^+ - k_i^-)$ ). Даже очень небольшое превышение жизнеспособности одного вида над всеми остальными приведет к полному вытеснению из ареала всех остальных видов<sup>5</sup>. Необходимо сказать, что в литературе можно встретить утверждение, что репродуктивные процессы автокаталитического типа способны «превращать абсолютно невозможные события (вероятность  $10^{-100}$ ) в абсолютно достоверные (вероятность 1)» (см., например, (Varfolomeev, 2007; Варфоломеев, 2008)), т. е. у проблемы «исчезающе малых вероятностей» имеется тривиальное кинетическое решение. Это элементарное заблуждение. Оно основано на рассмотрении только что описанной ситуации, когда функции, осуществляющие нужные для отбора операции (например, каталитические или автокаталитические функции), обладают «абсолютной селективностью». Для понимания механизмов эволюции, однако, содержателен анализ другой ситуации, когда возможны ошибки, т. е. когда селективность функций не абсолютна, и анализ только такой ситуации раскрывает отношения между сложностью структур и селективностью функций.

Рассмотрим теперь свойства модели (2) с «диффузионной» частью. Напомним, что нас интересует, насколько неточными могут быть репродуктивные функции, чтобы отбор определенных вариантов (из комбинаторно большого числа альтернатив) все еще мог осуществляться. Оказывается, что точность выполнения операций не должна быть ниже некоторого критического зна-

<sup>4</sup> Для последовательностей эволюционное пространство есть множество вершин  $N$ -мерного метрического гиперкуба ( $N$  — длина последовательностей), наделенное расстоянием Хемминга.

<sup>5</sup> Демонстрация дарвиновской идеи естественного отбора.

чения, названного в (*Eigen et al., 1988*) «барьером ошибок». В противном случае, возникает случайная генерация произвольных вариантов, и вероятность появления любой наперед назначенной последовательности становится «исчезающе малой». В эволюционных пространствах высокой размерности переход от режима «естественного отбора» к режиму «случайной генерации» происходит скачкообразно и имеет характер критического явления, названного в (*Eigen et al., 1988*) «катастрофой ошибок»<sup>6</sup>. Отметим, что когда число альтернатив становится порядка числа Авогадро, критическое поведение уже имеет место.

«Барьер ошибок» определяется простым условием: среднее число ошибок при сборке структуры не должно превышать 1 (по порядку величины), т.е. каждая из собираемых структур, в среднем, должна иметь не более одного «ошибочного» элемента. Физическая причина такого ограничения пояснялась выше — в пространствах высокой размерности вероятность «вернуться» остается физически значимой только для небольших отклонений от начальной точки.

Заметим, что точность сборки ДНК, РНК и белков в клетке удовлетворяет этому требованию. Она выше «барьера ошибок». В ходе эволюции природе действительно пришлось иметь дело с «катастрофой ошибок». Когда число альтернатив комбинаторно велико, и их «случайный перебор» невозможен, для эволюционного развития требуется высокая точность всех необходимых операций.

Предбиологическая эволюция, мы полагаем, заключалась, прежде всего, в создании прецизионной технологии манипулирования на атомно-молекулярном уровне и образовании на этой основе операциональных систем. Дальнейшая эволюция таких систем привела, в конце концов, к появлению первых биологических объектов как автономных носителей системных функций. В этом контексте вопрос о физических свойствах и структурных прототипах «первичных» носителей селективных функций, первичных «молекулярных машин», способных осуществлять точные операции на молекулярном уровне, представляется одним из центральных вопросов теории предбиологической эволюции.

Подчеркнем еще раз, что речь тут идет о точности операций, а не о скорости их выполнения. В частности, если говорить о носителях каталитических функций (с прицелом на ферментативный катализ, как часто и бывает в различных сценариях предбиологической эволюции), то речь, прежде всего, должна идти о селективности катализа, а не о каталитической активности как таковой. Обсуждение тут каталитической активности, например, протеиноидов Фокса лишено всякого содержания. С другой стороны, рассматривать белки и РНК как «первичные» молекулярные машины также представляется сомнительным, поскольку РНК и белки, как отмечалось выше, есть «специфические последовательности», для сборки которых нужны те же молекулярные машины. Вопрос о физических свойствах «первичных» молекулярных машин, которые, с одной стороны, должны были выполнять функции так точно, как это требовалось для отбора специфических структур в предбиологии, а с другой стороны, могли возникать и существовать в абиогенных условиях и в этом смысле должны были не быть специфическими структурами, в действительности, весьма нетривиальный, поскольку, на самом деле, у нас нет тут прямых прототипов. И если все-таки обращаться именно к белкам и РНК, то прежде следует определить, в отношении чего они могут рассматриваться как прототипы «первичных» носителей селективных функций.

## 2. О физических свойствах «первичных» носителей селективных функций

То, что «первичные» носители селективных функций должны были обладать нетривиальными физическими свойствами, можно увидеть уже из простых физических соображений (*Аветисов, Гольданский, 1996; Avetisov, Goldanskii, 1996*).

Пусть для сборки структуры необходимо сделать  $N$  операций ( $N \gg 1$ ),  $q$  есть (условная) вероятность ошибки в одной операции,  $1 - q$  — вероятность правильного выполнения операции. Введем параметр  $\gamma = ((1 - q) - q) = 1 - 2q$ , характеризующий точность операций. Согласно (*Eigen et al., 1988*), среднее число ошибок ( $qN$ ) при сбор-

<sup>6</sup> Имеется глубокая аналогия между катастрофой ошибок в эволюционных системах и фазовыми переходами в физических системах (*Leuthäusser, 1987; Tarazona, 1992*).

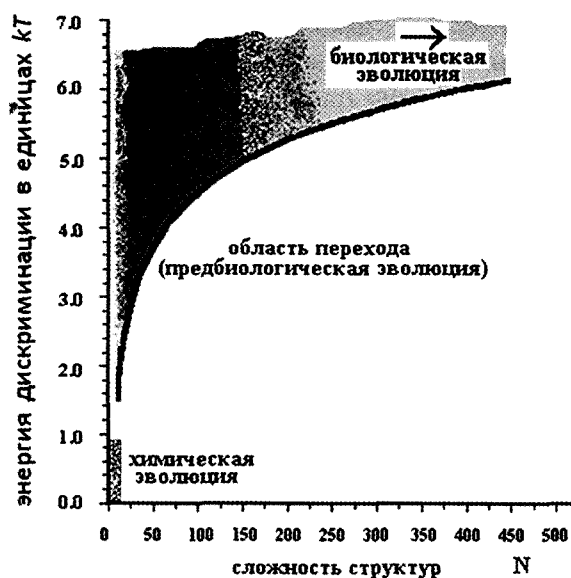


Рис. 1. Зависимость критической точности сборки от сложности структур, представленная изменением энергии дискриминации с ростом длины собираемой последовательности. Затененная область отвечает точности выше барьера ошибок

ке структуры не должно превышать единицы. Отсюда следует простое ограничение на точность операций:

$$\gamma > 1 - 2N^{-1}. \quad (3)$$

Положим, что вероятность ошибки определяется бoльцмановским фактором:

$$q = \frac{\exp(-E_1/(kT))}{\exp(-E_1/(kT)) + \exp(-E_2/(kT))},$$

$$\gamma = \text{th} \left( \frac{\Delta E}{2kT} \right),$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — температура,  $E_1$  и  $E_2$  — «активационные барьеры» включения в структуру ошибочного и правильного элемента соответственно. Энергия дискриминации  $\Delta E = E_1 - E_2$  характеризует *носитель* селективной функции. Условие (3) ограничивает снизу энергию дискриминации с тем, чтобы избежать «катастрофы ошибок», и тем самым определяет физические свойства носителя.

Рассмотрим теперь, как должна меняться энергия дискриминации с ростом сложности структур при условии (3) (рис. 1). Напомним, что для сборки «простых» структур (условно,  $N < 50$ ) селективные функции не требуются. Любая «простая» структура может быть реализована даже при случайной сборке.

При сборке «сложных» структур ( $N > 200$ ) энергия дискриминации селективных функций должна быть значительно больше  $kT$  ( $\Delta E \sim 5 \div 7 kT$ ) (см. рис. 1).

Иначе говоря, носители селективных функций должны быть способны обеспечить точную ориентацию взаимодействующих молекулярных фрагментов, например, при образовании или разрыве химической связи и, следовательно, должны обладать свойствами, так сказать, «твердой материи» (solid matter). Отметим, что для числа операций  $N$  от сотен и более ограничение снизу на величину энергии дискриминации растет *логарифмически медленно*, так что один и тот же тип носителей селективных функций мог, в принципе, обеспечить эволюционный отбор «больших», «очень больших», «гигантских» и даже «супергигантских» систем, сборка которых требует сотни (белки), тысячи (РНК), миллионы (ДНК), миллиарды и даже триллионы (клетка) операций. В этом смысле эволюция от «больших» операционных систем к «гигантским» и «супергигантским» не нуждается в радикальной смене типа носителей селективных функций.

Однако для промежуточных структур (условно, от 50 звеньев и до 100–150 звеньев) возникают диаметрально противоположные требования к носителям селективных функций. С одной стороны, энергия дискриминации должна быть существенно выше  $kT$  и, следовательно, носители таких функций также должны были обладать свойствами «твердой материи». Но при этом, поскольку в этом интервале  $N$  энергия дискриминации  $\Delta E$  быстро растет с ростом  $N$ , они должны были обладать свойствами и «мягкой материи» (soft matter), чтобы иметь возможность существенно менять селективную способность при усложнении структур. С физической точки зрения это означает, что флуктуационно-динамическая подвижность «первичных» носителей селективных функций должна была обладать свойством *многомасштабности*, которая могла обеспечить их функциональную избыточность и эволюционную адаптивность в условиях предбиологического развития. Заметим, что функциональная избыточность и эволюционная адаптивность носителей селективных функций, вообще говоря, не являются необходимыми на стадии *биологической* эволюции, однако они не ограничивают эволюцию

операциональных систем в направлении роста их функциональной сложности.

Эти простые соображения наводят на мысль, что те свойства «первичных» носителей, которые были *необходимы* на предбиологической стадии эволюции, но *не обязательны* на биологической стадии эволюции, могли, тем не менее, быть унаследованы биологическими носителями. Подчеркнем, что здесь мы говорим не о химизме белков и РНК, а о тех их *динамических свойствах*, которые присущи им как молекулярным машинам. Эти свойства могут оказаться «реликтовыми», и в отношении только таких «реликтовых» свойств РНК и белки могут рассматриваться как прототипы «первичных» носителей селективных функций<sup>7</sup>. При этом мы полагаем, что класс структур, обладающих подходящими динамическими свойствами, много шире, чем собственно РНК и белки. Мы хотим подчеркнуть, что РНК и белки — это весьма специальное семейство молекулярных машин, реализующих вместе с ДНК *функциональное замыкание* (Rosen, 1991) «специфическая структура» ↔ «специфическая функция». Такое замыкание является базовым для структурно-функциональной организации клетки, но оно *не* обязано быть «первичной» функцией в предбиологии.

В следующих разделах мы обсудим те структурно-динамические свойства носителей специфических функций, которые были «вычислены» из соответствующих свойств белков, и которые, как мы думаем, могут быть реликтовыми. Флуктуационно-динамическая подвижность белковых молекул, как выясняется, демонстрирует не только многомасштабность, но и «скрытую упорядоченность» — *масштабное самоподобие*, и этим нативные белки радикально отличаются от нефункциональных структур, подобных денатурированному белку, случайной полимерной глобуле или протеиноиду Фокса.

Рамки данной статьи не позволяют изложить все результаты этих длительных и оригинальных в техническом отношении теоретических исследований (см. (Avetisov et al., 2002a; Avetisov et al., 2002b; Avetisov et al., 2003; Аветисов и др., 2004; Avetisov, Bikulov, 2008; Аветисов и др., 2008; Аве-

тисов, Бикулов, 2009; Avetisov et al., 2009a; Avetisov et al., 2009b; Аветисов и др., 2009; Аветисов и др., 2011)). Мы ограничимся здесь лишь одним из последних эпизодов, главным образом, для иллюстрации нетривиальности «сложных систем» макромолекулярной и супрамолекулярной природы, особенно характерных для предбиологии. Имея дело с такими системами, природа, возможно, сталкивалась с теми же проблемами, что и теория, и решала их так же, как и теория.

## 2.1. О флуктуационно-динамической подвижности белка

Говоря о флуктуационно-динамической подвижности белковой молекулы, можно представить такую последовательность событий после, например, изменения заряда, присоединения молекулы субстрата или ингибитора в активном центре белка (см., например, (Блюменфельд, 1977)). Наиболее сильные изменения электронной структуры и геометрии активного центра и субстрата происходят за время колебательной релаксации ( $\tau \sim 10^{-13} \div 10^{-12}$  сек.). Такие практически мгновенно реализующиеся изменения затрагивают только молекулу субстрата и непосредственно контактирующие с ней атомные группы активного центра белка. После окончания релаксации колебательных степеней свободы субстрат и его ближайшее окружение оказываются в новом локально уравновешенном состоянии, а остальная часть белковой молекулы остается неизменной. Возникает стерическое напряжение, инициирующее релаксацию белковой молекулы к новой равновесной конфигурации. Такая релаксация должна проходить через множество стадий, требующих коллективных движений в условиях топологических и энергетических ограничений различного масштаба. Поэтому локальное напряжение, вызванное в активном центре белка элементарным химическим актом, инициирует *нелокальный случайный процесс* взаимообусловленных движений отдельных атомов, атомных групп и даже наноразмерных фрагментов белковой молекулы.

Следует подчеркнуть, что многомасштабность и нелокальность релаксационных процессов вообще характерны для плотно уложенных полимерных структур, в частности, и для случайной полимерной глобулы, которая, заметим, никак

<sup>7</sup> Первичные «молекулярные машины» могли отличаться от РНК и белков так же, как паровоз Черепанова от болида формулы 1. Функция, вообще говоря, одна и та же, но носители разные.

не относится к молекулярным машинам. Поэтому можно думать, что в тех структурах, которые способны контролировать превращения в активном центре на большой шкале временных и пространственных масштабов, от наносекунд и долей ангстрема и до секунд и нанометров, разномасштабные топологические и энергетические ограничения для движений структуры должны быть как-то «упорядочены». Такая упорядоченность непосредственно в пространственной структуре белка может быть и не видна, она, в известном смысле, «динамическая» и может обнаруживать себя только в свойствах флуктуационно-динамической подвижности белковой молекулы как целого. Дело, однако, в том, что всю картину многомасштабных, взаимозависимых движений белковой молекулы, имеющей тысячи степеней свободы, непосредственно наблюдать нельзя. О ней можно только судить по косвенным измерениям, наблюдая, например, за изменениями состояния молекулярного или атомного «зонда» внутри белковой молекулы. Интерпретация таких наблюдений зависит от описания многомасштабных движений белковой молекулы и их связи с теми локальными изменениями, которые фиксируются прибором. Поэтому роль теории тут оказывается определяющей. Тот факт, что «скрытая» динамическая упорядоченность белков оставалась скрытой столь длительное время, объясняется просто тем, что не удавалось построить математическую конструкцию, подходящую для описания многомасштабной подвижности столь сложных молекулярных структур, как белки. Построение такой конструкции — это специальная математическая задача, и тут мы отсылаем читателя к оригинальным работам (Avetisov et al., 2002a; Avetisov et al., 2002b; Avetisov et al., 2003; Аветисов и др., 2004; Avetisov, Bikulov, 2008), а ниже поясним только основные элементы этой конструкции.

## 2.2. Проблемы теории

Формально, для описания подвижности молекулярной структуры необходимо задать ее (конфигурационные) состояния, потенциальную энергию этих состояний и систему (динамических или стохастических) уравнений, число которых определяется числом степеней свободы структуры. Свойства решений системы уравнений и будут определять ее динамические свойства.

Попробуем реализовать такую программу. Пусть молекулярная структура состоит из  $N$  элементов, каждый из которых имеет  $m$  степеней свободы. Для описания конфигурационных состояний структуры можно ввести пространство Евклида размерности  $M = Nm$  и каждому конфигурационному состоянию сопоставить  $M$ -мерный вектор  $\mathbf{R} = \{r_1 \dots r_M\}$ . Потенциальную энергию  $\Phi(\mathbf{R})$  в конфигурационном состоянии  $\mathbf{R}$ , в принципе, можно определить из межатомных взаимодействий. Функция  $\Phi(\mathbf{R})$  будет представлять собой многомерную гиперповерхность над пространством конфигурационных состояний. Ее называют энергетическим ландшафтом.

В тех случаях, когда число степеней свободы рассматриваемой структуры не слишком велико, вся эта программа может быть реализована если не аналитически, то численно (см., например, (Wales, 2004) и цитируемую там литературу). Однако энергетические ландшафты даже небольших белков оказываются слишком сложными для такого описания. Число  $10^{100}$  дает вполне подходящее представление о числе локальных минимумов на энергетическом ландшафте белка<sup>8</sup>. Понятно, что полное описание таких энергетических ландшафтов принципиально невозможно даже численно. Описание в таких случаях нуждается, конечно, в упрощении, которое не обязано быть универсальным, но должно быть релевантным объекту. И это одна из тех теоретических проблем, с которыми тут приходится иметь дело. Заметим, что вопросы предбиологической эволюции, относящиеся к свойствам функциональных носителей и эволюции на комбинаторно больших пространствах, в действительности, порождают один и тот же тип задач — о стохастическом движении на многомерных сильно пересеченных ландшафтах. В этом смысле математическая модель многомасштабной динамики белка может рассматриваться и как модель эволюции (см., например, (Аветисов, Журавлев, 2007)).

## 2.3. «Таксономическое» приближение

Идеи, сделавшие возможным математическое описание многомасштабной подвижности белковой

<sup>8</sup> Число локальных минимумов энергетических ландшафтов глобулярных полимеров оценивается как  $\sim \exp(\varepsilon N)$ ,  $\varepsilon \sim 0,1$ , где  $N$  — число атомов.

молекулы, органически выросли из представления многомерных сильно пересеченных ландшафтов древообразными графами (Stillinger, Weber, 1984; Becker, Karplus, 1997; Wales, 1998). Такое представление основано на нескольких упрощающих шагах.

Первый шаг состоит в том, что множество всех возможных конфигурационных состояний заменяется квазиравновесными конфигурациями, которым отвечают локальные минимумы энергетического ландшафта. Физически это оправдано для сильно пересеченных ландшафтов, на которых нет «больших долин», и из почти любого состояния структура быстро «скатывается» в ближайший локальный минимум и находится в нем существенно дольше времени «скатывания». Соответственно, флуктуационная подвижность структуры представляется скачкообразными переходами между локальными энергетическими минимумами.

Заметим, что этот шаг все еще не упрощает задачу, поскольку на энергетическом ландшафте белка имеется (условно)  $10^{100}$  локальных минимумов. И для теории, и для самого белка, полное исследование такого числа минимумов невозможно.

Следующий шаг заключается в том, что для описания столь огромного числа локальных минимумов прибегают к тому же приему, что и при топографии природных ландшафтов. Используя эквипотенциальные сечения, множество минимумов разбивают на иерархически вложенные друг в друга «бассейны» минимумов (Stillinger, Weber, 1984; Becker, Karplus, 1997) — вначале выделяют большие бассейны минимумов, отвечающие переходам через высокие энергетические барьеры на ландшафте, затем в каждом из них выделяют меньшие бассейны, отделенные друг от друга более низкими барьерами, в них, в свою очередь, выделяют еще меньшие бассейны и т. д. Иерархическую структуру бассейнов принято изображать в виде древообразного графа, «листья» которого отвечают локальным минимумам ландшафта, а узлы ветвлений соответствуют «перевалам» на ландшафте, через которые осуществляется переход из одного локального минимума в другой.

На рис. 2 схематически показаны некоторые виды энергетических ландшафтов в представлении древообразных графов<sup>9</sup>.

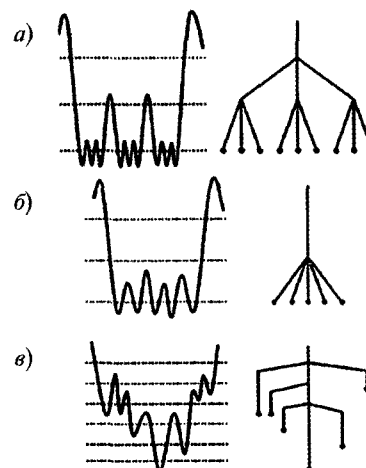


Рис. 2. Схематическое представление многомерных сильно пересеченных энергетических ландшафтов (слева) и соответствующих им древообразных графов (справа) (Wales et al., 1998)

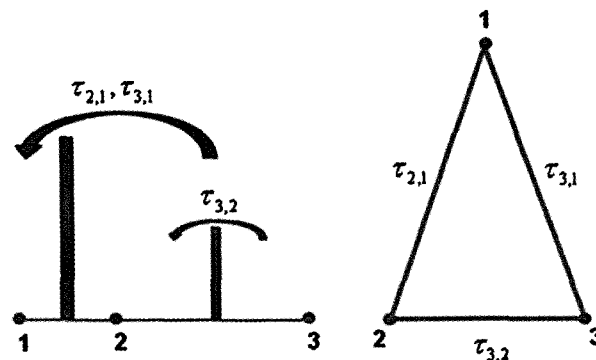


Рис. 3. Правило максимального барьера для переходов между состояниями (слева) и соотношение сторон метрического треугольника для времен этих переходов (справа)

Переход от многомерной энергетической гиперповерхности к древообразному графу предполагает, что основной вклад в вероятность перехода между двумя локальными минимумами вносит только *максимальный* барьер, разделяющий эти минимумы. В этом случае времена переходов между любыми тремя минимумами подчиняются так называемому сильному неравенству треугольника  $\tau_{2,3} \leq \max\{\tau_{1,2}, \tau_{1,3}\}$  (рис. 3). Сильное неравенство треугольника, в отличие от неравенства треугольника  $\tau_{2,3} \leq \tau_{1,2} + \tau_{1,3}$ , разрешает только равносторонние и равнобедренные треугольники с меньшим основанием. Расстояние, которое удовлетворяет сильному неравенству треугольника, называют *ультраметрическим расстоянием*, и переход к «межбассейновой» картине переходов

<sup>9</sup> Все, что излагается ниже, по существу, является обоснованием того, что энергетические ландшафты белков имеют структуру вида а) на рис. 2.

математически означает замену многомерного евклидова пространства состояний ультраметрическим пространством.

Свойства ультраметрических пространств мы поясним ниже, а сейчас выскажем одно соображение. Как указывалось выше, энергетические ландшафты белков имеют столь огромное число локальных минимумов, что, образно говоря, белок может посетить только «исчезающе малую» их часть. Для функциональных структур эта часть должна быть, в известном смысле, «репрезентативной» и отражать важные для функционирования мелкомасштабные и крупномасштабные элементы ландшафтного рельефа. Иерархическая бассейновая структура представляется едва ли не единственным способом решения такой задачи для необозримых массивов, поскольку «репрезентативными» тут являются бассейны состояний, т. е. *любое* состояние, относящееся к репрезентативному бассейну, является репрезентативным. Для осуществления функции, структура не обязана тут «отыскивать» специальные состояния среди всех возможных, ей достаточно иметь дело только с иерархическим деревом бассейнов, как своеобразным «каталогом» состояний.

#### 2.4. Последствия

Для осознания нетривиальности обсуждаемой здесь задачи, необходимо сказать о тех радикальных (для теории) последствиях, к которым приводит переход к иерархии бассейнов состояний и их ультраметрическому описанию. Эти последствия проще всего осознать, обратившись к аксиоме Архимеда. Согласно ей, любой отрезок можно перекрыть конечным числом наложений меньшего отрезка. Иначе говоря, аксиома Архимеда утверждает, что «длинный путь можно пройти малыми шагами». Интуитивно, движение так и воспринимается.

Однако для ультраметрического расстояния аксиома Архимеда *не* выполняется. Это прямое следствие сильного неравенства треугольника. В ультраметрическом пространстве нельзя пройти длинный путь, совершив серию малых перемещений. Любое число шагов фиксированной длины, в целом, составит путь длиной не больше *одного* шага. «Исследовать» ультраметрическое пространство «малыми шагами» нельзя, необходимо

делать шаги разных масштабов, от малых до сопоставимых с размерами исследуемой области. Из-за неархимедовости использование вещественных чисел для описания ультраметрического пространства также становится проблематичным. Поскольку движение в ультраметрическом пространстве нельзя описать с помощью малых перемещений, становится проблематичным и использование дифференциального исчисления, а значит и всех дифференциальных уравнений математической физики.

Для описания ультраметрических пространств требуются числа, построенные по неархимедовой норме. В математике такая числовая норма, к счастью, известна — это так называемая  $p$ -адическая норма (Владимиров и др., 1994). Множество чисел, определенных в отношении  $p$ -адической нормы, образует поле  $p$ -адических чисел. Существует математический анализ на поле  $p$ -адических чисел, в котором, конечно, нет локальных операторов и строить дифференциальные уравнения нельзя, но можно строить интегральные уравнения (Владимиров и др., 1994).

Таким образом, бассейновое приближение, в действительности, выводит описание динамики белка не только за рамки традиционных физических моделей, но и за рамки традиционной математики. Понятно, что надо иметь очень сильную мотивацию, чтобы идти на все эти «жертвы». В случае с белком цель, возможно, и оправдывает средства<sup>10</sup>. Пока только ультраметрические конструкции позволяют математически просто и удивительно точно описывать свойства многомасштабной флуктуационно-динамической подвижности белков (Avetisov et al., 2002; Аветисов и др., 2004; Avetisov, Bikulov, 2008; Аветисов, Биколов, 2009). При этом, что важно, эти конструкции оказываются универсальными для описания свойств, наблюдаемых в экспериментах разного типа.

Успешность применения ультраметрических конструкций именно к белкам позволяет думать, что иерархическая упорядоченность, возможно, есть один из базовых принципов структурно-динамической организации функциональных структур. При этом, сами белки могут быть только поздней эволюционной реализацией функциональ-

<sup>10</sup> Хотя история показывает, что цель никогда не оправдывает средства.

ных носителей, совместимой с функциональным замыканием «специфическая функция»  $\leftrightarrow$  «специфическая структура». Такое замыкание, по сути, является операциональным, реализуется в среде операциональных систем, и его нельзя перенести в статистические условия предбиологии. Однако оно, вообще говоря, и не требуется для появления самих операциональных систем.

Покажем теперь, как иерархическая упорядоченность белка «вычисляется» из наблюдаемых свойств белковой подвижности. Основным математический инструмент таких вычислений —  $p$ -адическое уравнение ультраметрической диффузии, которое в нашем случае описывает многомасштабную динамику белка. Поскольку это новый в теоретической физике инструмент, вначале поясним его конструкцию.

### 2.5. Уравнение для «межбассейновых» переходов

Не прибегая пока к  $p$ -адическим числам, запишем основное кинетическое уравнение для «межбассейновых» переходов в стандартном виде:

$$\frac{df(t)}{dt} = Wf(t), \quad (4)$$

где  $f(t)$  — вектор,  $i$ -я компонента которого есть вероятность найти систему в состоянии  $i$  ( $i$ -м локальном энергетическом минимуме) в момент времени  $t$ , а элементы кинетической матрицы  $W$  задают вероятности переходов (в единицу времени) между состояниями (локальными минимумами ландшафта). Матричному уравнению (4) отвечает система уравнений вида

$$\frac{df_i}{dt} = \sum_{j \neq i} (w(i|j)f_j - w(j|i)f_i), \quad (5)$$

правая часть которых описывает прямые и обратные переходы между  $i$ -м состоянием и всеми остальными ( $j$ -ми) состояниями. Матрица  $W$  имеет блочно-иерархическую структуру, отражающую тот факт, что переходы определяются бассейнами состояний и эти бассейны вложены друг в друга иерархическим образом (см. рис. 4).

На кинетическое уравнение (4) с матрицей  $W$  блочно-иерархического вида можно смотреть как на уравнение, описывающее случайные переходы между «листьями» древообразного графа, при

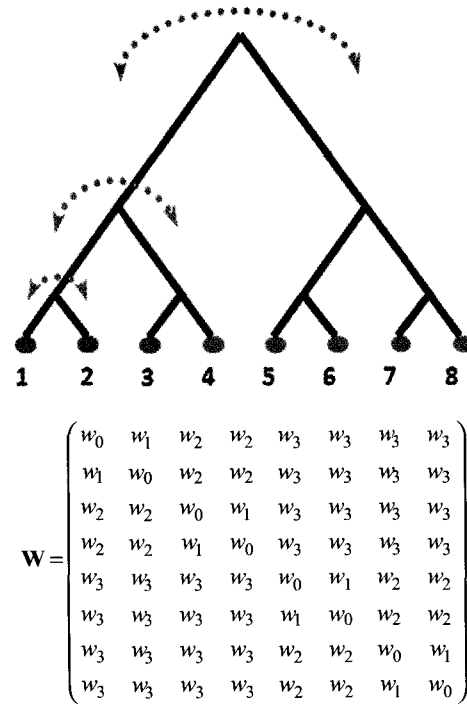


Рис. 4. Переходы на регулярном (2-адическом) дереве. Внизу показана блочно-иерархическая кинетическая матрица, отвечающая таким переходам

том понимании, что путь перехода между любой парой «листьев» проходит через вершину минимального поддерева, которому эти «листья» принадлежат. Вершину поддерева можно ассоциировать с высотой барьера перехода, тогда времена переходов ( $\tau_{ij} \sim w_{ij}^{-1}$ ) подчинены сильному неравенству треугольника. Марковский случайный процесс такого типа называют ультраметрической диффузией (см. например, (Hoffmann, Sibani, 1988; Ogielski, Stein, 1985; Rammal et al., 1986)).

### 2.6. $p$ -Адическое уравнение ультраметрической диффузии

$p$ -Адическое уравнение ультраметрической диффузии строится как континуальный аналог кинетического уравнения (4), в котором состояния параметризованы  $p$ -адическими числами. Поясним, как строится такое описание. Пусть имеется дискретный набор состояний, перенумерованных натуральными числами  $i = 1, 2, \dots, p^\Gamma$ , где  $p \geq 2$  — фиксированное простое число. Множество натуральных чисел  $\{i\}$  отобразим в множество рациональных чисел  $\{x^{(i)}\}$  по правилу



$$l: i=1+p^{-1}\sum_{\gamma=1}^{\Gamma}x_{\gamma}^{(i)}p^{\gamma}\rightarrow\sum_{\gamma=1}^{\Gamma}x_{\gamma}^{(i)}p^{-\gamma}=x^{(i)},$$

$$x_{\gamma}^{(i)}=0,\dots,p-1. \quad (6)$$

Введем расстояние между состояниями  $i$  и  $j$ , определив его как  $p$ -адическую норму разности рациональных чисел  $x^{(i)}$  и  $x^{(j)}$ ,  $d(i,j)=|x^{(i)}-x^{(j)}|_p$ . Напомним, что  $p$ -адическая норма рационального числа  $x$  определяется следующим образом. Представим рациональное число в виде  $x=p^{\gamma}\frac{m}{n}$ , где  $p$  — простое число,  $\gamma$  — целое,  $m$  и  $n$  — взаимно простые числа. По определению,  $p$ -адическая норма рационального числа  $x$  задается формулой  $|x|_p=p^{-\gamma}$ .  $p$ -Адическая норма удовлетворяет сильному неравенству треугольника и естественным образом группирует числа по норме. Именно это свойство  $p$ -адической нормы и делает  $p$ -адические числа удобными для описания бассейнов состояний.

Нас будет особенно интересовать самоподобная структура вложенных друг в друга бассейнов состояний. Такая структура отображается регулярно ветвящимися графами (см. граф вида а) на рис. 2). В этом случае элементы матрицы  $W$  определяются только ультраметрическим расстоянием  $w(i|j)=\rho(|x^{(i)}-x^{(j)}|_p)$  между соответствующими состояниями, и кинетическое уравнение (4) можно записать в виде

$$\frac{df(x,t)}{dt}=\sum_{y\neq x}\rho(|x-y|_p)[f(y,t)-f(x,t)]. \quad (7)$$

Построение  $p$ -адического уравнения ультраметрической диффузии завершается переходом от уравнения (7) к его континуальному аналогу на поле  $p$ -адических чисел  $Q_p$ :

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t}=\int_{Q_p}\rho(|x-y|_p)[f(y,t)-f(x,t)]d_p y, \quad (8)$$

где  $x\in Q_p$ ,  $t\in R$  и интегрирование ведется по мере Хаара  $d_p x$  на  $Q_p$ . Вещественнозначная (неотрицательная) функция  $f(x,t):Q_p\times R\rightarrow R$  имеет смысл распределения плотности вероятности. Интеграл  $\int_B f(x,t)d_p x$  есть вероятность найти

систему в области  $B$  ультраметрического пространства в момент времени  $t$ . Ядро интегрального оператора в уравнении (8), т. е. функция  $\rho(|x-y|_p)$ , по существу, описывает энергетический ландшафт в терминах вероятностей переходов (в единицу времени) между локальными минимумами. Масштабно-самоподобному ландшафту отвечает ядро вида  $\rho(|x-y|_p)=|x-y|_p^{-(\alpha+1)}$ , где параметр  $\alpha>0$  масштабирует иерархию энергетических барьеров, разделяющих бассейны состояний.

Имея в руках уравнение (8), покажем теперь, что иерархически самоподобная структура бассейнов состояний и энергетического ландшафта белка порождает именно те нетривиальные свойства, которые демонстрирует реальная подвижность белковой молекулы. Как отмечалось выше, мы рассмотрим только один из эпизодов этих исследований (для более полного представления, см. работы (Avetisov et al., 2002a; Avetisov et al., 2002b; Avetisov et al., 2003; Аветисов и др., 2004; Avetisov, Bikulov, 2008; Аветисов и др., 2008; Аветисов, Биккулов, 2009; Avetisov et al., 2009a; Avetisov et al., 2009b; Аветисов и др., 2009; Аветисов и др., 2011)).

## 2.7. Эксперимент

Свойства белковой подвижности, о которых пойдет речь ниже, были установлены группой Дж. Фриедриха (J. Friedrich) (Leeson, Wiersma, 1995; Schlichter et al., 2000; Schlichter, Friedrich, 2001; Herenyi et al., 2004; Ponkratov et al., 2004; Berlin et al., 2007). Флуктуационная подвижность белка исследовалась при гелиевой температуре путем измерения спектра поглощения хромофорной метки, расположенной в активном центре глобулярного белка, на большой шкале временных масштабов от 1 мин до  $10^4$  минут. Частота поглощения метки в оптическом диапазоне очень чувствительна к пространственному расположению окружающих ее атомов. По оценкам (Schlichter et al., 2000), смещения ближайших к метке атомов на расстояние порядка  $\sim 10^{-2}$  Å могут приводить к смещению частоты поглощения метки на величину порядка  $\sim 0,1$ – $1$  Гц. При низких температурах характерные времена между случайными скачками частоты поглощения метки достаточно велики, но спектр поглощения образца на 3–4 порядка шире линии поглощения метки. Для того, чтобы

«увидеть» частотные скачки, применяют следующий технический прием. Используя импульсную монохроматическую накачку на некоторой частоте поглощения, в метках инициируют необратимый (на временах наблюдений) фотопереход, в результате чего в спектре поглощения образца образуется спектральный провал с характерной шириной порядка ширины линии поглощения метки. В том случае, когда частота поглощения меток случайно меняется из-за перестроек окружения, спектральный провал уширяется, «расплываясь» вдоль частотной прямой. Это явление и называется *спектральной диффузией*.

Свойства спектральной диффузии в белках характеризовались зависимостью ширины спектрального провала  $\sigma_v$  от времени «старения»  $t_{ag}$  и времени «ожидания»<sup>11</sup>  $t_w$ . Временем старения  $t_{ag}$  назвали интервал между моментом приготовления образца (когда температура и спектр поглощения образца считаются установившимися) и моментом выжигания спектрального провала. Время ожидания  $t_w$  отсчитывалось сразу после выжигания спектрального провала.

Зависимости  $\sigma_v(t_{ag}, t_w)$  были получены для различных глобулярных белков, различных органических матриц, в которые помещались белковые молекулы, при различных температурах и температурных циклах (см. обзор (Berlin et al., 2007)). Для сравнения брались нативные белки, денатурированные белки и органические стекла. Типичные зависимости  $\sigma_v(t_{ag}, t_w)$  в нативных белках представлены на рис. 5. Для всех исследованных образцов свойства спектральной диффузии демонстрируют физическое богатство и замечательную универсальность.

*Форма линии спектрального провала.* Почти во всем временном окне наблюдения, от  $t_w \sim 10$  мин до  $t_w \sim 10^4$  мин, форма линии спектрального провала достаточно хорошо описывается гауссовским распределением. Поэтому спектральная диффузия в белках может пониматься как одномерный гауссовский случайный процесс.

*Уширение спектрального провала.* В нативных белках гауссова ширина  $\sigma_v$  спектрального

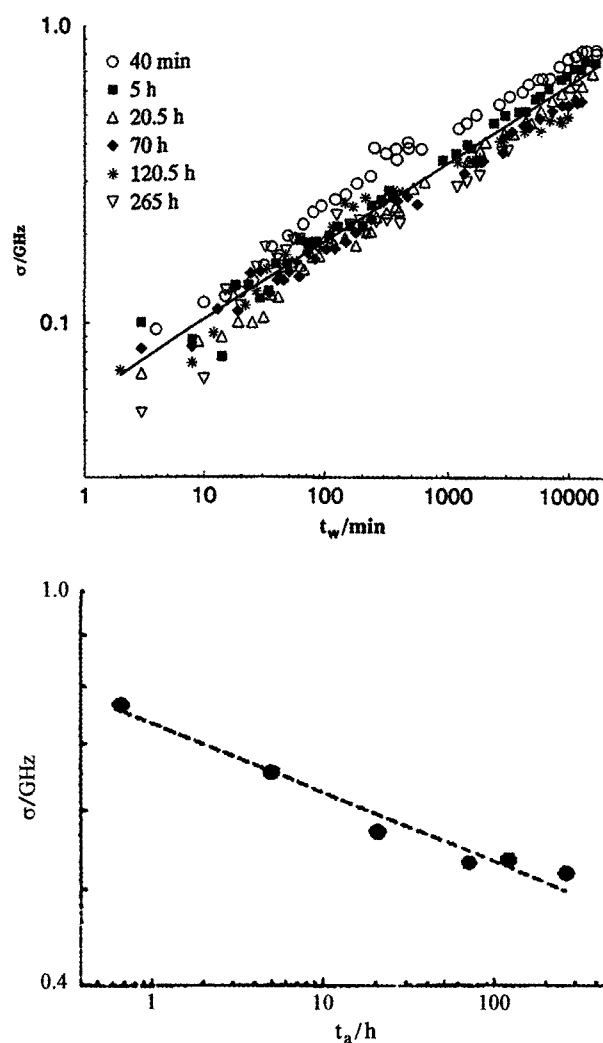


Рис. 5. Вверху показаны экспериментальных данных по уширению спектрального провала в координатах  $\log-\log$ . Время старения указано вверху слева. Степенная зависимость  $\sigma_v(t_w) \sim t_w^{0,27}$  показана прямой. Внизу показано старение спектральной диффузии, определенное для времени ожидания  $t_w = 10^4$  мин в координатах  $\log-\log$ . Пунктирной прямой показана степенная зависимость  $\sigma_v(t_{ag}) \sim t_{ag}^{-0,07}$

провала растет со временем ожидания  $t_w$  по степенному закону  $\sigma_v(t_w) \sim t_w^a$  с характерным показателем  $a = 0,27 \pm 0,03$ . Таким образом, спектральная диффузия в нативных белках резко отличается как от броуновского движения, для которого показатель  $a$  строго равен 0,5, так и от спектральной диффузии в системах, подобных стеклам, для которых  $\sigma_v(t_w) \sim \ln t_w$  (Schlichter et al., 2001). В денатурированных белках уширение спектрального провала подчиняется как раз логариф-

<sup>11</sup> Здесь используется терминология оригинальных публикаций.

мическому закону  $\sigma_v(t_w) \sim \ln t_w$  (Ponkratov et al., 2004).

Помимо этих свойств, оказалось, что спектральная диффузия в нативных белках зависит от времени старения тоже. Чем больше время старения  $t_{ag}$ , тем медленнее протекает спектральная диффузия (см. рис. 5 слева). В нативных белках старение тоже подчиняется степенному закону  $\sigma_v(t_{ag}) \sim t_{ag}^{-b}$  и тоже с универсальным показателем  $b = 0,07 \pm 0,01$ .

Покажем теперь, что все эти необычные свойства, на самом деле, порождаются самоподобной иерархией бассейнов состояний и энергетического ландшафта белка.

## 2.8. Теория

Вначале проясним, как случайные изменения частоты поглощения метки соотносятся со случайными изменениями конфигурационных состояний белковой молекулы. Для понимания этой связи просто сопоставим число состояний ближайшего окружения метки и число состояний белка. Оценку первой величины можно получить из отношения ширины спектра поглощения образца ( $\sim 10^3$  GHz) к ширине отдельной линии поглощения метки ( $\sim 0,1$  GHz). Это дает около  $10^4 \approx 2^{13}$  линий в спектре образца, т. е. окружение метки имеет десяток степеней свободы с несколькими состояниями по каждой из них. В отличие от этого, белок имеет сотни степеней свободы и число состояний белковой молекулы выражается такими числами, как, например,  $2^{100}$ . Сопоставляя числа  $2^{13}$  и  $2^{100}$ , при всей условности этих оценок, определенно можно утверждать, что «почти все» переходы между конфигурационными состояниями белка *не затрагивают* ближайшего окружения метки. Иначе говоря, случайные скачки частоты поглощения метки есть *редкие события* среди переходов между конфигурационными состояниями белка. Такие редкие события обусловлены переходами в очень определенные состояния, которые мы назвали «нулями» стохастической траектории белка, а временную последовательность посещений таких состояний — «скоплениями нулей»<sup>12</sup>. Спектральную диффу-

зию, таким образом, следует понимать как *одномерный гауссовский случайный процесс, временная серия которого задается скоплениями нулей стохастической траектории белка*. Подчеркнем, что сама спектральная диффузия (за которой наблюдают) развивается вдоль частотной прямой, а стохастическая траектория белка (о которой хотя что-то узнать) развивается в многомерном пространстве конфигурационных состояний, которое в «бассейновом» приближении описывается ультраметрическим пространством.

Пусть спектральная диффузия есть марковский случайный процесс с независимыми приращениями:

$$\nu(\tau) = \bar{\nu} + \sum_{i=1}^{n(\tau)} \Delta \nu_i, \quad (9)$$

где  $\bar{\nu}$  — среднее по ансамблю значение частоты (частота выжигания спектрального провала) и  $\Delta \nu_i$  есть случайные изменения частоты поглощения метки, возникающие в моменты попадания динамической траектории белка в «нули». Для простоты будем считать, что  $\Delta \nu_i$  может принимать значения  $\pm \Delta$  с вероятностью 0,5. Случайная величина  $n(\tau)$  есть число попаданий динамической траектории белка в «нули» за интервал времени  $\tau = [t_{ag}, t_{ag} + t_w]$ . Дисперсия  $\sigma_v^2(t_{ag}, t_w)$  случайного процесса (9) растет со временем ожидания  $t_w$  так же, как *среднее* значение  $n(\tau)$ :

$$\begin{aligned} \sigma_v^2(t_{ag}, t_w) &= \left\langle \left( \sum_{i=1}^{n(\tau)} \Delta \nu_i \right)^2 \right\rangle_n = \\ &= \Delta \cdot \langle n(\tau) \rangle_n = \Delta \cdot \bar{n}(t_{ag}, t_w). \end{aligned} \quad (10)$$

Поэтому все, что нужно, — это найти для ультраметрической диффузии среднее число «нулей» за интервал времени  $\tau = [t_{ag}, t_{ag} + t_w]$ . Математически строгое исследование этой задачи дано в (Аветисов и др., 2009). Мы ограничимся здесь более прозрачным физическим рассмотрением.

Пусть стохастические траектории белка описываются уравнением ультраметрической диффузии

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int_{Q_p} |x - y|_p^{-(\alpha+1)} [f(y, t) - f(x, t)] d_p y. \quad (11)$$

<sup>12</sup> Эти термины заимствованы из классической задачи о распределении «нулей» броуновской траектории.

Здесь обозначения такие же, как и в уравнении (8). Вид ядра интегрального оператора в правой части (11) отражает иерархическую структуру и масштабное самоподобие энергетического ландшафта<sup>13</sup>. Параметр  $\alpha$  ядра интегрального оператора в (11) масштабирует иерархию времен переходов между бассейнами состояний белковой молекулы. Используя (11), запишем уравнение для вероятности найти белковую молекулу в каком-либо из «нулей» в момент времени  $t$ ,  $S(t) = \int_{|x|_p \leq 1} f(x, t) d_p x$ :

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = -B(\alpha)S(t) + G(t). \quad (12)$$

Здесь  $G(t) = \int_{|x|_p > 1} |x|_p^{-(\alpha+1)} f(x, t) d_p x$ ,  $B(\alpha)$  — коэффициент, зависящий только от  $\alpha$ . Величину  $G(t)$  можно понимать как среднее по ансамблю число попаданий в «нули» за единицу времени. Тогда уравнение для среднего числа «нулей» на интервале времени  $\tau = [t_{ag}, t_{ag} + t_w]$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \bar{n}(t_{ag}, t_w) &= \int_{t_{ag}}^{t_{ag}+t_w} G(t) dt = \\ &= B(\alpha) \int_{t_{ag}}^{t_{ag}+t_w} S(t) dt + [S(t_{ag} + t_w) - S(t_{ag})]. \end{aligned} \quad (13)$$

Для решения этого уравнения достаточно определить функцию  $S(t)$ . Она может быть вычислена из решения задачи Коши для уравнения (11) и начального условия

$$f(x, 0) = \begin{cases} 1, & |x|_p \leq 1 \\ 0, & |x|_p > 1 \end{cases}.$$

В результате имеем

$$S(t) = (1 - p^{-1}) \sum_{\gamma=0}^{\infty} p^{-\gamma} \exp(-p^{\alpha\gamma} t). \quad (14)$$

При  $t \gg 1$  функция  $S(t)$  имеет простую оценку (Аветисов и др., 2004; Аветисов, Биколов, 2008):

$$S(t) \sim t^{-\frac{1}{\alpha}}. \quad (15)$$

Собирая теперь (10), (13) и (15) и пренебрегая членами порядка  $\sim t^{-\frac{1}{\alpha}}$ , получаем

$$\sigma_v(t_{ag}, t_w) \sim \left[ (t_{ag} + t_w)^{\frac{\alpha-1}{2\alpha}} - (t_{ag})^{\frac{\alpha-1}{2\alpha}} \right]. \quad (16)$$

Из (16) нетрудно получить степенные аппроксимации, использованные на рис. 5 для представления экспериментальных данных. Для этого необходимо учесть, что вероятность обнаружить белковую молекулу в конфигурационном состоянии, отвечающем одному из «нулей», уменьшается со временем старения как  $S(t_{ag}) \sim (t_{ag})^{-\frac{1}{\alpha}}$ . Тогда, нормируя распределение числа попаданий  $P(n(\tau))$  на часть траекторий, стартующих из «нуля» в момент выжигания спектрального провала, и переопределяя выражения (10), (13) и (15), нетрудно получить степенные законы уширения и старения спектральной диффузии в виде степенных законов (см. (Аветисов, Биколов, 2008; Аветисов et al., 2009b)):

$$\sigma_v(t_{ag}, t_w) \sim t_{ag}^{-\frac{\alpha-1}{2\alpha(2\alpha-1)}} t_w^{\frac{\alpha-1}{2\alpha}}. \quad (17)$$

Эти зависимости показаны на рис. 6 (для сравнения с экспериментальными данными см. рис. 5).

Таким образом, столь необычные свойства спектральной диффузии в белках, на самом деле, определяются самой иерархической структурой и масштабным самоподобием энергетического ландшафта. Такое же результат удастся получить и при описании аномальных свойств кинетики связывания СО миоглобином (Аветисов et al., 2002; Аветисов и др., 2004). В этих экспериментах прямо исследовалось влияние белковой подвижности на кинетику ферментативной реакции (Frauenfelder, 1987; Steinbach et al., 1991).

Все это дает серьезные основания полагать, что конфигурационные состояния и энергетические ландшафты белков и в самом деле обладают иерархическим масштабным самоподобием, и наши представления о белке, как прототипе молекулярной машины, должны быть расширены существенным образом.

<sup>13</sup> Отдельное теоретическое исследование показало, что только ядро с такими свойствами отвечает наблюдаемым свойствам белковой подвижности (Аветисов et al., 2003).

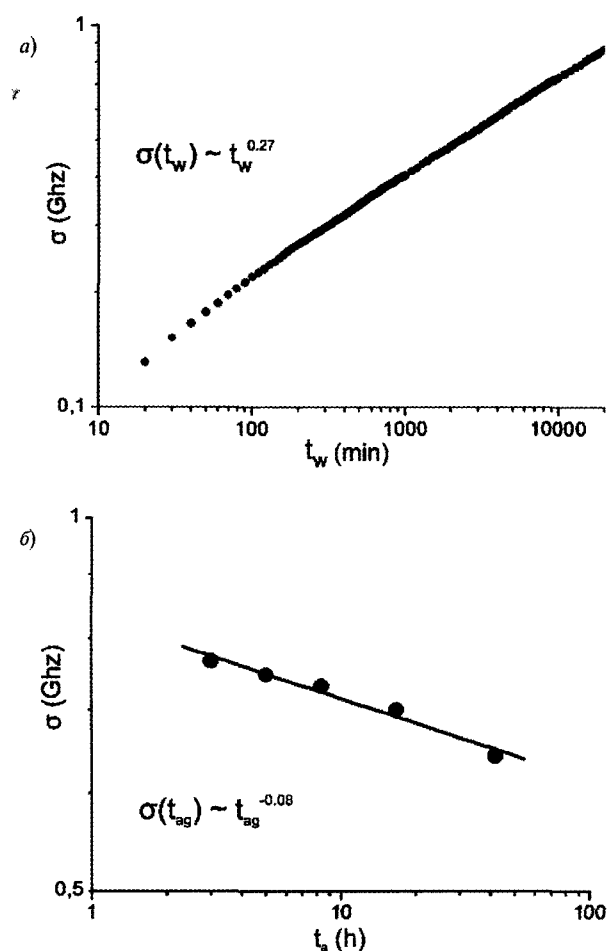


Рис. 6. Уширение (вверху) и старение (внизу) спектральной диффузии, полученные согласно выражениям (3)–(6) для значений параметров  $\alpha = 2,2$  и  $\Delta = 0,3$  GHz

## Заключение

В данной статье мы попытались показать, почему природа, прежде чем войти в ту стадию эволюции, которую принято ассоциировать с биологической эволюцией, должна была создать технологию точного манипулирования на атомно-молекулярном уровне. Для такой технологии нужны были «инструменты» (носители селективных функций), выполняющие операции так точно, как это требуется для отбора «специфических структур». Понятно, что если бы удалось показать, что такие функциональные структуры могли возникать в абиогенных условиях, то многие принципиальные проблемы теории предбиологической эволюции если и не были бы сняты полностью, то, по крайней мере, перешли бы в плоскость формирования и развития *операционных* систем

химической природы. Для этого необходимо решить очень непростую задачу — создать искусственную «молекулярную машину», не используя РНК и белки в качестве *структурных* прототипов, причем такую, которая с физической точки зрения не была бы «артефактом», т. е. ее существование в абиогенных условиях было бы хорошо обосновано в терминах статистической физики. Но первый же вопрос, который тут возникает, — «Что такое молекулярная машина с точки зрения физики?» — пока не имеет ясного ответа<sup>14</sup>. Теоретическая физика «сложных систем» пока только формируется, и то, как она иногда выглядит, показано в разделах, посвященных описанию подвижности белковой молекулы.

Помимо ограничений, связанных с развитием теоретической физики «сложных систем», отсутствие видимого прогресса в решении проблемы возникновения жизни, как представляется, в значительной степени обусловлено «химическими» и «биологическими» стереотипами. Добиологический этап эволюции, как правило, понимается как этап, на котором возникли все «принципиально важные» компоненты клетки, от органических соединений, различных функциональных структур макромолекулярного и супрамолекулярного уровня типа «-аз» и «-ом» и до специальных функциональных модулей подобных трансляции, транскрипции, кодирования и т. д. Такое понимание содержания предбиологической эволюции, устойчиво бытовавшее в XX столетии, теперь представляется более чем сомнительным. Клетка — как бы она ни была «упрощена» (см., например, (Koonin, 2003)) — является автономной операциональной системой высокого уровня, в которой реализовано *функциональное замыкание* «специфическая структура»  $\leftrightarrow$  «специфическая функция». Такое замыкание нельзя перенести в статистически контролируемые условия (блестящее исследование этого вопроса дано, например, в (Rosen, 1991)). Однако функциональное замыкание, которое действительно является базовым свойством структурно-функциональной организации клетки, есть свойство операциональных систем определенного класса, и в силу тех фундаментальных ограничений, которые обсуждались и в данной статье, этот класс не мог быть «первичным».

<sup>14</sup> Чего уж тут говорить о «жизни»!

Мы полагаем, что предбиологический этап эволюции — это этап переходных форм функциональных структур и операциональных систем, которые, вполне возможно, были полностью утилизированы в ходе дальнейшей эволюции. В этом смысле биология не имеет «аналитического продолжения» в предбиологию, и ни макромолекулярные компоненты клетки, ни ее структурно-функциональная организация не являются *прототипами* переходных форм.

В общем, все это вполне банально. Ведь никто не обсуждает возможность образования планет в эпоху нарушения барионной асимметрии. Конечно, теория Большого взрыва, в которой нашлось место и для нарушения барионной асимметрии, и для формирования планет, опирается на наблюдения, однако не только на них. Она опирается на весьма нетривиальный анализ того, какой из атрибутов наблюдаемой Вселенной является действительно реликтовым. В той же ситуации находится и наблюдатель живой природы. Но в отличие от космологической теории, попытки построить сценарий предбиологической эволюции, как правило, основаны не на «реликтовых» свойствах «живой природы», а либо на биологических структурах и функциях развитой формы жизни, либо на малосодержательных ассоциациях, подобных коацерватам Опарина или протеиноидам Фокса.

Реликтовые свойства «живой природы» предстоит еще открыть. В отношении носителей селективных функций, таким свойством может быть «скрытая» упорядоченность белков, которая заключена в иерархической структуре и масштабном самоподобии их энергетических ландшафтов. И в контексте предбиологической эволюции представляется важным понять, можно ли реализовать иерархическую упорядоченность путем фолдинга *неспецифической* макромолекулярной структуры, и может ли такая реализация быть «молекулярной машиной». Эти вопросы находятся сейчас в стадии изучения.

## Литература

- Аветисов В. А., Бикулов А. Х. (2009) Об ультраметричности флуктуационно динамической подвижности белковых молекул. Труды математического института им. В. А. Стеклова, 265, 82–89.
- Аветисов В. А., Бикулов А. Х., Васильев О. А., Нечаев С. К., Чертович А. В. (2009) О некоторых физических приложениях случайных иерархических матриц. ЖЭТФ, 136, 566–588.
- Аветисов В. А., Бикулов А. Х., Зубарев А. П. (2011) О математическом моделировании молекулярных «нано-машин». Вестник СамГТУ — серия физ.-мат. науки. № 1(22). С. 9–15.
- Аветисов В. А., Бикулов А. Х., Зубарев А. П. (2008) О распределении моментов времени первого возвращения для ультраметрического случайного блуждания. Вестник СамГУ — Естественнонаучная серия. № 8/1 (67). С. 8–21.
- Аветисов В. А., Бикулов А. Х., Осипов В. А. (2004)  $p$ -Адические модели ультраметрической диффузии в конформационной динамике макромолекул. Труды Математического института им. В. А. Стеклова. 245, 55–64.
- Аветисов В. А., Гольданский В. И. (1996) Физические аспекты нарушения зеркальной симметрии биологического мира. УФН, 166 (8), 873–891; Avetisov V. A., Goldanskii V. I. (1996) Mirror symmetry breaking at the molecular level, PNAS USA 93, 11435–11442.
- Аветисов В. А., Журавлев Ю. Н. (2007) Эволюционная интерпретация  $p$ -адического уравнения ультраметрической диффузии. ДАН, 414(3), 309–312.
- Блюменфельд Л. А. (1977) Проблемы биологической физики. М: Наука. С. 336.
- Владимиров В. С., Волович И. В., Зеленов Е. И. (1994)  $p$ -Адический анализ и математическая физика. М: Физматлит. С. 352.
- Специальный выпуск журнала Origin of Life and Evolution of the Biosphere, 37 (2007), посвященный конференции Basic Questions about the Origin of Life, Erice-Sicily, 2006.
- Avetisov V. A., Bikulov A. Kh. (2008) Protein ultrametricity and spectral diffusion in deeply frozen proteins. Biophysics Reviews and Letters, 3(3) 387–396.
- Avetisov V. A., Bikulov A. Kh., Kozyrev S. V. (2002a) Application of  $p$ -adic analysis to model of breaking of replica symmetry. J. Phys. A: Math. and Gen. 32, 8785–8791.
- Avetisov V. A., Bikulov A. Kh., Kozyrev S. V., Osipov V. A. (2002b)  $p$ -Adic models of ultrametric diffusion constrained by hierarchical energy landscapes. J. Phys. A: Math. and Gen. 35, 177–189.
- Avetisov V. A., Bikulov A. Kh., Nechaev S. K. (2009a) Random hierarchical matrices: from elements of  $p$ -adic analysis to polymers on disordered trees. J. Phys. A: Math. and Theor. 42, 075001–075010.
- Avetisov V. A., Bikulov A. Kh., Osipov V. A. (2003)  $p$ -Adic description of characteristic relaxation in complex systems. J. Phys. A: Math. and Gen. 36, 4239–4246.

- Avetisov V. A., Bikulov A. Kh., Zubarev A. P.* (2009b) First passage times and number of returns for ultrametric  $\ast$  random walk. *J. Phys. A: Math. Theor.* 42, 085003–085021.
- Becker O. M., Karplus M.* (1997) The topology of multi-dimensional protein energy surfaces: theory and application to peptide structure and kinetics. *J. Chem. Phys.* 106, 1495–1512.
- Berlin Yu., Burin A., Friedrich J., Köhler J.* (2007) Low temperature spectroscopy of proteins. *Phys. of Life Rev.* 4, 65–89.
- Eigen M., McCaskil J., Schuster P. J.* (1988) Evolution of quasi-spices. *J. Phys. Chem.* 92, 6881–6887.
- Fernando C., Rowe J.* (2008) The origin of autonomous argents by natural selection. *Biosystems* 91, 355–373.
- Frauenfelder H.* (1987) The connection between low-temperature kinetics and life, in *Protein Structures / Eds. R. Austin et al.* Springer-Verlag: New York. P. 245–261.
- Herenyi L., Szigeti K., Fidy J., Temesvari T., Schlichter J., Friedrich J.* (2004) Aging dynamics in globular proteins: summary and analysis of experimental results and simulation by a modified trap model. *Eur. Biophys. J.* 33, 68–75.
- Hoffmann K. H., Sibani P.* (1988) Diffusion in hierarchies. *Phys. Rev. A*, 38, 4261–4275.
- Koonin E. V.* (2003) Comparative genomics, minimal gene-sets and the last universal common ancestor. *Nat. Rev. Microbiol.* 1, 127–136.
- Leeson D. Th., Wiersma D. A.* (1995) Looking into the energy landscape of myoglobin. *Nature Struct. Biol.* 2, 848–851.
- Leuthäusser I.* (1987) Statistical mechanics of Eigen's Evolution Model. *J. Stat. Phys.* 48, 343; *Tarazona P.* (1992) Error threshold for molecular quasispecies as phase transition: From the landscapes to spin-glass models. *Phys. Rew. A* 45, 6038–6050.
- Ogielski A. T., Stein D. L.* (1985) Dynamics on ultrametric spaces. *Phys. Rev. Lett.* 55, 1634–1637.
- Pande V. S., Grosberg A. Y., Tanaka T.* (1994) Non-randomness in protein sequences: evidence for a physical driven stage in evolution. *PNAS USA* 91 12972–12975.
- Ponkratov V. V., Friedrich J., Burin A. L., Berlin Yu. A.* (2004) Physics of proteins at low temperature. *J. Low Temp. Phys.* 137, 289–317.
- Rammal R., Toulouse G., Virasoro M. A.* (1986) Ultrametricity for physicists. *Rev. Mod. Phys.* 58, 3, 765–788.
- Rosen R.* (1991) *Life Itself*, Columbia University Press: N.-Y. P. 281.
- Schlichter J., Friedrich J.* (2001) *Chem J. Phys.* 114, 8718–8722.
- Schlichter J., Friedrich J., Herenyi L., Fidy J.* (2000) Protein dynamics at low temperatures. *J. Chem. Phys.* 112, 3045–3050.
- Steinbach P. J., Ansari A., Berendzen J., Braunstein D., Chu K., Cowen B., Ehrernstein D., Frauenfelder G., Johnson J. B., Lamb D. C., Luck S., Nienhaus G. U., Orinos P., Phillip R., Xie A., Young R.* (1991) Ligand binding to heme proteins: connections between dynamics and functions. *Biochemistry* 30, 3988–3997.
- Stillinger F. H., Weber T. A.* (1984) Packing structures and transitions in liquids and solids. *Science.* 225, 983–1007.
- Varfolomeev S. D.* (2007) *Mendeleev Commun.* 17, 7; *Варфоломеев С. Д. и др.* (2008) Проблемы возникновения и эволюции биосферы / ред. Э. М. Галимов. М. С. 57.
- Vasas V., Fernando C., Santos M., Kauffmann S., Szathmari E.* (2012) Evolution before genes. *Biology Direct* 7 : 1 doi 1186/1745–6150–7–1.
- Wales D. J.* (2004) *Energy Landscapes. Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses.* Cambridge: Cambridge University Press. P. 692.
- Wales D. J., Miller M. A., Walsh T. R.* (1998) Archetypal energy landscapes. *Nature*, 394 758–761.
- Zhuravlev Yu. N., Avetisov V. A.* (2006) The definition of life in the context of its origin. *Biogeosciences* 3 281–291; *Zhuravlev Yu. N., Avetisov V. A.* (2008) Hierarchical scale-free representation of biological realm — its origin and evolution. *Biosphere Origin and Evolution*, Eds. Dobretsov N. Kolchanov N., Rozanov A, Zavarzin G. New York: Springer, 69–88; *Zhuravlev Yu. N., Avetisov V. A.* (In Tech: 2011) Srtuctute-functional analysis of transformation events. in *Genetic Transformation*, ed. M. Alvarez, 29–52.

---

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ, РЕШАЕМЫЕ СРЕДСТВАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

---

В. А. Дементьев

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.  
d\_vasily@mail.ru

Показано, что объединение объектов микромира в ансамбли может сопровождаться самопроизвольным ограничением степеней свободы ранее свободных объектов ради целостности всего ансамбля. Теряя неограниченные возможности движения отдельных электронов и ядер атомов, настраивая высокую согласованность их движений в пределах самопроизвольно наложенных ограничений, образующиеся ансамбли (молекулы и супрамолекулы) приобретают новые возможности для построения ансамблей нового типа, обладающих еще более богатыми эволюционными свойствами. В этом состоит цель и смысл химической эволюции. Этот вывод, подтвержденный молекулярным моделированием, полностью согласуется с концепцией эволюции Э. М. Галимова и придает этой концепции количественный характер. На определенном этапе усложнения объектов химическая эволюция постепенно перерастает в предбиологическую, что показано на примере механизма ферментативных реакций.

### Введение

Проблемы добиологической и ранней биологической эволюции мира органических молекул исследуются, в основном, биофизическими методами. Обзор полученных в этих исследованиях результатов можно найти, например, в фундаментальном труде М. В. Волькенштейна (*Волькенштейн, 1988*). Там же приводятся данные, которые могут быть проинтерпретированы в рамках общих моделей физики молекул. Обращает на себя внимание тот факт, что все накопленные таким образом данные получили пока лишь качественное объяснение, что предлагаемые и обсуждаемые теории носят характер пусть обоснованных, но предположений. Это связано с принципиальной сложностью самого явления эволюции органического вещества, требующего описания в рамках весьма сложных физических моделей. Такие модели не допускают количественной проработки, а натуральный химический эксперимент, который мог бы подтвердить предполагаемые механизмы длительной эволюции, практически невозможно даже поставить.

В настоящее время положение может и должно измениться в связи с прогрессом в физической

теории сложных молекулярных систем. Построена последовательная количественная квантовая теория элементарного акта химического превращения, а также процессов миграции энергии в молекулярных пространствах, процессов создания и передачи химической информации с помощью механизмов изомер-изомерных переходов в крупных органических молекулах (*Грибов, 2006*). Теория доведена до стадии конструирования хорошо параметризованных моделей и вычислительных алгоритмов, что позволяет отвечать количественно на очень непростые вопросы:

- Каковы физические условия прохождения предполагаемой реакции?
- Какие промежуточные ненаблюдаемые в эксперименте продукты участвуют в процессе?
- Какова кинетика этого процесса?

Ясно, что возможность ставить такие вопросы и отвечать на них в ходе компьютерных вычислительных экспериментов ведет к резкому расширению уже имеющихся возможностей и средств молекулярного моделирования.

Вот реальная ситуация, случившаяся недавно на конференции по молекулярному моделированию. Прослушав доклад о распознавании экспериментной системой пространственной структуры



сложного природного органического соединения, академик Э. М. Галимов задал вопрос: может ли такая система прояснить историю возникновения данного вещества в природных условиях? Был дан ответ: нет, не может, поскольку физические приборы собирают, а экспертная система интерпретирует сигналы, связанные лишь с нынешним фиксированным состоянием молекулы. Сегодня же появилась возможность не ставить на этом точку. Экспертная система может выдать информацию о структурных взаимоотношениях всех фрагментов распознанного соединения. Исследователь может предположить историю создания сложной молекулы из этих фрагментов. А с помощью оценки вероятностей всех промежуточных реакций методами, описанными в (Грибов, Баранов, 2006), теперь можно проверить правдоподобность всех сделанных предположений и отобрать наиболее реалистичные пути частной эволюции, приводящей к синтезу данного вещества в природных условиях.

Имеется заметное ограничение на возможности широкого использования теории (Грибов, Баранов, 2006) в решении вопросов, подобных этому. Теория выдает количественные результаты лишь после построения хорошо параметризованных моделей молекул, участвующих в исследуемом химическом превращении, и после проведения довольно сложных вычислений. При этом необходимо промоделировать многочисленные электронные, колебательные и вибронные состояния всех исходных, промежуточных и конечных молекулярных структур. Это большая творческая работа, не сводящаяся к использованию стандартных сервисных программ.

В данной работе ставится задача построения методики упрощенной диагностики химических превращений и приводятся примеры ее использования при решении некоторых вопросов добиологической и ранней биологической эволюции. Разрабатываемая методика, с одной стороны, полностью опирается на последовательные квантовые положения теории (Грибов, Баранов, 2006) и тем самым позволяет получать весьма правдоподобные результаты. С другой стороны, она требует значительно меньшей вычислительной работы. Конечно, создание моделей участвующих в химическом превращении соединений является принципиально творческим актом, не сводимым к вы-

числениям. Но и в этом пункте предлагаемая методика существенно упрощает и облегчает работу исследователя, поскольку в ней нужно построить лишь колебательные модели соединений, а не весь квантовый ряд моделей. Что же касается вычислений, то они проводятся автоматически с помощью сервисных программ, построенных специально для этой цели в рамках работ по Программе Президиума РАН № 24.

### 1. Упрощенная методика диагностики химических превращений, основанная на последовательных квантовых представлениях

В процессе разработки данной методики использованы следующие положения последовательной квантовой теории (Грибов, Баранов, 2006).

1. Акт химического превращения состоит в переходе молекулярной системы из одного стационарного состояния I в новое стационарное состояние II. Переход связан с выделением кванта энергии. Никакие промежуточные состояния между I и II не рассматриваются.
2. Наиболее вероятен такой переход между I и II, когда имеется резонанс между этими состояниями. Тогда состояние системы является вырожденным, то есть ее полная волновая функция есть смесь волновых функций обоих состояний. Система периодически переходит из состояния I в II и назад в I, пока спонтанная или вынужденная потеря определенного кванта энергии не закрепит систему в новом состоянии I\* с конфигурацией состояния I (переход не состоялся), либо в новом состоянии II\* с конфигурацией состояния II (переход состоялся). В возбужденном состоянии со смешанной волновой функцией система совершает периодические квантовые биения между конфигурациями I и II. Эти биения можно наблюдать непосредственно в явлении, называемом «спектроскопия изолированной молекулы», либо опосредованно в фемтосекундной спектроскопии.
3. Частота квантовых биений, а с ней вероятность и скорость химического превращения

определяются особенностями колебательных состояний системы в конфигурациях I и II, а не электронными состояниями. Последние определяют необходимые условия превращения через электронные энергии двух конфигураций системы. Колебательные же состояния определяют достаточные условия превращения через интеграл перекрывания колебательных волновых функций двух конфигураций системы.

4. Химическое превращение всегда осуществляется локально, в соответствии с фундаментальным принципом близкодействия, на котором основаны все природные закономерности. Элементарный акт химического превращения состоит в изменении местоположений нескольких ядер атомов, которые в своих перемещениях находят для себя новые локальные потенциальные ямы и закрепляются в них. Электронные плотности молекулы при этом приспособляются к новой ядерной конфигурации, давая после потери энергии системой новое электронно-колебательное состояние молекулярной системы.

К этим положениям мы добавили следующее утверждение, справедливость которого специально исследована и проиллюстрирована в рамках данной работы.

**Между строгой квантовой картиной колебательного состояния молекулярной системы и классической картиной колебаний ядер имеется глубокое содержательное соответствие, которое может быть выражено качественно и количественно. Это соответствие проявляется не только для высоковозбужденных колебательных состояний молекул (в согласии с общим квантово-механическим принципом соответствия), но четко прослеживается, начиная с самых низших колебательных состояний.**

Имеющееся у нас доказательство справедливости этого утверждения должно составлять содержание специальной публикации, выходящей за рамки Программы № 24.

Отметим лишь те моменты этого соответствия, которые прямо используются в упрощенной диагностике химических превращений.

**Строгая согласованность всех внутренних молекулярных движений.** Как в классической, так и в квантовой модели стационарного состоя-

ния молекулы сохраняются энергия, импульс и момент импульса системы частиц. Это означает, что в любом эксперименте, связанном с зондированием молекулярного пространства, невозможно обнаруживать произвольное сочетание положений и импульсов ядер в пределах вероятных областей их существования. Нативный вероятностный характер поведения ядер проявится в таком эксперименте весьма определенным образом. Если в случайном зондировании какое-то из ядер обнаружено в определенной случайной точке пространства, то остальные ядра в данном эксперименте проявят себя уже не в случайных положениях, а в строго определенных. Вероятностный характер жизни ядерной системы молекулы проявляется лишь в том, что в двух последовательных зондированиях молекулы будут найдены разные случайные положения всей системы ядер. Ядра в различные моменты времени совершают согласованные переходы из одной конфигурации в другую, допустимую конкретным видом колебательной волновой функции в данном стационарном состоянии. Квантовая природа системы ядер не позволяет описать траектории таких перемещений, но сами движения ядер в квантовой модели молекулы не отменяются. Поэтому классическая картина колебаний ядерной системы правильно передает жизнь этой системы до тех пор, пока мы не утверждаем, что нам известны конкретные траектории ядер. Отдельные же характеристики таких допустимых перемещений всех ядер молекулы нами могут быть очень хорошо предсказаны теорией, а также зафиксированы в подходящем макроскопическом эксперименте.

**Характеристики допустимых перемещений всех ядер молекулы одинаково хорошо описываются и квантовой, и классической моделью молекулы.** Требуется лишь наложить те ограничения на движения ядер, которые вытекают из законов сохранения энергии, импульса и момента импульса молекулы в ее стационарном состоянии. Практически можно представлять себе ясную классическую картину нормальных колебаний ядер молекулы, если дополнить эту картину дискретным характером энергетического колебательного спектра молекулы, а также зависимостью квантовых амплитуд колебаний от степени возбуждения системы.

С учетом всех приведенных выше соображений упрощенная диагностика химических превращений в изолированной молекулярной системе строится следующим образом.

Для исследования процессов распространения колебательной энергии по протяженной молекулярной среде создается колебательная модель этой среды. Это делается в рамках теории колебаний молекул (Грибов, 2008) и разработанных нами программ визуального моделирования. На выходе программ получается наглядная и в то же время количественная картина миграции колебательной энергии вдоль молекулярного пространства.

Для исследования механизмов реакций разложения, присоединения и изомеризации создаются две колебательные модели, описывающие колебания системы в двух стационарных состояниях. Состояние I моделируется колебаниями в конфигурации «до прохождения реакции». Состояние II моделируется колебаниями в конфигурации «после прохождения реакции». Программы визуального моделирования дают наглядную картину колебаний системы в состояниях I и II. Задавая различные возбуждения, можно наблюдать перемещения тех атомов, которые непосредственно участвуют в элементарном акте реакции, то есть в реакционном центре молекулярной системы. Это сразу позволяет увидеть, есть ли у системы возможность одновременно приблизить нужные атомы к тем областям молекулярного пространства, где они попадут в новые для них потенциальные ямы. Пользуясь значениями квантовых амплитуд смещений всех ядер системы, программы подсчитывают значение нормы вектора расстояний между теми ядрами, которые должны достаточно сблизиться для осуществления исследуемой реакции. Таким образом, компьютерный эксперимент по наблюдению колебаний молекул является не только качественным, но и полуколичественным.

Отнесение проводимого эксперимента к категории полуколичественных связано с тем, что сближение атомов является необходимым, но не достаточным условием осуществления реакции. Таким достаточным условием является отличная от нуля величина интеграла перекрывания колебательных волновых функций двух стационарных состояний. Вычисление таких многомерных интегралов представляет собой сложную задачу, которая

не может быть решена систематическими стандартными методами. Однако при необходимости дать более определенный ответ на вопрос, может ли произойти данная реакция при данных условиях возбуждения молекулярной системы, мы предлагаем пользоваться упрощенным способом (Грибов, Дементьев, Михайлов, 2008). Он сводится к вычислению вектора расстояния между состояниями I и II в пространстве нормальных координат исследуемой молекулярной системы. Оценка этого вектора проводится уже с помощью наших сервисных программ на базе приготовленных моделей состояний I и II.

В результате таких простых вычислительных экспериментов можно сравнительно просто и быстро провести диагностику предполагаемой химической реакции и ответить на вопрос, возможна ли такая реакция в заданных физических условиях. Если же проводится исследование ряда структурно родственных молекулярных систем, то можно получить и полуколичественную относительную оценку вероятностей прохождения заданной реакции в сходных по структуре органических соединениях.

Некоторое усложнение моделей требуется для учета влияния окружающей среды, в которую помещена исследуемая система, однако это не представляет собой принципиальной трудности для программ визуального моделирования колебаний молекул.

Конечно, создание моделей колебательных состояний сложных органических соединений является творческим процессом. Здесь никакие программы не могут заменить исследователя. Но наличие возможностей визуального моделирования молекул и коллекции готовых колебательных моделей с надежными параметрами весьма облегчают исследование элементарного акта химического превращения. Это и позволяет говорить о появлении упрощенной диагностики реакций. О такой диагностике в научной литературе давно шла речь, но предлагавшиеся ранее методики были неработоспособными, поскольку они строились на чисто классических представлениях, что принципиально недопустимо при исследовании поведения микросистем. Предлагаемая здесь диагностика базируется на сочетании классического анализа колебаний молекул с последовательным квантовым рассмотрением процессов, и она пока-

зала свою работоспособность. В данной работе в качестве иллюстраций предлагаются такие результаты, которые имеют отношение к прояснению непростых вопросов эволюции мира органических молекул.

## 2. Согласованность внутримолекулярных движений есть важный фактор химической эволюции

На семинаре по молекулярным основам эволюции живого вещества (*Семинар, 2010*), было высказано предположение, что природа знает общий закон, по которому действуют движущие силы эволюции. Если это так, то мы имеем объективную возможность выявить внутренние причины, понуждающие органический мир к развитию, а также конкретные физические и химические механизмы, определяющие направление и скорость этого движения.

Позволим себе заметить, и это было сказано нами на семинаре (*Семинар, 2010*), что частично этот закон уже выявлен. В монографии (*Галимов, 2001*) уже сказано, что сущность эволюции заключена во все возрастающем упорядочении вещества. Механизм же упорядочения состоит в последовательном ограничении степеней свободы природных объектов.

Предлагаем как тезис для обсуждения следующее дополнение к данной формулировке. Это дополнение носит описательный характер и основано на тех качественных и количественных результатах, которые уже накоплены в работах по молекулярному моделированию. В частности, упомянутая в предыдущем разделе и проиллюстрированная ниже строгая согласованность молекулярных движений наглядно и предметно показывает проявления искомого закона движущих сил эволюции.

**Эволюция вещества как ансамбля микрочастиц состоит в такой перестройке характера движений частиц, которая приводит к постепенному приобретению ансамблем наследуемых новых свойств. Эти новые свойства отличаются большей сложностью. Но главное, что отличает эволюцию от движений в рамках стагнации либо революции, — это приобрете-**

**ние ансамблем новых возможностей для дальнейшего усложнения, благоприятствующего дальнейшей эволюции.**

В этом положении нет тавтологии. В биофизике в отличие от физики уже принято говорить не только о казуальности, управляющей химическими движениями вещества, но и о финализме, предполагающем цели движения и отбор средств достижения этих целей. Целью жизни как природного феномена является сама жизнь, ее самовоспроизведение. Целью эволюции является эволюция, то есть такое развитие механизмов и форм жизни, которое обеспечивает появление все более сложных свойств живого вещества, обеспечивающих наилучшие средства достижения целей живого вещества. На том ограниченном отрезке времени, который отпущен природой живому веществу в пределах Солнечной системы, цель жизни и ее эволюции состоит в появлении и развитии разума. Это единственный способ, которым природа может познать самое себя. В данной области Вселенной живое и мыслящее вещество обречено в конце концов на гибель (*Галимов, 2001*). Но это не трагедия. В какой-то другой области Вселенной эволюция вещества с неизбежностью приведет к возникновению и развитию жизни в тех же фундаментальных химических формах. И природа будет непрерывно познавать себя и свои возможности. То есть эволюция ради эволюции — это содержательный природный процесс.

Возвращаясь к физическому рассмотрению явлений в ансамбле микрочастиц, мы замечаем, что любой такой ансамбль даже на любой примитивной стадии развития склонен к эволюции и снабжен природой средствами реализации какой-то эволюции. Мы замечаем также, что некоторые общие признаки и закономерности эволюции присущи любому ансамблю на любом этапе его эволюционной истории. Поясним это наглядными примерами и по пути постараемся выявить данные признаки и закономерности.

Самый примитивный ансамбль — это множество протонов и электронов, движущихся в неограниченном пространстве. Любая частица, располагая персонально четырьмя степенями механической свободы ( $x$ ,  $y$ ,  $z$  и спин), может оказаться, где угодно, и двигаться, куда угодно. Это даже не свобода, а сплошной хаос, вольница, в терминах художественной литературы. Самые слабые

и наименее гибкие силы природы — это гравитационные силы (не знают отталкивания, только притяжение). Они способны собрать этот ансамбль в компактное образование, сжать. Каждая частица ансамбля теряет часть своей свободы, теперь она не может находиться, где угодно, хотя формально сохраняет свои четыре степени механической свободы. Принеся эту жертву всему ансамблю, частица приобретает реальную возможность столкнуться с другой частицей, обладая огромной скоростью теплового движения. Случается катастрофический акт ядерного горения. Две частицы с их степенями свободы погибают, а возникает новая, более сложная ядерная частица. В данной микро-катастрофе мы наблюдаем смерть, гибель одной формы вещества, а также, одновременно, рождение новой формы вещества, наделенной новыми эволюционными возможностями. Протон, случайно поймав в сферу своего влияния электрон, был способен к образованию единственной более сложной частицы — атома водорода. (Да, это самое распространенное сложное вещество во Вселенной, способное эволюционировать лишь от атома до молекулы водорода). А вот новые, более сложные ядра, возникающие в пожаре гравитационного коллапса, уже способны эволюционировать до многочисленных изотопных форм известных и неизвестных еще химических элементов. Обратим внимание на то, что даже в таких примитивных актах деструкции-конструкции природа действует весьма экономно, бережно обращаясь с ценными эволюционными возможностями вещества. В процессе ядерного горения новые тяжелые ядра появляются не в результате столкновения одновременно десятков протонов. Ядерные реакции синтеза тяжелых ядер происходят в результате бомбардировки уже сложившихся многозарядных ядер сложными же ядрами. Это убедительно показано в тех экспериментах, которые проводятся на ускорителях многозарядных ионов.

Рассмотрим еще один простой пример. Это совсем маленький ансамбль из четырех микрочастиц. Два протона и два электрона. Совершенно невероятно, чтобы эти четыре частицы, находившиеся первоначально в четырех различных галактиках, случайно собрались одновременно в нашей Галактике вблизи нашего Солнца и вблизи планеты Земля, случайно обладая при таком сложном

столкновении подходящими скоростями. Такую картину можно представить лишь умозрительно, она совершенно не адекватна природным процессам. Но теоретики упорно продолжают развивать модели таких невероятных явлений. Даже на конференциях, проводимых в рамках Программы № 24, приходилось слышать рассуждения о том, какова вероятность самопроизвольной сборки полипептидной цепи из набора нескольких десятков молекул аминокислот, случайно нашедших друг друга в космосе. Нет смысла оценивать количественно высокую степень «комбинаторной сложности» белка. Природа такими событиями не интересуется, и нам не поручает познавать ее сложность путем таких оценок.

Итак, скорее всего, два готовых атома водорода случайно достигли Земли, стартовав из двух разных созвездий либо галактик. В одном единственном акте столкновения двух уже сравнительно сложных частиц при случайном благоприятном сочетании их скоростей два атома водорода готовы проявить свою склонность к дальнейшей эволюции. Оба атома при этом жертвуют своей возможностью в дальнейшем оказаться в каких-то других галактиках, а также своей собственной идентичностью. Они приобретают новые, более богатые эволюционные свойства, возможность участвовать в дальнейшем в более радикальном усложнении вещества. Теперь молекула водорода имеет потенциальную возможность вступать в необозримое количество различных типов химических превращений ради дальнейшей химической эволюции околоземного вещества. Заметим также, что при возникновении новой молекулы водорода из двух готовых атомов происходит выделение меньшей порции энтропии в окружающее пространство, чем в случае случайной сборки молекулы из четырех элементарных частиц. Суммарное выделение энтропии в двух процессах одинаково, но в реалистическом постепенном процессе мощность энтропийного воздействия природы на самое себя значительно ниже. Природа поступает экономно и в этом плане.

Теперь о роли согласованности, упорядоченности внутримолекулярных движений в механизмах химической эволюции. Вот как выглядит количественная картина этих движений в квантовой модели молекулы водорода. Изменение расстояния между протонами по сравнению с «равно-

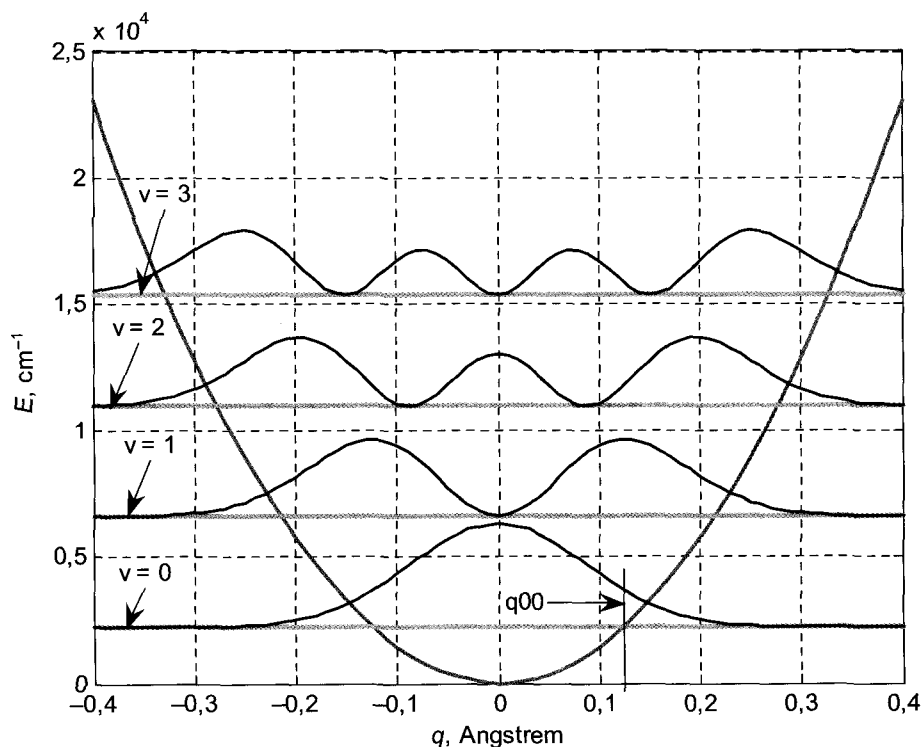


Рис. 1. Уровни колебательной энергии молекулы водорода и соответствующие плотности вероятности колебательной координаты  $q$ . Символом  $q_{00}$  обозначена классическая амплитуда колебаний в состоянии с квантовым числом  $v = 0$ . Видно, что квантовые возможности смещения ядер из положения равновесия заметно превосходят классические. При этом характер поведения системы за пределами потенциальной ямы очень слабо зависит от значения колебательного квантового числа  $v$ . Это обстоятельство заметно упрощает диагностику возможности перехода ядер из одной потенциальной ямы в другую в предполагаемом процессе химического превращения

весным» описывается единственной внутренней обобщенной координатой  $q$ . Плотности вероятности обнаружения некоторого значения  $q$  показаны на рис. 1.

Эту картину в качественном варианте можно найти в любом руководстве по квантовой механике. Здесь она специально представлена в количественном варианте, когда изображенные на рисунке уровни колебательной энергии в единицах  $\text{см}^{-1}$  согласуются со спектральным экспериментом. Что же касается экспериментов по зондированию протонов, то прогноз его результатов показан на рис. 2.

Самое замечательное в таком эксперименте будет обнаружено, если рассеяние зондирующих частиц на протонах будут регистрировать два детектора, включенных в схему совпадений. Окажется, что два протона путешествуют по дозволенным областям пространства строго согласованным образом, что их координаты всегда связаны соотношением  $x_1 = -x_2$  (два таких согласованных кармана гистограммы маркированы кружками). Иначе и быть не может, поскольку

при любых движениях ядер молекулы ее центр масс обязан оставаться на месте. На эту особенность существования ядер атомов в молекуле впервые обратил внимание Л. А. Грибов (Грибов, 2008, с. 66).

Для настоящей работы важны два обстоятельства, отображенные на рис. 2. Во-первых, даже уже на таком низком уровне организации химического объекта проявляется изложенная в книге (Галимов, 2001) идея об упорядочении развивающейся системы путем наложения ограничений на ее степени свободы. Здесь два протона потеряли возможность двигаться, где угодно. Из их шести пространственных степеней свободы какие-то пропали. Появилась колебательная степень свободы, отображаемая обобщенной нормальной координатой  $q$ . Однако мы видим, что на неформальном уровне рассмотрения это никакая не свобода, а обязанность двигаться строго синхронно. На уровне содержательного рассмотрения явлений координату  $q$  можно было бы назвать степенью ограничений на возможные движения пары протонов, а не колебательной степенью свободы.

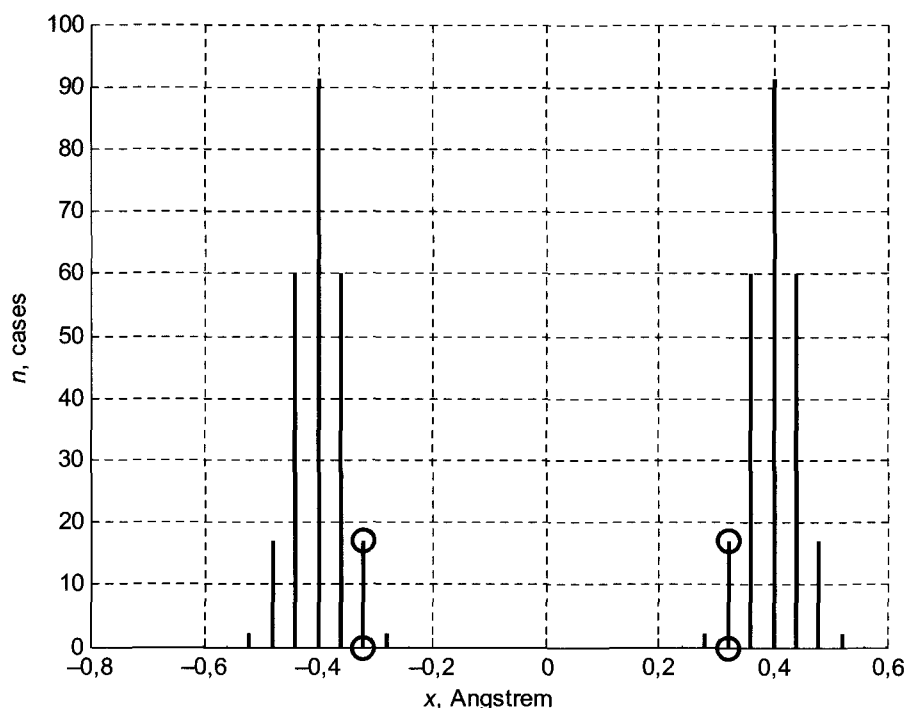


Рис. 2. Гистограмма случаев обнаружения протонов на оси молекулы водорода при зондировании пространства некими микрочастицами в предполагаемом эксперименте с использованием схемы совпадений. Температура  $T = 0$  К

Во-вторых, видно, что каждый из протонов имеет лишь ограниченные возможности, порядка  $0,1 \text{ \AA}$ , оказаться в некоем «чужом» пространстве, где он мог бы встретить новый притягивающий центр и закрепиться в новой потенциальной яме. Это новые эволюционные возможности. И они не ограничиваются характером движения пары протонов. Есть еще пара электронов, движения которых тоже строго согласованы. В тот момент, когда левый протон сдвинулся влево на  $0,1 \text{ \AA}$ , а правый — вправо на столько же, оба электрона собираются где-то в пространстве между двумя протонами. Иначе не возникнет сила, возвращающая протоны назад. Возникает повышенная плотность электронного облака в районе центра масс системы. Если в этот момент поблизости окажется ядро или положительный ион кислорода, то он будет притянут к области повышенной электронной плотности и может закрепиться в новой для него потенциальной яме. Химия называет это реакцией окисления. Возникшая новая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  есть продукт горения, деструкции вещества. Но она есть также новый объект химической эволюции, обладающий более богатыми эволюционными возможностями, чем исходные объекты. Без воды невозможно представить себе эволюционную историю органического и живого вещества. С дру-

гой стороны, при всех своих богатых возможностях как-то изменять свое положение в рамках пространства  $\pm 0,1 \text{ \AA}$  протон молекулы водорода не сможет закрепиться в новой потенциальной яме, если она уже насыщена другими частицами. Такой запрет известен как принцип Паули, который тоже является следствием ограничений на возможности согласованных движений в ансамбле микрочастиц. То есть возможности дальнейшей эволюции системы ограничены и, скорее, детерминированы, канализированы, чем случайны.

Отмеченные здесь особенности эволюции можно проследить в любом ансамбле микрочастиц, на любом этапе сложной эволюции химического мира. Приведенные простые примеры иллюстрируют сложность постановки и решения любых проблем химической и биологической эволюции. Эта сложность связана с необходимостью учета всей эволюционной предыстории химических объектов, которые участвуют в исследуемом локальном этапе эволюции. И можно отметить, что наша предыдущая работа по данной Программе (Дементьев, 2008), посвященная алгоритмической имитации процесса добиологического возникновения генетического кода, удовлетворяет этому требованию.

Видно также, насколько богатый материал, касающийся физической стороны химической эволюции, дают даже такие примитивные работы по молекулярному моделированию, как построение квантовой картины ядерных движений в молекуле водорода.

Теперь перейдем к обсуждению результатов конкретных работ по молекулярному моделированию, связанных с тематикой Программы № 24.

### 3. Вычислительные схемы последовательной квантовой теории химических превращений и упрощенной диагностики реакций

Выше была описана качественная сторона последовательной квантовой теории химических превращений и предлагаемой здесь упрощенной диагностики. В связи с тем, что в данной работе получены некоторые новые результаты, имеющие отношение к прояснению механизмов химической эволюции, требуется более подробное описание использованных в работе инструментов. Такими инструментами являются написанные нами программы. Однако рамки статьи не позволяют подробно описать все предложенные и использованные здесь весьма сложные алгоритмы. В качестве наглядности предлагаем рассмотреть основные вычислительные схемы, положенные в основу этих алгоритмов. Читатель, при необходимости, найдет их полное описание в материалах, размещенных на сайте ГЕОХИ в вики-библиотеке LevML. Методика моделирования изложена в книге (Дементьев, 2012).

Прежде всего поясним более подробно теорию квантовых биений, лежащую в основе всех вычислительных схем.

Теория рассматривает два состояния химического объекта — до превращения (1) и после превращения (2). Оба состояния считаются стационарными. Необязательно основными. Это могут быть возбужденные состояния. Важно, что в стационарном состоянии с объектом ничего существенного не происходит. Его энергия и полная волновая функция не меняются. Между состояниями 1 и 2 никаких промежуточных состояний не рассматривается. Требуется оценить вероятность

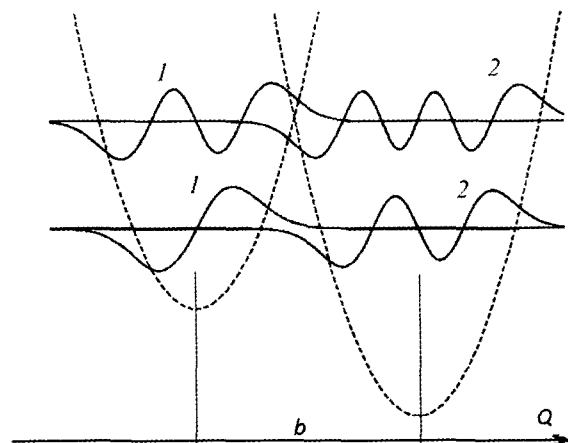


Рис. 3. Электронно-колебательные состояния химического объекта в стационарных состояниях 1 и 2. Показаны колебательные волновые функции для двух резонансных энергетических уровней системы. На более высоком энергетическом уровне перекрывание волновых функций в области поворотных точек двух ям значительно больше, чем на нижнем уровне. Поэтому вероятность перехода объекта из состояния 1 в 2 больше при возбуждении системы на более высокий уровень. Этот результат согласуется с фундаментальным законом Аррениуса

перехода  $1 \rightarrow 2$  в заданных физических условиях, которые определяются как раз степенями возбуждения электронных и ядерных подсистем данного объекта.

В теории выяснено, что электронные состояния 1 и 2 определяют лишь необходимые условия превращения, а достаточные условия определяются характером колебательных волновых функций. Важнейшим параметром здесь является интеграл перекрывания колебательных волновых функций 1 и 2. Для нахождения этого интеграла необходимо решить задачу обо всех колебательных состояниях 1 и 2 в системе нормальных координат, единой для 1 и 2. Способ перехода от индивидуальных систем нормальных координат  $Q_1, Q_2$  к единой системе  $Q$  разработан авторами теории (Грибов, Баранов, 2006). После перехода к координатам  $Q$  возникает возможность вычислить многомерный интеграл  $S$  перекрывания колебательных волновых функций. Вероятность перехода зависит от величины  $S$  и от разности энергий  $\Delta E$  состояний 1 и 2.

Основные вычислительные трудности на этом пути связаны с вычислением многомерного интеграла  $S$ . Но опыт показывает, что в органических соединениях основной вклад в  $S$  дают только некоторые избранные направления в про-



странстве  $Q$ . Это и позволяет свести вычисления к нахождению интеграла сравнительно низкой мерности (3–4).

На рис. 3 показана схема вычислений для одномерного случая, когда колебания 1 и 2 описываются единственной координатой  $Q$ . Устойчивость конфигурации ядер 1 обеспечивается потенциальной ямой 1. Конфигурация ядер объекта в состоянии 2 обеспечивается потенциальной ямой 2. Оказывается, что судьба объекта (состоится превращение  $1 \rightarrow 2$  или нет) во многом определяется расстоянием  $b$  между минимумами ям 1 и 2 вдоль направления  $Q$ . Если состояния 1 и 2 отстоят далеко друг от друга, то никакое перекрытие между колебательными волновыми функциями двух состояний невозможно, и переход между состояниями также невозможен.

На рисунке волновые функции изображены так, как они выглядят в изолированных, независимых моделях 1 и 2. И этой схемой можно пользоваться при вычислении интеграла перекрытия  $S$ . Однако такое изображение нельзя считать адекватным происходящим в системе ядер и электронов событиям, если рассматриваемый уровень энергии является общим для состояний 1 и 2. Когда квантовая система может находиться в двух состояниях с одинаковой полной энергией, но с различными волновыми функциями, то она находится в состоянии резонанса. Это вырожденное состояние, когда система сама не знает в каждый момент времени, какая из волновых функций,  $\Psi_1$  или  $\Psi_2$ , полностью описывает вероятности нахождения всех частиц в пространстве. Такую ситуацию адекватно описывает волновая функция  $\Psi$ , являющаяся линейной комбинацией функций  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ . В теории (Грибов, Баранов, 2006) показано, что в такой ситуации возникают квантовые биения. Это означает, что выполняется соотношение

$$\Psi(t)^2 \sim (\Psi_1^2 \sin^2 \omega t + \Psi_2^2 \cos^2 \omega t).$$

Здесь  $\omega$  — частота, с которой изменяются коэффициенты в линейной комбинации функций  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ .

Следует заметить, что явная зависимость функции  $\Psi$  от времени не говорит здесь о нестационарности состояния системы. Если на систему ничто не действует извне после ее возбуждения на данный энергетический уровень, то она может находиться в данном стационарном состоянии бес-

конечно долго, как и полагается квантовой системе. Есть определенная вероятность перехода системы в более низкое энергетическое состояние. Это может быть спонтанный переход, а может быть и вынужденный, если так подействует на систему внешний мир. Однако возникает вопрос: в какой конфигурации окажется система после перехода в более низкое энергетическое состояние? Ответ дает приведенная выше формула для  $\Psi$ . Если система перешла на низкий уровень, когда  $\sin \omega t = 1$ ,  $\cos \omega t = 0$ , то в эксперименте система будет обнаружена в пространственной форме 1. Если же в момент перехода  $\cos \omega t = 1$ ,  $\sin \omega t = 0$ , то эксперимент обнаружит систему в форме 2. В любой промежуточный момент есть определенная вероятность обнаружить потерявшую энергию систему либо в форме 1, либо в форме 2.

Важно, что частота  $\omega$  квантовых биений, то есть переходов между формами системы 1 и 2 в ее возбужденном состоянии, прямо зависит от величины интеграла перекрытия  $S$ . Чем больше  $S$ , тем короче промежуток времени между моментом возбуждения системы в форме 1 и моментом, когда переход в нижнее состояние способен закрепить систему в пространственной форме 2 (превращение осуществилось, химическая реакция в системе произошла). При большом расстоянии  $b$  между формами 1 и 2 либо при неудачном сочетании между знаками функций  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , когда потенциальные ямы сильно перекрыты, частота  $\omega$  квантовых биений мала. Может потребоваться очень большое время после момента возбуждения системы в форме 1, прежде чем появится заметная вероятность того, что система потеряет энергию и закрепится в форме 2. Скорее внешние причины вынудят систему потерять энергию, когда она находится еще в форме 1 (превращение не осуществилось, химическая реакция в системе не произошла). Тогда в эксперименте можно никак не заметить, что система способна приобрести форму 2.

Можно ли увидеть квантовые биения в специально поставленном эксперименте? Можно, хотя бы в некоторых специально поставленных экспериментах. Известны условия для двух таких экспериментов.

1. В скоростной спектроскопии с временным разрешением ансамбль одинаковых молекул

приводят одновременно в возбужденное состояние световой вспышкой. Все возбужденные состояния всех молекул оказываются синхронизованными. Начинаются квантовые биения, если данные молекулы могут иметь иные изомерные формы. Высвечивание возбужденных молекул приводит к появлению спектральных признаков этих иных изомерных форм, а не только признаков исходной формы. Из-за квантовых биений эти признаки также появляются и пропадают синхронно, и периодичность процесса видна явно на фоне общего экспоненциального убывания излучаемого системой света.

2. В спектроскопии изолированной молекулы в поле зрения микроскопа находится молекула исследуемого вещества, и ее непрерывно облучают подходящим лазером. Поглотив квант лазерного света, молекула излучает свет иной частоты, и это видно в поле микроскопа как мерцание на темном фоне. Вдруг мерцание прекращается, хотя возбуждающий лазер продолжает светить. Но молекула перешла в иную изомерную форму, неспособную теперь поглощать свет на частоте лазера. Через какой-то промежуток времени квантовые биения переводят молекулу в первоначальную изомерную форму. Тогда мерцания возобновляются. И эту картину возникающих и исчезающих мерцаний можно наблюдать сколь угодно долго.

К сожалению, подобные эксперименты невозможны с ферментативными реакциями. Хотелось бы увидеть, как в полости фермента субстрат и продукт многократно превращаются один в другого, пока система не закрепится в форме продукта. Тем самым было бы получено прямое экспериментальное подтверждение того механизма, который был открыт Э. М. Галимовым, когда им были обнаружены особенности изотопного фракционирования в ферментативных реакциях. Однако невозможно приготовить ансамбль глобул ферментов, заряженных субстратом, так, чтобы они оказались синхронизованы в исходном возбужденном состоянии. Кроме того, как выяснилось в описанных здесь компьютерных экспериментах, процесс превращения субстрата в продукт происходит в особых интимных условиях, когда фермент обеспечивает почти абсолютную изоляцию реагирующей системы от окружающего мира, и

даже от самого себя. Постороннее вмешательство с дополнительным возбуждением системы здесь недопустимо.

Вернемся к обсуждению вычислительных схем диагностики химических превращений. Схема последовательной квантовой диагностики выше описана полностью. Предлагаемая упрощенная диагностика сводится к тому, чтобы визуально наблюдать поведение ядер органической молекулы вблизи точек поворота при нормальных колебаниях молекулы. Это дает возможность в расчете оценить параметр  $b$  для выяснения возможности химического превращения. А визуальная картина сближения атомов, участвующих в предполагаемой реакции, дает возможность представить себе степень перекрывания колебательных волновых функций двух форм химической системы. Причем для моделирования нет особой разницы между картинками изомер-изомерных переходов и реакций разложения-присоединения.

Теперь перейдем к обсуждению результатов конкретных работ по молекулярному моделированию, связанных с проблемой химической эволюции.

#### **4. Наблюдение распространения механического возмущения вдоль молекулярного пространства**

Химия имеет дело с объектами, погруженными в плотную окружающую среду. При любой температуре  $T > 0$  каждая молекула подвергается механическим ударам в результате теплового движения. Недавно появилась возможность детально проследить за судьбой такого отдельного механического возмущения либо серии последовательных возмущений в молекулярной модели практически неограниченной сложности. Проведен ряд компьютерных экспериментов с моделями различной структуры (Грибов, Дементьев, 2010). Для данной работы важны следующие результаты.

В анизотропных молекулярных пространствах локальное механическое возмущение распространяется по некоторым выделенным каналам в форме нерегулярных колебательных волн. Однако

эти волны не случайны. Их всегда можно представить суммой нормальных колебаний, присутствующих данной молекулярной среде. То есть внутренняя природа бегущих возмущений опять-таки определяется строго согласованными ядерными движениями. Как следствие этого, энергия возмущения не только рассеивается по всему молекулярному пространству, но иногда может концентрироваться в ограниченных областях. При подходящих структурных особенностях это может приводить к инициации локальных структурных превращений. Изучение таких превращений является предметом механохимии. Важно, что этот универсальный механизм объясняет такое распространенное явление, как самодеструкция длинных полимерных цепей. А это имеет прямое отношение к процессам в живом веществе и к механизмам эволюции. Тепловое разрушение структур биополимеров ведет, с одной стороны, к старению живого вещества, к порче хорошо настроенной химической машины живого организма. С другой стороны, это может приводить к мутациям.

Еще более важен результат, связанный с анализом роли слабых связей между элементами молекулярных структур в судьбе тепловых механических ударов. Выяснилось, что такие связи (водородные и ван-дер-ваальсовы) практически не передают энергию механического удара в систему сильных химических связей. Отсюда выведены два следствия, касающихся эволюции добиологического и живого вещества.

#### 4.1. Прочность супрамолекулярных структур

Академик А. И. Коновалов считает, что супрамолекулы являются мостиком между живой и неживой материей. Известна высокая устойчивость этих образований, поддерживающая их длительную эффективную функциональность. Устойчивость объясняется обнаруженной нами слабой проводимостью энергии тепловых ударов системой слабых связей, соединяющих разные части супрамолекулярной структуры. То есть участки пространства сильных связей, где и сосредоточена химическая функциональность, хорошо защищены от взаимного влияния тех тепловых возмущений, которым подвергаются эти участки незави-

симо друг от друга. Удар же непосредственно по одной из систем сильных связей хорошо распространяется по этой системе, локализуется в ней, а поэтому может привести к ее повреждению не хуже, чем в обычной протяженной молекуле.

В ходе химической эволюции природа избрала супрамолекулы, обладающие высокой химической эффективностью и способностью к самосборке. Мы не проследили за историей такой эволюции, это отдельная сложная задача. Но методами молекулярного моделирования прояснили одну из причин высокой устойчивости этих химических систем, имеющих особую ценность для живого вещества и его эволюционной истории. Напомним, что ДНК является супрамолекулярной системой.

#### 4.2. Компартиментация как условие протекания ферментативной реакции

Субстрат, попавший в полость активного центра фермента, образует с этой полостью супрамолекулярную систему. По данным биофизики, роль фермента на раннем этапе реакции состоит в распознавании специфического субстрата (избирательность) и в его однозначной ориентации относительно стенок полости (каталитическая функция). В большинстве ферментов эта полость довольно глубока. В ряде ферментов она находится в теле глобулы, под ее поверхностью, так что субстрат должен проникнуть в активный центр фермента с помощью конформационной подвижности поверхностных слоев третичной структуры белка. В полости субстрат взаимодействует со стенками, образуя временные слабые связи ради оптимальной ориентации молекул. Критерий оптимальности состоит в требовании минимального расстояния небольшого числа атомов от их будущих новых потенциальных ям, в которых они должны будут закрепиться в результате катализируемой таким образом реакции.

Заметим, что здесь создаются условия протекания реакции в почти полной изоляции от окружающей среды, в которую погружен фермент. Эти условия были проанализированы в компьютерных экспериментах по распространению механических ударов в системе слабых связей. Как было сказано выше, слабые связи практически неспособны

передавать энергию механических возмущений в систему химических связей молекул. Следовательно, ни субстрат, ни продукты ферментативной реакции в таких условиях не способны испытывать воздействия тепловых ударов со стороны окружения и массивного тела самого фермента. Отсюда следуют выводы, которые до сих пор в биофизике не были отмечены.

1. Ферментативная реакция проходит в строго стандартных условиях, близких к полной изоляции реагентов. Поэтому результаты реакции получаются стандартизованными. Теперь не может вызывать удивления тот факт, что при ферментативном синтезе крупных биологических молекул никогда не наблюдается ожидаемое разнообразие изомерных форм. Природа вообще экономна в демонстрации изомеров — требуются различные пути синтеза для получения различных изомеров сложного соединения. В ферментативных реакциях условия синтеза всегда строго одинаковы. Эти условия не могут быть нарушены вариациями интенсивности теплового движения в живом веществе.
2. Фермент проявляет новую, ранее неотмеченную функцию. Глубокая полость, где размещается активный центр, создает условия компартментации для субстрата и продукта. Таким образом, эволюция живого вещества привела к появлению компартментации практически на всех уровнях организации организма как химической машины. Все жизненно важные химические процессы в организме проходят в сравнительно строгих условиях изоляции друг от друга. Этому служат внешняя оболочка организма или клетки, мембраны клеточных органелл и, наконец, на молекулярном уровне это тело фермента, временно прячущее реагенты.
3. Для молекулярного моделирования важно, что при исследовании механизма конкретной ферментативной реакции можно строить более простую модель, чем при учете воздействия окружающей среды. Ферментативная реакция протекает в «вакууме». Следовательно, создаются условия для прямого прогнозирования вероятности протекания реакции методами последовательной квантовой теории (Грибов, Баранов, 2006) без опасений, что

учет окружающей среды серьезно повлияет на прогноз. Можно считать, что здесь физической теории химических процессов крупно повезло.

Последнее обстоятельство позволяет дать ясную интерпретацию результатам работ (Galimov, 1985, 2006) по изучению изотопного фракционирования в продуктах биологического происхождения. В работе (Galimov, 1985) обнаружены и обсуждаются такие особенности изотопного фракционирования в продуктах ферментативных реакций, которые нашли свое объяснение лишь с помощью предположения, что в процессе такой реакции вещество многократно переходит из начальной формы в конечную, и назад. Это явление было названо микрообратимостью и противопоставлено известной необратимости биосинтеза в целом. Но ведь это предположение буквально совпадает с недавно выявленным в теории (Грибов, Баранов, 2006) механизмом элементарного акта любого химического превращения. Механизм этот, как было сказано выше, состоит в квантовых биениях молекулярной системы между стационарными состояниями «до реакции» и «после реакции». Следовательно, теперь можно считать, что особенности изотопного фракционирования прямо отражают физику химического превращения. Дискуссия, вызванная предположением о микрообратимости процессов в ферменте, продолжается в научной периодике до последнего времени. Это было отмечено в работе (Galimov, 2006, стр. 1211). С учетом всего, сказанного выше, можно считать эту дискуссию завершенной. Современная квантовая теория акта химического превращения, примененная к проблеме механизма ферментативной реакции, подтверждает справедливость предположения о микрообратимости этого процесса.

Заметим также, что субстрат до попадания в полость фермента находится в тепловом равновесии с окружающей средой организма. В полости реагенты оказываются в условиях изоляции. Они не могут потерять свою полную энергию, пока не произойдет излучения кванта энергии при закреплении состояния «после реакции». В процессе квантовых биений молекулярная система продолжает находиться в температурном равновесии с окружением. Поэтому можно сказать, что оправдано утверждение (Galimov, 1985, 2006) о том, что

условия ферментативной реакции близки к условиям термодинамического равновесия.

В неферментативных реакциях химическое превращение происходит в условиях воздействия окружающей среды. Конечно, и там происходят квантовые биения. Однако тепловое движение сбивает ход биений механическими ударами, заставляя систему совершить вынужденный переход в новое состояние, когда переход реализуется (или в прежнее состояние, когда реакция не состоялась). Под воздействием окружения время существования молекулярной системы в состоянии квантовых биений существенно сокращается, тем самым реализуются совершенно иные условия изотопного фракционирования.

В работах по изучению изотопного фракционирования в продуктах ферментативных реакций не всегда наблюдаются данные, говорящие о протекании реакции в условиях полной термодинамической изоляции. Этот факт становится понятным, если учесть, что некоторые ферментативные реакции проходят с участием кофакторов. Если кофактор является частью тела фермента, то он тем самым связывает реагирующую систему и с телом белка, и с окружением белка. И там, и там происходит тепловое движение, которое сбивает в какой-то мере квантовые биения в системе и уменьшает время этих биений. Реакция в такой системе протекает в условиях меньшей изоляции, что сказывается на результатах изотопного фракционирования.

## 5. Эффекты одновременного возбуждения многих нормальных колебаний в крупной органической молекуле

Известно, что в молекуле реализуются одновременно все нормальные колебания. Даже при  $T = 0$  возбуждены все нормальные колебания при значениях квантовых чисел  $\nu = 0$ . Этому соответствует значительная колебательная энергия крупной органической молекулы. В веществе в условиях термодинамического равновесия при  $T > 0$  колебательные уровни энергии ансамбля молекул заселены в соответствии с распределением Больцмана. Однако молекулярная физика до сих пор

не интересовалась конкретной картиной внутри-молекулярных движений в молекуле, где различные нормальные колебания возбуждены до различных значений колебательных квантовых чисел  $\nu > 0$ .

С помощью специально разработанных компьютерных программ мы провели ряд экспериментов, показавших, что происходит в молекуле при сложении нескольких нормальных колебаний с высокими значениями  $\nu$ . Оказалось, что результаты наблюдений позволяют количественно объяснить ряд биофизических явлений и предположить важность этих явлений в эволюционной истории живого вещества.

### 5.1. Механика суммарных колебаний в молекулярной среде

Результат сложения нормальных колебаний в молекулярном объекте существенно зависит от симметрии объекта. Вся физика твердого тела базируется на факте наличия трансляционной симметрии в кристаллах. Там нормальные колебания среды организуются в форме стоячих волн. Получаются движения, периодические во времени и в пространстве. Это явление сравнительно легко поддается анализу и позволяет прогнозировать такие физические проявления вещества, как теплоемкость. В биополимерах симметрия отсутствует. Поэтому никакие стоячие волны в живом веществе наблюдаться не могут. Поэтому результат суммирования многих нормальных колебаний в сложной органической молекуле можно проанализировать лишь численными методами. Предсказать физические и химические следствия одновременного возбуждения нескольких колебаний до высоких значений квантовых чисел  $\nu$  также можно только средствами молекулярного моделирования. Наш опыт показывает, что это дает интересные результаты, ведущие к важным для биофизики заключениям.

Известно, что при сложении колебаний с произвольным соотношением частот получается результирующее непериодическое колебание. В сложной органической молекуле складываются многочисленные нормальные колебания, частоты которых лежат в очень широком диапазоне, причем отношения частот бывают совершенно произвольными. В результате получаются движения, непериодические.

риодические во времени и в пространстве. Для нас важно, что амплитуды этих движений очень прихотливо зависят от времени. В естественных колебательных координатах можно наблюдать такие моменты, когда даже при сравнительно низких возбуждениях отдельных нормальных колебаний определенные колебательные координаты вдруг приобретают большие энергии. В декартовых координатах тогда наблюдаются резкие сближения некоторых атомов в молекуле. Это дает возможность понять, диагностировать и прогнозировать явления, связанные с химическими превращениями в крупных органических молекулах.

Построена и эксплуатируется сервисная программа, позволяющая выбрать из списка всех нормальных колебаний некоторые колебания, задать значения их колебательных квантовых чисел  $v > 0$  и наблюдать результирующие колебания. Этот инструмент удобен для упрощенной диагностики реакций. Имеется возможность непосредственно наблюдать, насколько близко участвующие в реакции атомы подходят к их новым положениям и насколько часто это случается. В фотохимической реакции можно выяснить, какие именно колебания в молекуле и насколько должны быть возбуждены излучением, чтобы реакция прошла с заметным квантовым выходом.

Для биофизики, в частности для физики ферментативных реакций, можно сделать такой вывод. Субстрат перед попаданием в полость фермента находится в тепловом равновесии со средой. Значит, в молекуле возбуждены какие-то нормальные колебания с  $v > 0$ . Вероятности этих возбуждений следуют распределению Больцмана при данной температуре. Это обеспечивает молекуле заметный запас полной колебательной энергии, поскольку молекула располагает множеством нулевых вкладов в энергию ( $E_0 = 1/2v \text{ см}^{-1}$  для одного нулевого колебания) и несколькими вкладами повышенной энергии ( $E_v = v(v + 1/2) \text{ см}^{-1}$  для каждого возбужденного колебания). Попадая в полость фермента, молекула не может потерять эту энергию, но не может и приобрести добавочную механическую энергию теплового движения из-за слабых связей с телом фермента. Следовательно, этот первоначальный запас колебательной энергии молекулы и есть та энергия, которая может частично потратиться на активацию реакции. И чем крупнее молекула субстрата, тем больше этот запас

энергии. Этим и объясняется частично тот факт, что биохимические реакции протекают при очень низких температурах. Полное объяснение этого факта включает еще представление о туннельном механизме реакций и о роли снижения резонансных уровней ангармоническим характером колебаний молекул.

Теперь становится ясно, почему эволюция живого вещества на самой ранней стадии пошла в сторону отбора крупных жизненно важных молекул. Такие молекулы имеют многочисленные уровни колебательной энергии, что облегчает возникновение квантовых биений между различными формами реагирующей молекулярной системы. Такие молекулы могут легко запасать тепловую энергию в термодинамическом равновесии с окружением и затем тратить часть этой энергии на активацию химического превращения. Кроме того, такие молекулы конформационно чрезвычайно подвижны, что облегчает их адаптацию к условиям протекания реакций. В частности, в сложном акте ферментативной реакции молекулярная система должна проникнуть в полость фермента, там пространственно сориентироваться, а после реакции продукт и фермент должны понять, что они теперь чужие. Без конформационной подвижности, без электрон-конформационного взаимодействия, по Волькенштейну, такая приспособляемость была бы совершенно неосуществима.

## 6. Сопоставление полученных результатов с концепцией эволюции Э. М. Галимова

В данной работе обсуждаются частные результаты компьютерных опытов, способные прояснить некоторые механизмы химической эволюции. Однако совокупность этих частных результатов позволяет усмотреть некоторые общие правила и движущие силы эволюции, проявляющиеся на молекулярном уровне. Покажем, как эти правила, сформулированные на языке молекулярного моделирования, согласуются с концепцией, изложенной Э. М. Галимовым в книге (Галимов, 2001) и развитой им в выступлениях на конференциях, а также в работе (Galimov, 2009). Эта недавняя работа имеет говорящее о многом название, которое по-русски звучит так: «Концепция удерживаемого

упорядочения и механизм происхождения жизни, связанный с молекулой АТФ».

Названия этих двух работ, сколь бы емкими они ни были, не исчерпывают сложного содержания концепции. У концепции имеется несколько взаимосвязанных составляющих. Поэтому удобно будет сравнивать некоторые общие результаты данной работы с этими отдельными положениями цельной концепции. Перечислим эти положения (они будут выделены полужирным шрифтом, чтобы не вставлять непрерывно ссылки (Галимов, 2001; Galimov, 2009)) и проверим, насколько результаты данной работы с ними согласуются.

**1. Химическим системам предписано поведение ограничения возможных движений и взаимодействий.** Отсюда вытекает тенденция удерживаемого и нарастающего упорядочения в химическом мире. Возникает вопрос: где это прописано и предписано? Ответ: в фундаментальных свойствах элементарных частиц и в значениях мировых физических констант. В частности, в ошеломляющей несоизмеримости электрической и гравитационной силы, с которыми взаимодействуют два электрона или протона. Отношение электрической силы к гравитационной составляет  $10^{40}$ . Но именно эта несоизмеримость порождает согласованные ветви эволюции материи в космосе и в крошечном его уголке — на Земле. В космосе гравитация создает колоссальные структуры в борьбе со случайными неравномерностями распределения вещества в пространстве. Электрических сил там не видно. На Земле, в капле воды, в состоянии невесомости бушуют грозные электрические силы, проявляя свою мощь лишь на малых межатомных и межмолекулярных расстояниях. А предписанный микрочастицам квантово-механический закон ограничивает их движения и потенциальные возможности электрических сил устроить общий коллапс материи на микроскопическом уровне. Возникают химические структуры, более сложные, чем молекула воды. Хотя бы димеры, тримеры, тетрамеры и пентамеры воды. Обратим внимание на явное ограничение в этом ряду олигомеров воды. Каждая индивидуальная молекула воды может быть непосредственно координирована водородными связями только с четырьмя другими молекулами. Конечно, ассоциат воды может разрастаться и дальше. Однако характер этого упорядочения уже не будет характерным

для предбиологической химической эволюции. Это будет превращением хаотической жидкости в кристалл льда с его малой структурной подвижностью. Картину упорядочения молекул воды в малых масштабах можно дополнить более сложными событиями при столкновении с молекулами, содержащими углерод и азот. Тут может появиться и аденозин. Но остановимся и лишь обратим внимание на то, что тяжелые ядра кислорода, азота и углерода родились не в этой капле воды, они дети некоей сверхновой, в которой когда-то давно гравитационные силы создали условия для ядерного горения и проявления глубоко спрятанных сил сильного ядерного взаимодействия. Вот из этой согласованной несоизмеримости мировых констант и свойств элементарных частиц с неизбежностью вытекает прогноз: упорядочению материи, ее далеко идущей эволюции — быть. Согласованности всех ветвей и уровней эволюции — быть. А дело появившихся в процессе эволюции физиков — скрупулезно проверять, работает ли это предписание, оправдывается ли этот прогноз в разных простых ситуациях. Результаты данной работы показывают, что предписание работает на уровне, доступном молекулярному моделированию. Можно временно успокоиться.

**2. Удерживаемый (sustained), продолжительный характер процессов упорядочения вещества обеспечивается в стационарных системах неравновесных процессов.** При этом отклонение от равновесия должно быть небольшим, а сами процессы — линейными, то есть независимыми от собственной продукции. Это требование является трудным, противоречивым, но живое вещество прекрасно справляется с его выполнением, доказывая, что имеется аттрактор таких процессов. Аттрактором является само стационарное состояние тех открытых неравновесных систем, которые проявляют признаки живого. Этот аттрактор проявляет замечательное свойство, важность которого невозможно переоценить. При его достижении неравновесная система создает минимальную энтропийную нагрузку на окружающий мир. В условиях совершенно испортившегося, полностью хаотического мира, никакая отдельная открытая неравновесная система не смогла бы в нем существовать. По контрасту, нелинейная система, если и имеет аттрактор, то совершенно противоположного свойства. Таким

аттрактором является как раз полный хаос. Все сказанное в этом пункте имеет отношение к условиям устойчивого существования и воспроизведения живого. Но не к эволюции. Используя фигуры речи, удобные для использования понятия финализма в биологии, заметим, что эволюция остро заинтересована в продуктах эволюции. Что она очень ценит и ловко использует удачные ходы и продукты эволюции. Комбинаторный принцип эволюции позволяет ей быть очень экономной. Это было здесь показано на примитивном примере ядерного синтеза. Как в недрах сверхновой, так и в ускорителях многозарядных ионов тяжелые атомные ядра получаются не из отдельных нуклонов, а при столкновениях уже готовых ядер средней массы. Но позвольте, если эволюция связана с преимущественным использованием продуктов эволюции, то ее результаты зависят от ее собственной продуктивности. Следовательно, эволюция это нелинейный процесс. Отсюда автор концепции приходит к правдоподобию прогнозу, что нынешнее состояние эволюции, ускоренной антропогенными процессами, может закончиться переходом к нелинейному аттрактору, к хаосу. Позволим себе усомниться в правдоподобии этого прогноза на основании наблюдения за сегодняшним состоянием эволюции. Факты намекают — что-то не позволяет проявиться этому стремлению к естественному аттрактору, к хаосу. Что-то сдерживает семимильные шаги эволюции. Даже не шаги, поскольку эволюция способна за счет использования собственных достижений и продуктов совершать резкие скачки, перепрыгивая через возможные промежуточные виды и формы. Что это за сдерживающий фактор? Автор концепции задает следующий законный вопрос.

**3. Есть ли предел биологической эволюции?** Дополним. Есть ли предел химической эволюции? Космологической? Социальной? Законное расширение постановки вопроса, поскольку есть подозрение, что внутренние пружины эволюции универсальны. Наблюдение результатов молекулярного моделирования позволяет наметить ответ. На каждом отдельном историческом отрезке эволюционного процесса он наталкивается на почти абсолютный «стоп». Сигнал «стоп» генерируется не пружинами эволюции. Он исходит от того материала, над которым трудится эволюция. Проиллюстрируем примерами, разобранными

ранее в данной работе, только покажем их с другой стороны.

**3.1.** В недрах сверхновой ядро средней массы бомбардирует готовое тяжелое ядро. Часть протонов и нейтронов снаряда могут застрять в тяжелом ядре. Получается более тяжелое ядро с более богатыми потенциальными эволюционными способностями. Проявятся эти способности потом, в более холодном мире, где ядро спокойно оденется электронами и создаст тяжелый химический элемент с его переменной валентностью. Но пока наблюдается **упущение эволюционных возможностей упорядочения** ядерной материи. Новое ядро ждет нового удара. Но, начиная с некоторой заметной массы, скажем с 90 а. е. м., следующий удар может не привести к усвоению этим ядром нового набора нуклонов. Силы отталкивания протонов в ядре начинают превышать цементирующие ядро сильные взаимодействия между нуклонами. В микроскопическом масштабе времени может существовать ядро с массой 110 а. е. м., но в макроскопическом масштабе космос не заметит появления нового химического элемента. Эволюция останавливается. Но не уходит навсегда с общей сцены преобразования материи. Сравнительно тяжелое ядро в уютных условиях прохладной Земли входит в состав биологически важного соединения, в кодон чьей-то ДНК. Известно, что каждый см<sup>2</sup> поверхности живого организма подвергается облучению двумя жесткими космическими частицами каждую минуту. Когда-то такая частица попадет в данное ядро и вызовет изменение его порядкового номера в таблице Менделеева. Тогда химически модифицированный кодон может дать такую мутацию, которая вызовет эволюционный скачок. Положительный или отрицательный в плане будущего упорядочения химического материала. Как повезет. Но это есть редкое проявление все же продолжающейся эволюции на ядерном уровне организации материи.

**3.2.** Атом водорода охотно объединяется с другим атомом водорода. Таковы квантово-механические свойства протона и электрона. Им удобно объединиться в коллектив из двух протонов и двух электронов. Но дальше — «стоп». Эти же свойства микрочастиц запрещают дальнейший ход эволюции в данном направлении. Металлический водород — это скорее техническая мечта, чем реальность. Однако получившаяся молекула



водорода является ценным материалом для эволюционного процесса в других направлениях. Хотя бы в таком. У этой молекулы есть развитая электронная поверхность. В сущности вся электронная плотность молекулы это и есть поверхность. И там, где важны межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы, водород проявляет себя очень активно и энергично. А отмеченная в данной работе подвижность протонов в молекуле водорода позволяет ему легко вступать в акты химического превращения, соединения с другими молекулами. Более того, даже потеряв свою молекулярную идентичность в таких актах, водород сохраняет свою эволюционную ценность. Как показано в теории (Грибов, Баранов, 2006), именно перескоки протона из одной потенциальной ямы в другую составляют сущность многих реакций в мире органических молекул. Тем самым новые крупные органические молекулы теперь продолжают наметившуюся линию эволюции. Мы знаем, что эта линия является очень протяженной. Однако мы не наблюдаем органических молекул размером с дом. В чем дело, отчего бы молекулам не расти, приобретая все большую и большую эволюционную ценность. Ответ дан в тексте данной работы. Крупная органическая молекула обладает очень большим запасом колебательной энергии даже при температуре  $T = 0$  К. Сложение множества нормальных колебаний приводит к хаотическому брожению микроскопических областей колебаний с большими амплитудами по всему молекулярному пространству. Возникает возможность для какой-то валентной связи преодолеть свой предел диссоциации в ангармоническом колебании. Связь рвется, очень крупная молекула быстро погибает. Ветвь эволюции пресекается. Но ценный в эволюционном плане материал не пропадает. Только эволюция теперь вынуждена использовать этот материал на другом пути.

3.3. Крупные органические молекулы аккумулируют в своих структурах огромные количества информации (синоним низкой энтропийности). Очень ценное эволюционное качество. Как же им не воспользоваться? Что делать? Ясно — соединять информацию с информацией, получая более ценную информацию. Правда, никакие химические процессы не способны прочесть весь объем информации, содержащийся в молекулярной структуре. Просто невозможно проникнуть

в глубины крупной молекулы, чтобы все прочесть. Это **избыточная сложность биологических структур**. Ничего, будем использовать не всю информацию, а только лежащую на поверхности молекулы. Поверхность большой молекулы тоже большая. Не удастся прочесть химическую информацию — тоже ничего. Есть физическая информация, проявляющаяся как структура внешнего электростатического поля молекулы или как плотность неподеленных пар валентных электронов. Один вид информации будем использовать в налаживании ван-дер-ваальсовых связей, второй в формировании водородных связей. С помощью и того, и другого будем строить новые пригодные для эволюции объекты — супрамолекулы. А тут уж недалеко до ДНК и до субстрата, распятого в полости фермента именно такими легкими связями. Академик А. И. Коновалов сказал: «**Супрамолекулы — это мостик между неживой и живой материей**». Он же сказал: «**Информация создается на молекулярном уровне, а считывается на супрамолекулярном**». Выделено, поскольку прямо развивает концепцию. В данной работе было проиллюстрировано, как с помощью такого супрамолекулярного механизма обеспечивается стандартизация низкоэнтропийных продуктов ферментативных реакций. Это есть **эволюционный консерватизм**. Очень хорошо. Почему бы, двигаясь в этом направлении, не построить живой организм из одних супрамолекул? Совершенный организм, где сплошная информация и никакой дезинформации. Тем более, что экспериментально показано — супрамолекулы склонны к самосборке, к самопроизвольному упорядочению химического мира. Но это было бы нехорошо. Сверхупорядоченное вещество со стандартными структурными — это кристалл. А кристалл не живет. Даже такой сложный, принципиально несимметричный объект, как белок, из-за строгой стандартности структуры и конформации легко кристаллизуют ради рентгеновского структурного анализа. Только вот в кристаллической форме белок не работает. Что же останавливает эволюцию на этом благородном пути? В другой форме этот вопрос прозвучал на конференции в рамках данной Программы, проведенной в Казани. Из зала поступил вопрос: «Если супрамолекулы такие прочные, то почему невозможен вечный организм?». Ответ получен в данной работе. Суп-

рамолекулы хорошо защищают свои супраструктуры от внешних тепловых ударов, поскольку легкие связи являются плохими проводниками энергии этих ударов. Но крупные молекулы, входящие в состав ассоциатов, также подвержены колебательной деструкции, как и свободные крупные молекулы. И даже за короткое время жизни организма в его информационных хранилищах накапливаются ошибки, дезинформация. Происходит старение и разрушение. А вот это и вправду хорошо. В нашей предыдущей работе по данной Программе выяснено, что без разрушения, без разборки генетического материала, невозможна его повторная самопроизвольная сборка, невозможно передавать вперед информацию о ценных в эволюционном плане структурах. Невозможен генетический код. Эволюцию супрамолекул надо было остановить. И она была остановлена. Однако остался ценный продукт эволюции, обеспечивший еще более стремительную эволюцию. Это нашедшие друг друга нуклеотиды и полипептиды. К сожалению, пока молекулярное моделирование не добралось до постановки и решения актуальной задачи: как эти два класса соединений распознали эволюционную самооценку своего симбиоза? Поэтому пункта 3.4 пока не будет. Остается повисшая в воздухе догадка, что подобные сигналы «стоп» ожидают эволюцию на любом из ее путей и с любым материалом.

В заключение этого раздела отметим пункт, в котором наши опыты по молекулярному моделированию не согласуются с одним положением концепции эволюции. В книге (Галимов, 2001) утверждается, что эволюция не имеет плана и цели. Можно сказать и так. А можно заметить, что план высших форм организации материи записан в свойствах элементарных частиц. Реализуется этот план в режиме, определяемом значениями мировых физических констант. Мы не знаем всех свойств элементарных частиц, а поэтому не можем прогнозировать, как должен выглядеть мир на своем высшем уровне возможного усложнения. Но мы видим тенденцию его усложнения. Как видим и тенденцию к его упрощению, разрушению. В коротком промежутке истории Вселенной, в очень маленьком ее пространственном участке, в Солнечной системе, на Земле мы замечаем, что тенденция усложнения материи серьезно преобладает над тенденцией упрощения и разрушения.

Мир рушится и погибает, а мы на этом фоне живем и развиваемся. Значит, тому есть объективные причины. Пока мы не можем написать уравнение этого движения, подобно уравнению движения в механике. Не можем, поскольку еще не изобрели адекватной системы отсчета для описания движений в пространстве жизни и не угадали закона всемирной эволюции. Остается очеловечивать эволюцию и говорить временно, что у эволюции есть цель — сама эволюция, которая должна выполнить предписанную ей работу. В процессе этой работы **эволюция создает свои эволюционные ценности и экономно их использует. Не обязательно тут же использует найденные ценности в создании соответствующих фенотипов, откладывает это на потом.**

В работе (Galimov, 2009) автор концепции утверждает (в переводе с английского):

**«Продукт с эффективным эволюционным преимуществом это не тот, который более стабилен или дает больший выход, но который обеспечивает связь с последующим упорядочением. Это напоминает блуждания в лабиринте: правильный шаг не туда, где будешь чувствовать себя комфортнее, но туда, где открывается путь вперед к выходу».**

Позволим себе последний аргумент в пользу нашей идеи о существовании цели эволюции. Будем действовать заслуженным методом доведения условий рассмотрения до абсурда.

Пусть эволюция по Галимову дала некий совершенный фенотип. Образовался некий биологический вид с замечательными автотрофными свойствами. Пусть с помощью эволюции по Дарвину элиминированы все предшественники этого вида. Утерянный по Мильтону рай возвращен и предельно усовершенствован навсегда. Автотрофному виду не угрожает первородный грех, поскольку автотрофным существам яблоки не нужны, а половое размножение входит в генетическую программу вида, не является ошибкой, то есть грехом (по-болгарски ошибка — *грешка*). Все бы хорошо, но мы уже много раз видели, как тепловое движение крупных молекул приводит к их гибели. Совершенный вид через много поколений райской жизни испортится и вымрет. Его не спасет даже половое размножение, вращающееся в пределах одного и того же постепенно портящегося генома. Этому виду окунуться бы в **генетический океан**

**разнообразных потенциальных возможностей** (напоминаю, что выделены полужирным элементы концепции). А нет никакого генного океана! И уже нет следов единственного совершенного вида. Он пресекался, а с ним пресеклась жизнь.

Отсюда следует пусть частный, пусть незначительный пункт, который можно было бы добавить к концепции эволюции. Попробуем спрогнозировать, как бы выглядел этот пункт в новой формулировке автора концепции.

**Эволюция одной из своих целей имеет жизнь, поскольку эволюция естественным образом входит в систему условий существования устойчивой, удерживаемой (sustained) жизни.**

## Выводы и перспективы

1. Методы визуального молекулярного моделирования успешно проявили себя как инструмент исследования эволюционных следов развития сложных органических соединений.

2. Дальнейшие поиски таких следов предполагают исследование возможности распознавания соединений на ранних этапах развития жизненно важных молекул. За этим следует выяснять возможность образования супрамолекулярных конструкций с участием данных кандидатов. Затем выяснять возможность протекания в этих конструкциях реакций, способных привести к появлению соединений с более перспективными эволюционными свойствами.

3. В данной работе основное внимание было уделено исследованию возможности диагностировать химические превращения, опираясь на последовательную квантовую теорию таких превращений, но более простыми средствами, чем прямая оценка вероятности реакций. Созданы и протестированы сервисные программы для визуальной диагностики химических реакций. Результаты тестирования показали качественное и полуколичественное согласие упрощенной диагностики с полным квантовым расчетом вероятности химического превращения. На этапах распознавания молекулами друг друга, приводящего к возможности структурной перестройки, мы не сосредоточивались. Известны коммерческие сервисные программы, например «Сибилл», позволяющие визуально исследовать процессы докинга органических молекул. Объединение возможностей программ типа «Сибилл»

с нашими программами упрощенной и полной диагностики химических превращений может дать в руки исследователей химической эволюции мощный рабочий инструмент.

4. Располагая новыми программными средствами, можно найти ответ на вопрос, **как в предбиологическом химическом мире могли самостоятельно найти друг друга полипептиды и полинуклеотиды, чтобы сформировать систему передачи структурной информации в будущее.** Но эту работу надо организовать как с участием специалистов по молекулярному моделированию, так и биохимиков, и биофизиков. Такие возможности у исполнителей Программы есть.

5. В работе сделана попытка дать критерий эволюции на молекулярном уровне, а также прояснить некоторые черты того закона природы, который направляет органическое вещество в сторону эволюционного развития. Для продвижения научной мысли в этом направлении необходимо выработать адекватный способ описания процесса химической эволюции. Для этого требуется найти подходящую систему координат, движение в которой изображается многомерным вектором. Каждый компонент этого вектора должен быть определен через пару признаков, дополняющих друг друга в соответствии с принципом Бора.

6. Одна из таких пар установлена в данной работе. Вектор состояния химического мира движется в сторону эволюции, если в процессе развития возникают новые устойчивые соединения, одновременно приобретающие более ценные эволюционные возможности и теряющие другие свойства. Этот признак позволяет, например, решить, является ли эволюцией следующий процесс. При многократном циклическом нагревании—высушивании и охлаждении—увлажнении набора мономеров, склонных к поликонденсации, некоторые формы полимеров выживают, а многие навсегда уходят с химической сцены. Если выживший полимер не теряет свойств распадаться на мономеры, то это эволюция, но, по Бору, это слабая, Дарвиновская, эволюция. Это известный сценарий выживания выживающих. Иными словами, это сценарий вымирания вымирающих. Если же этот процесс случайно дает такие устойчивые полимеры, которые приобрели свойства помогать другим веществам развиваться, тогда, по Бору, это продуктивная эволюция химического мира.

7. Из реального опыта молекулярного моделирования и из приведенных выше иллюстраций видно, что физических представлений вполне достаточно для выявления причин химической эволюции.

8. Физика способна предсказать некоторые шаги химической эволюции. Например, можно предсказать существование некоторого предела химической эволюции. Так, в процессе химической эволюции молекуле было дозволено приобрести два далеко разнесенных в пространстве реакционных центра, которые не мешают друг другу (линейные биологически важные молекулы на одном конце цепи могут проявлять свойства кислот, а на другом конце — основания). Однако крупная органическая молекула не может быть по всей поверхности усеяна разнородными реакционными центрами. На это есть чисто физические ограничения, сходные с принципом Паули — такие близко расположенные центры мешали бы друг другу. Отсюда можно предположить, что физические свойства микрочастиц не только способны двигать эволюционный процесс вперед, к усложнению и наращиванию эволюционных возможностей вещества, но и способны положить предел этому движению. Ограничение скорости химической эволюции, возможно, есть момент начала иной, биохимической эволюции. На этом новом этапе эволюции материи физические методы исследования механизмов усложнения вещества могут оказаться не столь эффективными, как было показано в данной работе. Несомненно одно — раз вещество сложено из элементарных частиц, то физические методы моделирования всегда окажутся полезными дополнениями к средствам других, более сложных наук.

## Литература

- Волькенштейн М. В. (1988) Биофизика. М.: Наука, Физматгиз.
- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М. URSS.
- Грибов Л. А. (2008) Колебания молекул. М. ЛКИ/URSS.
- Грибов Л. А., Баранов В. И. (2006) Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига/URSS.
- Грибов Л. А., Дементьев В. А. (2010) Волновые движения в молекулярных наноструктурах: результаты компьютерных экспериментов. Журнал структурной химии. Т. 51. № 2, 331–336.
- Грибов Л. А., Дементьев В. А., Михайлов И. В. (2008) Матрицы смежности и графы химических превращений. Журнал структурной химии. Т. 49. № 2. С. 211–214.
- Дементьев В. А. (2008) Компьютерное моделирование процесса возникновения генетического кода. В сборнике «Проблемы происхождения и эволюции биосферы». Под редакцией академика Э. М. Галимова. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS.
- Дементьев В. А. (2012) Моделирование колебательных состояний молекул в вычислительной среде MatLab. Palmarium Academic Publshing.
- Семинар «Биомолекулы и супрамолекулярные системы в предбиологической эволюции». (2010) Казань, 17–18 июня.
- Galimov E. M. (2009). Concept of Sustained ordering and ATP-related mechanism of life's origin. Inter. Jour. Mol. Sci. V. 10. P. 2019-2030.
- Galimov E. M. (2006) Isotope organic geochemistry. Organic geochemistry. V. 37. P. 1200–1262.
- Galimov E. M. (1985) The Biological Fractionation of Isotopes. N.-Y.: Academic press.

---

## ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ. ТЕРМОЦИКЛ — УСЛОВИЕ СИНТЕЗА И КОМБИНАТОРНОГО ОТБОРА

---

С. Д. Варфоломеев<sup>(\*)</sup>, С. В. Луцкекина<sup>(\*)</sup>, О. Н. Карпунин<sup>(\*\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН.

<sup>(\*\*)</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семенова.

sdvarf@sky.chph.ras.ru

sofya.lushchekina@gmail.com

kon1935@mail.ru

В этой работе приводятся представления о том, что само возникновение биополимеров обусловлено высокотемпературными процессами, при этом термоцикл является движущей силой синтеза и эволюции предбиологических форм полимерных систем. Приводятся кинетические модели предбиологической эволюции макромолекул и модели кинетического отбора оптимальных конфигураций макромолекул.

### Введение

Феномен жизни как формы существования функционализированных полимеров, способных дублироваться («размножаться», синтезировать близкие по структуре или комплементарные макромолекулы).

Два абсолютно неоспоримых факта, характеризующие живые системы:

1. Все биополимеры — продукты полимеризации трифункциональных мономеров. Две химические группы (функции) участвуют в образовании химических мономер-мономерных связей (амино-карбоксильная группа в белках и пептидах; фосфорная кислота — гидроксильная группа углеводов в РНК и ДНК). Третья функциональная группа — структурная группа мономера, отличающая один мономер от другого (заместители в  $\alpha$ -положении аминокислот, пиримидинпуриновые основания в нуклеотидах).
2. В условиях предбиологической полимеризации в водной среде пептиды и фосфодиэфирные связи самопроизвольно образоваться не могут. Более того, все функциональные полимеры живых систем — белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды — хорошо водорастворимы в воде соединения и плохо раство-

римы в гидрофильных жидкостях. Их полная деструкция с расщеплением на мономеры в водной среде — это вопрос времени. Очевидно, что синтез предбиологических макромолекул требует специальных условий.

Разрешить эти, на первый взгляд неразрешимые, противоречия позволяет гипотеза о термоцикле как движущей силе предбиологического синтеза и отбора макромолекул. Теоретическое описание и экспериментальная проверка этой гипотезы представлены в работах (Варфоломеев и др., 2008; Varfolomeev, 2007).

Если поместить водный раствор мономеров в систему с циклическим изменением температуры с условием преодоления температуры фазового перехода, мы будем иметь уникальные условия синтеза и комбинаторного отбора макромолекул.

1. При температуре выше температуры фазового перехода создаются термодинамические (перенос образовавшейся воды в газовую фазу) и кинетические (ускорение химических реакций) условия образования пептидных и фосфодиэфирных связей и реализация процессов твердофазной поликонденсации мономеров.

2. При обратном переходе системы в условия ниже температуры фазового перехода имеет место образование водной фазы и сосуществова-

ние образованного полимера в растворе с мономерами.

\* 3. Повышение температуры на следующем этапе ведет к уменьшению в среде воды и существенному концентрированию растворов полимеров и мономеров, вплоть до образования твердой фазы. В этих условиях при высоких температурах происходят два конкурирующих процесса:

- а) полимерные молекулы не являются индифферентными участниками процесса. При условии сродства за счет супрамолекулярных взаимодействий могут и должны образовываться водородные, кулоновские, ван-дер-ваальсовы связи между функциональными группами полимерной цепи и мономерами. Это приводит к концентрированию мономеров, облегчая процессы полимеризации, и комплементарной селекции мономеров на полимерной матрице. Полимер всегда оказывает влияние на состав продуктов в силу супрамолекулярного взаимодействия мономера с полимером. Адсорбция мономера на полимере может характеризоваться очень слабой степенью селекции, но за счет большого числа циклов это способно привести к образованию комплементарных цепей и «размножению» молекул определенной структуры (см. работы (Varfolomeev, 2007; Varfolomeev и др., 2008));
- б) при высоких температурах, приближающихся к точке кипения растворителя, активизируются процессы гидролиза и разрушения полимерной цепи на фрагменты и мономеры. Этот процесс имеет два следствия:
  - акромолекулярные структуры, более устойчивые к процессам гидролиза, переходят в твердую фазу с последующим процессом полимеризации на матрице;
  - система обогащается мономерами за счет гидролиза «неудачных» структур с последующим использованием мономеров в реакции комбинаторного синтеза.

Каковы же критерии отбора? Кто побеждает в этой конкурентной борьбе макромолекул? Какая структура в конечном итоге оказывается доминирующей в системе?

Принцип отбора и конкурентные преимущества чрезвычайно просты. Они основаны на кинетических характеристиках процесса и имеют кинетическую природу:

- 1) преимущества имеют структуры, более эффективно концентрирующие и сорбирующие мономеры и тем самым реализующие более быстрый синтез полимерной цепи;
- 2) преимущества имеют структуры, более устойчивые к гидролитическому расщеплению на мономеры. Комплексы полимеров с мономерами, возможно, более устойчивы к процессам гидролиза. Побеждает более «быстрый» и «устойчивый».

Как было показано (Varfolomeev, 2007), колоссальным конкурентным преимуществом является появление каталитических свойств в гидролизе «неудачных» макромолекул, в синтезе полимеров или в синтезе мономеров.

Экспериментальная работа (Varfolomeev и др., 2008) подтвердила основные положения развитой теории. Работа была сделана на примере синтеза олигопептидов ограниченной длины цепи, позволяющей детальное изучение последовательности аминокислот в цепи. Было экспериментально показано, что при твердофазной полимеризации аминокислот происходит уменьшение вариантов структур с течением времени и термоциклирование системы приводит к существенному сужению разнообразия структур полимерных молекул (Varfolomeev и др., 2008).

Данная работа является продолжением развиваемой концепции, базирующейся на исключительной роли термоциклов в синтезе и предбиологической эволюции макромолекул.

Представления, сформулированные в работе (Varfolomeev, 2007), основаны на весьма идеализированном условии бесконечного резервуара мономеров. Представляет интерес кинетическое моделирование и анализ поведения системы в режиме ограниченности ресурсов по мономерам, т. е. исследование процессов с учетом материального баланса и перехода части исходных веществ в полимер.

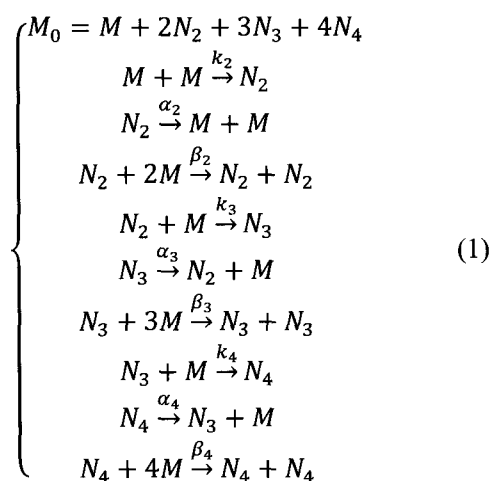
Очевидно, что закономерности возникновения полимеров путем поликонденсации и их эволюции на принципах конкурентного преимущества по скоростям синтеза и устойчивости к деструктивным процессам справедливы как для полиамидов, так и для нуклеиновых кислот. Представляет интерес анализ поведения системы в режимах взаимного сосуществования и потенциального взаимодействия между пептидами, РНК и ДНК с учетом особенностей их макромолекулярных свойств и структуры.

## 1. Кинетические модели предбиологической эволюции макромолекул в «капле»

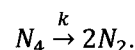
Рассмотренная в работе (Варфоломеев и др., 2008) модель эволюции с кинетическим отбором более устойчивых к процессам гидролиза и более «быстрых» в реакциях синтеза структур анализировалась в режиме бесконечного ресурса по мономерам. Ниже рассматривается кинетическая модель развития событий в закрытой системе, ограниченной по возможностям ввода молекул мономеров. С этой целью в кинетические схемы введены уравнения материального баланса

### 1.1. Синтез гомополимеров. «Живая полимеризация» с элементами комплементарного синтеза на полимере

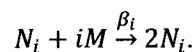
Рассмотрим синтез гомополимера с учетом процессов последовательного присоединения мономера с возможностями деструкции (в данном случае гидролиза) полимерной молекулы. В литературе этот случай образования полимеров известен как «живая» полимеризация (Гросберг, Хохлов, 2010). В дополнение к «классическому» процессу образования полимера из мономеров с возможностью обратных процессов отщепления и регенерации мономера, введем стадии «дупликации» полимерной молекулы по описанному выше механизму в режиме термоцикла. Для простоты, рассмотрим гомополимеризацию с образованием олигомеров, общее число звеньев в которых не превышает четырех. Кинетическая схема процесса для этого случая представлена в виде:



Стадии роста цепи характеризуются константами  $k_2, k_3, k_4$ , процессы «отщепления мономера» (гидролиз олигомеров даны константами  $\alpha_2, (\alpha_3, \alpha_4)$ ). Упрощающим является исключение из кинетической схемы стадии внутримолекулярного гидролиза



Процессы «дупликации» полимера, протекающие через стадии образования комплекса полимера с мономером, представлены константами  $\beta_2, \beta_3$  и  $\beta_4$



Скорости стадий «дупликации» определяются концентрациями комплексов полимер—мономер и, в отдельном случае, могут быть представлены с учетом констант равновесий комплексообразования. Для простоты, без существенного уменьшения общности получаемых результатов, можно рассматривать кинетику процесса в двух предельных случаях:

1. Если комплексообразование очень прочное и полимер полностью «насыщен» мономером, зависимость скорости «дупликации»  $v_d$  в режиме избытка мономера ( $N_i \ll M_0$ ) линейно зависит от концентрации полимера:

$$v_d = \beta'_i N_i. \quad (2)$$

2. Если, в силу термодинамических условий комплексообразования, комплексов практически нет, то скорость полимеризации имеет высокий порядок по мономеру:

$$v_d = \beta'_i N_i M^i. \quad (3)$$

Из общих соображений, можно полагать, что в системе полимер—мономер при концентрировании реагентов в процессе перехода в твердую фазу, происходит «насыщение» полимера мономером и для описания скорости реакции «дупликации» наиболее подходит уравнение (2). Однако имеет смысл рассмотреть наиболее неблагоприятный случай с применением для описания стадий «дупликации» уравнений типа (3). В этом случае система дифференциальных уравнений будет иметь вид:

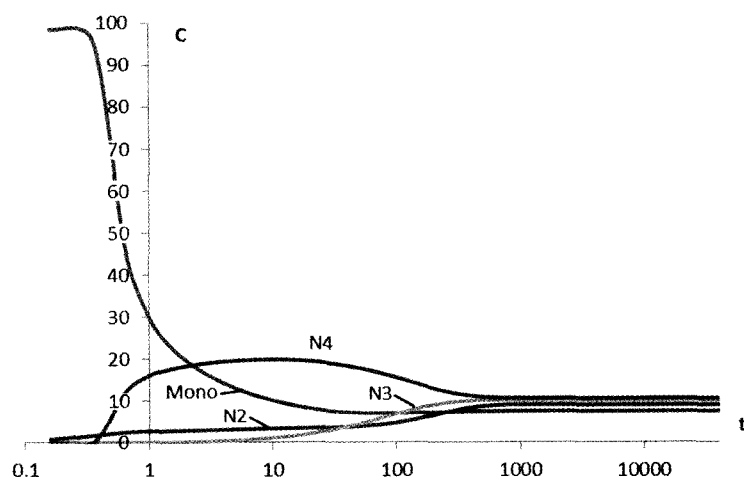
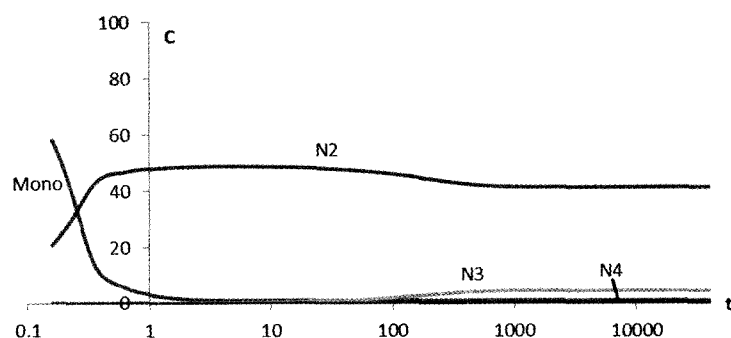


Рис. 1. Зависимость концентрации компонентов системы от времени при равенстве параметров для всех полимеров

Рис. 2. Зависимость концентрации компонентов системы от времени при более высокой скорости репликации  $N_2$ 

$$\begin{cases} \frac{dN_2}{dt} = k_2[M]^2 - \alpha_2[N_2] - \\ - k_3[N_2][M] + \alpha_3[N_3] + \beta_2[N_2][M]^2; \\ \frac{dN_3}{dt} = k_3[N_2][M] - \alpha_3[N_3] - \\ - k_4[N_3][M] + \alpha_4[N_4] + \beta_3[N_3][M]^3; \\ \frac{dN_4}{dt} = k_4[N_3][M] - \alpha_4[N_4] + \beta_4[N_4][M]^4, \end{cases} \quad (4)$$

начальные условия:  $t = 0$ ,  $M = M_0$ ,  $N_2 = 0$ ,  $N_3 = 0$ ,  $N_4 = 0$ .

Проиллюстрируем решение системы уравнений двумя случаями:

- 1) константы скорости всех процессов продолжения цепи и гидролиза, и «дупликации» для всех частиц равны:  $k_2 = k_3 = k_4$ ,  $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4$ ,  $\beta_2 = \beta_3 = \beta_4$  (обращаем внимание на различную размерность параметров  $\beta_2, \beta_3, \beta_4$ );
- 2) «дупликация» одного из олигомеров происходит с несколько большей эффективностью.

Время в приводимых расчетах представлено в форме числа циклов. Соответственно, во все

константы скорости также в качестве размерности может входить величина, обратная величине цикла.

Результаты расчетов поведения комплексов системы в случае равенства констант приведены на рис. 1 в логарифмических координатах. Видно, что концентрация мономера резко падает, концентрации олигомеров растут и выходят на приблизительно одинаковый уровень для всех участников процесса. Если один из олигомеров обладает более высоким «репликационным» потенциалом, т. е. более высокой константой  $\beta$ , его концентрация становится доминирующей. Для случая, при котором таким олигомером является компонент  $N_2$  ( $\beta_2 \gg \beta_3, \beta_4$ ), данные расчета представлены на рис. 2.

Введение в систему, находящуюся в стационарном состоянии мономера, вызывает очень быстрые изменения, возвращающие систему в стационарное состояние с сохранением основных закономерностей, но с увеличением диверсификации по полимерному составу (рис. 3).



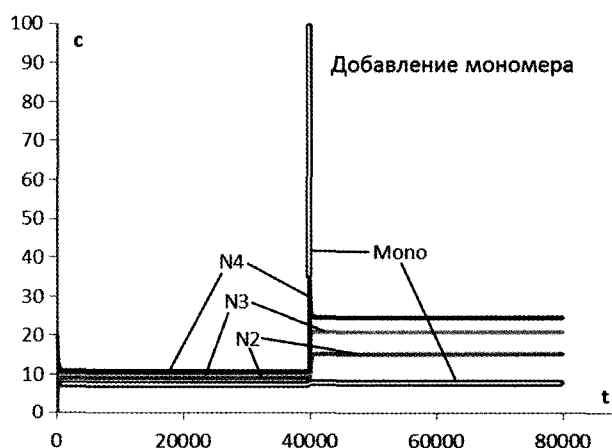


Рис. 3. Зависимость концентрации компонентов системы от времени при равенстве параметров для всех полимеров с введением дополнительной дозы мономера после установления стационарных концентраций

### 1.2. Сополимеризация двух мономеров. Триплеты

Рассмотрим кинетические закономерности сополимеризации двух мономеров А и В, ограничив длину олигомера тремя звеньями. Это ограничение, позволяющее провести полный кинетический анализ динамических процессов в системе, является упрощением без существенной потери общности получаемых результатов и выводов.

Кинетическая схема процесса представлена в (5). Реакции включают образование димеров и

тримеров, гидролитическое расщепление олигомеров на фрагменты, все возможные варианты синтеза комплементарных сополимеров, образующихся при взаимодействии мономеров или промежуточных димеров с тримерами (см. схему 1).

Учтены реакции димеризации при взаимодействии мономера с мономером, все возможные комбинации образования тримеров, все потенциальные реакции гидролиза димеров и тримеров и все возможные комбинации образования комплементарных димеров и тримеров на матрице (см. матрицу (5)).

При построении кинетической схемы заложено предположение о том, что мономеры А и В могут образовывать дополнительные связи за счет супрамолекулярных взаимодействий нереакционной части трифункциональных мономеров. Одним из возможных вариантов такого рода процессов сополимеризации комплементарно взаимодействующих мономеров является реакция сополимеризации лизина (положительно заряженный заместитель) и аспарагиновой кислоты (отрицательно заряженный заместитель, см. (Varfolomeev, 2007)).

Как в случае, рассмотренном в предыдущем разделе, процессы полимеризации на матрице могут быть кинетически описаны двумя предельными случаями в режиме избытка мономеров по сравнению с олигомерами (см. уравнения (2) и (3)). Подчеркнем еще раз, что вопрос о применимости закона действующих масс остается открытым.

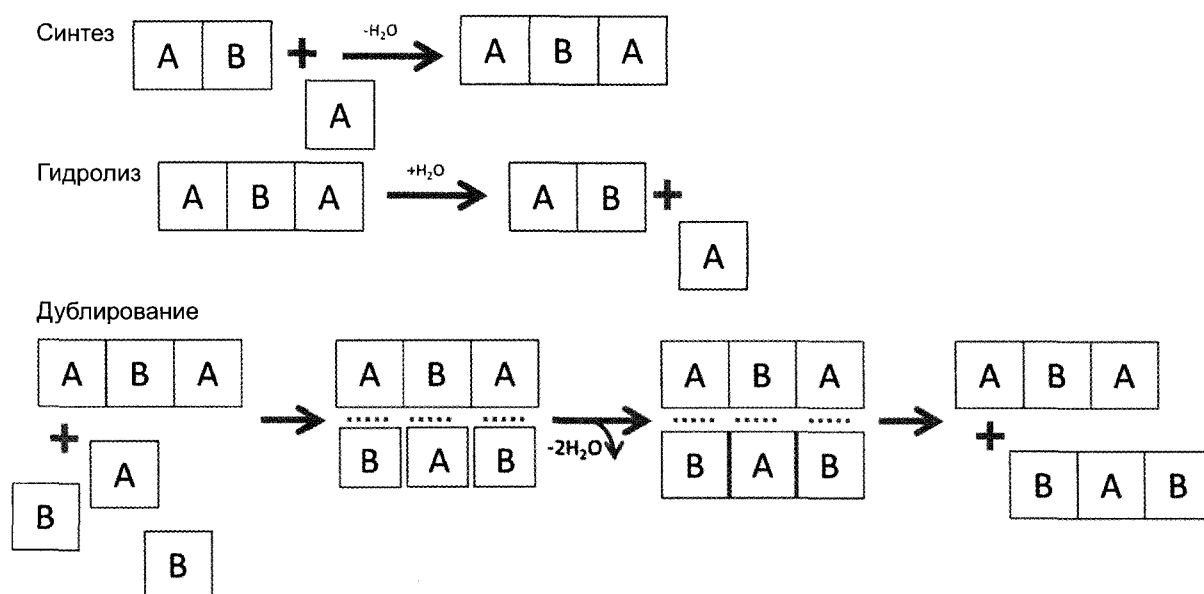
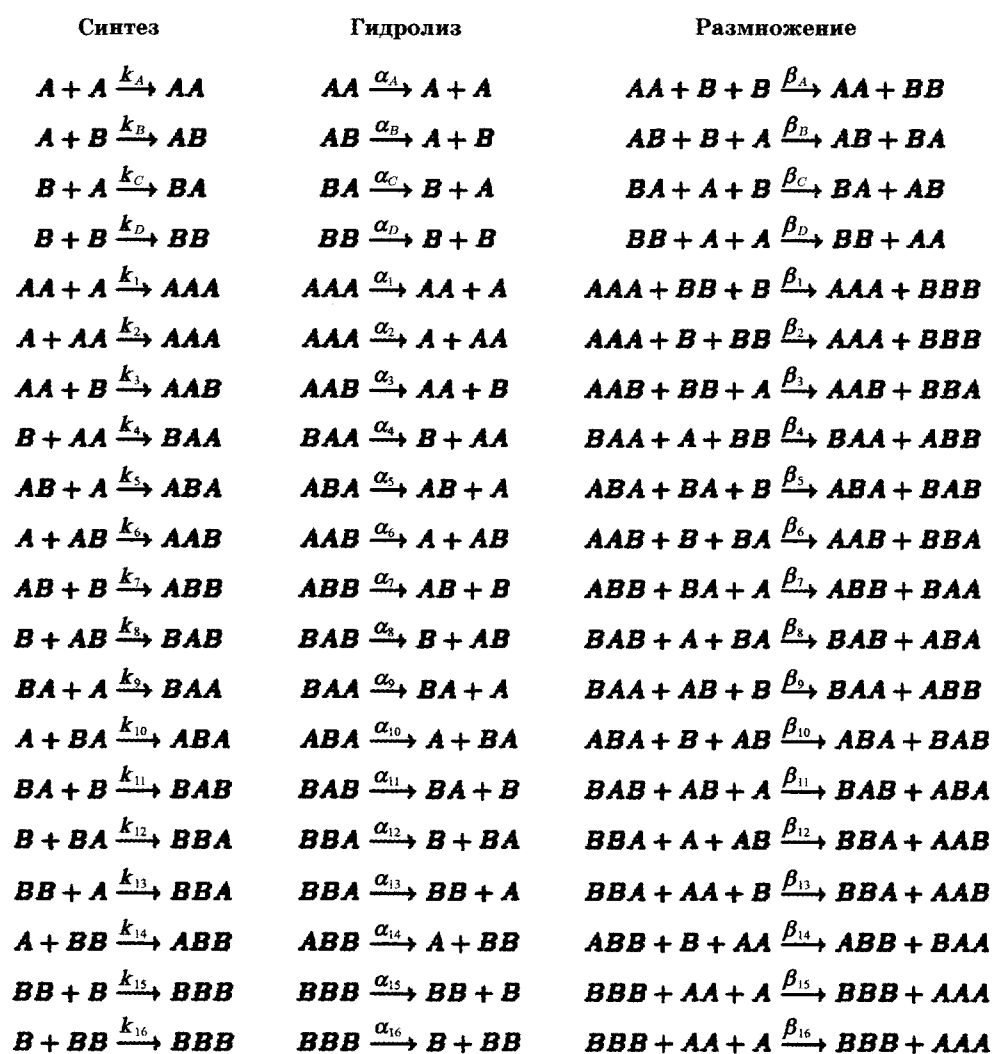
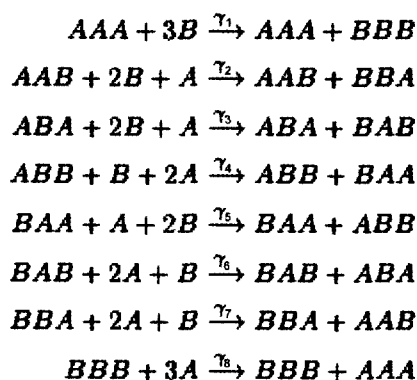


Схема 1



(5)



Для расчета был использован предельно сложный вариант кинетического описания с высокими порядками зависимости скорости реакции от концентрации реагентов. В этом случае система уравнений имеет вид (6).

Решение получено при начальных условиях  $t = 0$ ,  $A = A_0$ ,  $B = B_0$ , концентрации димеров и тримеров равны нулю.

Если принять, что константы скорости родственных процессов (образование димеров, тримеров, гидролиз связей и синтез комплементарных олигомеров) для всех реакций схемы (5) одинаковы, то не происходит дифференциации продуктов по концентрациям ни на стадии кинетического перехода, ни в стационарном режиме. Это иллюстрирует рис. 4, на котором представлена в полу-

$$\begin{aligned}
\frac{d[AA]}{dt} &= k_A[A]^2 - \alpha_A[AA] + \beta_D[BB][A]^2 - k_1[AA][A] - k_2[AA][A] - k_3[AA][B] - k_4[AA][B] + \\
&\quad + \alpha_1[AAA] + \alpha_2[AAA] + \alpha_3[AAB] + \alpha_4[BAA] - \\
&\quad - \beta_{13}[BBA][AA][B] - \beta_{14}[ABB][AA][B] - \beta_{15}[BBB][AA][A] - \beta_{16}[BBB][AA][A] \\
\frac{d[AB]}{dt} &= k_B[A][B] - \alpha_B[AB] + \beta_C[BA][A][B] - k_5[AB][A] - k_6[AB][A] - k_7[AB][B] - k_8[AB][B] + \\
&\quad + \alpha_5[ABA] + \alpha_6[AAB] + \alpha_7[ABB] + \alpha_8[ABA] - \\
&\quad - \beta_9[BAA][AB][B] - \beta_{10}[ABA][AB][B] - \beta_{11}[BAB][AB][A] - \beta_{12}[BBA][AB][A] \\
\frac{d[BA]}{dt} &= k_C[B][A] - \alpha_C[BA] + \beta_B[AB][B][A] - k_9[BA][A] - k_{10}[BA][A] - k_{11}[BA][B] - k_{12}[BA][B] + \\
&\quad + \alpha_9[BAA] + \alpha_{10}[ABA] + \alpha_{11}[BAB] + \alpha_{12}[BBA] - \\
&\quad - \beta_5[ABA][BA][B] - \beta_6[AAB][BA][B] - \beta_7[ABB][BA][A] - \beta_8[BBA][BA][A] \\
\frac{d[BB]}{dt} &= k_D[B]^2 - \alpha_D[BB] + \beta_A[AA][B]^2 - k_{13}[BB][A] - k_{14}[BB][A] - k_{15}[BB][B] - k_{16}[BB][B] + \\
&\quad + \alpha_{13}[BBA] + \alpha_{14}[ABB] + \alpha_{15}[BBB] + \alpha_{16}[BBB] - \\
&\quad - \beta_1[AAA][BB][B] - \beta_2[AAA][BB][B] - \beta_3[AAB][BB][A] - \beta_4[BAA][BB][A]
\end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[AAA]}{dt} &= k_1[AA][A] + k_2[AA][A] - \alpha_1[AAA] - \alpha_2[AAA] + \\
&\quad + \beta_{15}[BBB][AA][A] + \beta_{16}[BBB][AA][A] + \gamma_8[BBB][A]^3 \\
\frac{d[AAB]}{dt} &= k_3[AA][B] + k_6[AB][A] - \alpha_3[AAB] - \alpha_6[AAB] + \\
&\quad + \beta_{12}[BBA][AB][A] + \beta_{13}[BBA][AA][B] + \gamma_7[BBA][A]^2[B] \\
\frac{d[ABA]}{dt} &= k_5[AB][A] + k_{10}[BA][A] - \alpha_5[ABA] - \alpha_{10}[ABA] + \\
&\quad + \beta_{11}[BAB][AB][A] + \beta_8[BAB][A][BA] + \gamma_6[BAB][A]^2[B] \\
\frac{d[ABB]}{dt} &= k_7[AB][B] + k_{14}[BB][A] - \alpha_7[ABB] - \alpha_{14}[ABB] + \\
&\quad + \beta_9[BAA][AB][B] + \beta_4[BAA][A][BB] + \gamma_5[BAA][A][B]^2 \\
\frac{d[BAA]}{dt} &= k_9[BA][A] + k_4[B][AA] - \alpha_9[BAA] - \alpha_4[BAA] + \\
&\quad + \beta_7[ABB][BA][A] + \beta_{14}[ABB][B][AA] + \gamma_4[ABB][B][A]^2 \\
\frac{d[BAB]}{dt} &= k_{11}[BA][B] + k_8[AB][B] - \alpha_{11}[BAB] - \alpha_8[BAB] + \\
&\quad + \beta_5[ABA][BA][B] + \beta_{10}[ABA][B][AB] + \gamma_3[ABA][B]^2[A] \\
\frac{d[BBA]}{dt} &= k_{12}[BA][B] + k_{13}[BB][A] - \alpha_{12}[BBA] - \alpha_{13}[BBA] + \\
&\quad + \beta_3[AAB][BB][A] + \beta_6[AAB][B][BA] + \gamma_2[AAB][B]^2[A] \\
\frac{d[BBB]}{dt} &= k_{15}[BB][B] + k_{16}[BB][B] - \alpha_{15}[BBB] - \alpha_{16}[BBB] + \\
&\quad + \beta_1[AAA][BB][B] + \beta_2[AAA][BB][B] + \gamma_1[AAA][B]^3
\end{aligned}$$

$$A_0 = [A] + 2[AA] + [AB] + [BA] + 3[AAA] + 2[AAB] + 2[ABA] + [ABB] + 2[BAA] + [BAB] + [BBA]$$

$$B_0 = [B] + 2[BB] + [BA] + [AB] + 3[BBB] + 2[BBA] + 2[BAB] + [BAA] + 2[ABB] + [ABA] + [AAB]$$

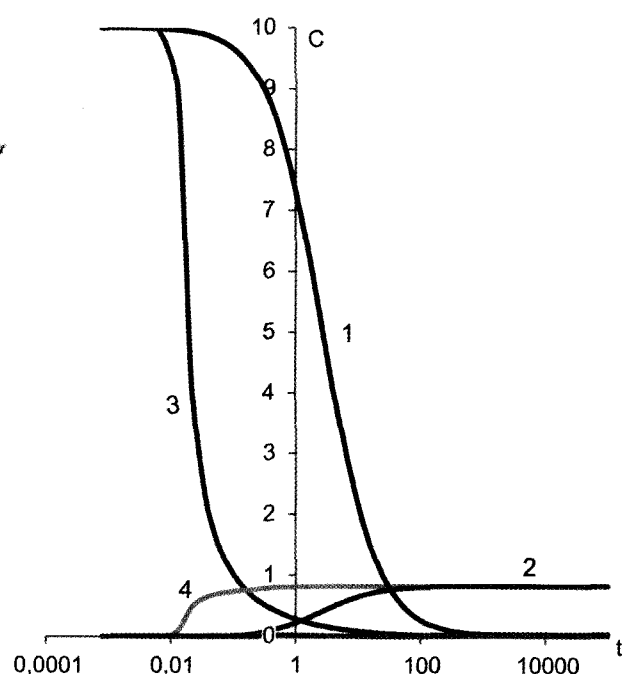


Рис. 4. Зависимость концентрации компонентов системы от времени: 1 и 3 — концентрации мономеров, 2 и 4 — концентрации триплетов при  $\gamma_i, \beta_i$   $4,2 \times 10^{-6}$  и 0,028 для пар кривых 1-2 и 3-4 соответственно

логарифмических координатах динамика изменения концентрации мономеров и каждого из олигомеров. Различие между двумя случаями заключается в величине параметров  $\gamma_i, \beta_i$  для синтеза комплементарных троек. Параметры задают в виде

$k_i = 1, \alpha_i = 5 \times 10^{-4}, k_{A,D} = 6 \times 10^3, \alpha_{A,D} = 6 \times 10^{-4}, \beta_{A,D} = 0,0075$  для данных, представленных как кривыми 1 и 2, так и кривыми 3 и 4. Различие заключается в величинах параметра  $\gamma_i, \beta_i$ . Для кривых 1, 2  $\gamma_i, \beta_i$  равны  $4,2 \times 10^{-6}$ , для 3 и 4 — 0,028. Видно, что увеличение констант скорости комплементарного синтеза не приводит к дифференцированию концентраций олигомеров, однако существенно ускоряет переход системы в стационарное состояние с равными концентрациями димеров и тримеров.

Ситуация принципиальным образом изменяется, если какой-либо из участников процесса оказывается более устойчивым к деструктивным гидролитическим реакциям. Это иллюстрируют рис. 5 и рис. 6. Рассмотрен предельный случай, когда один из тримеров устойчив. В данном конкретном случае — это тример BVB ( $\alpha_{15}, \alpha_{16} = 0$ ). Видно, что все олигомеры, как двойные, так и тройные, вначале выходят на общий стационарный уровень, затем за счет гидролитических процессов вступают в игру комбинаторные эффекты. Происходит «уничтожение» всех олигомеров, как двоек, так и троек, за исключением стабильных BVB и комплементарного ему AAA. В конечном итоге лишь эти два олигомера оказываются представленными в смеси полимеров. Существенное увеличение констант скорости репликации (изме-

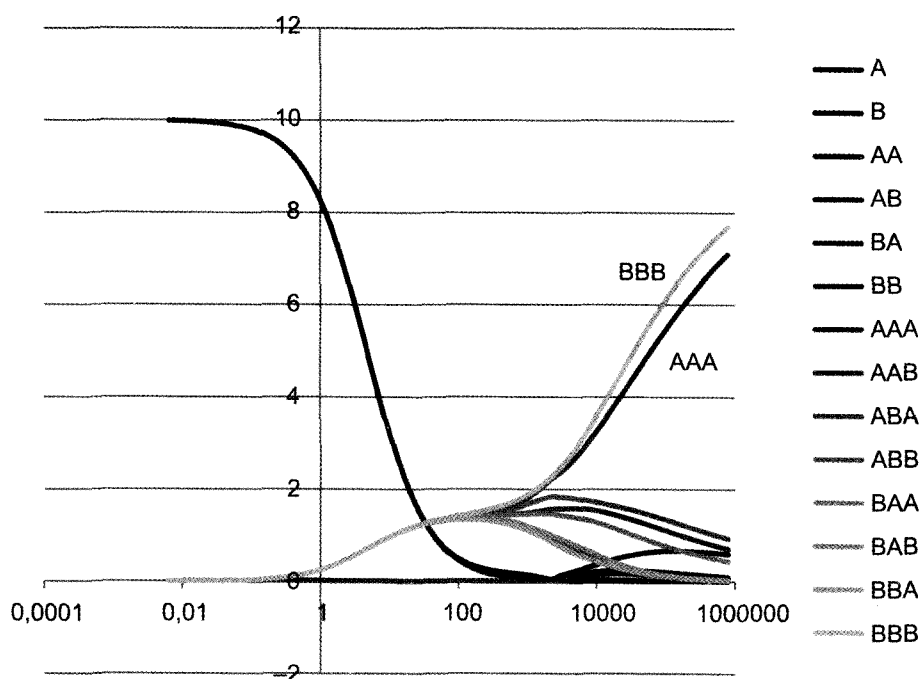


Рис. 5. Зависимость концентрации компонентов системы от времени для устойчивого триплета BVB,  $\gamma_i, \beta_i = 4,2 \times 10^{-6}$

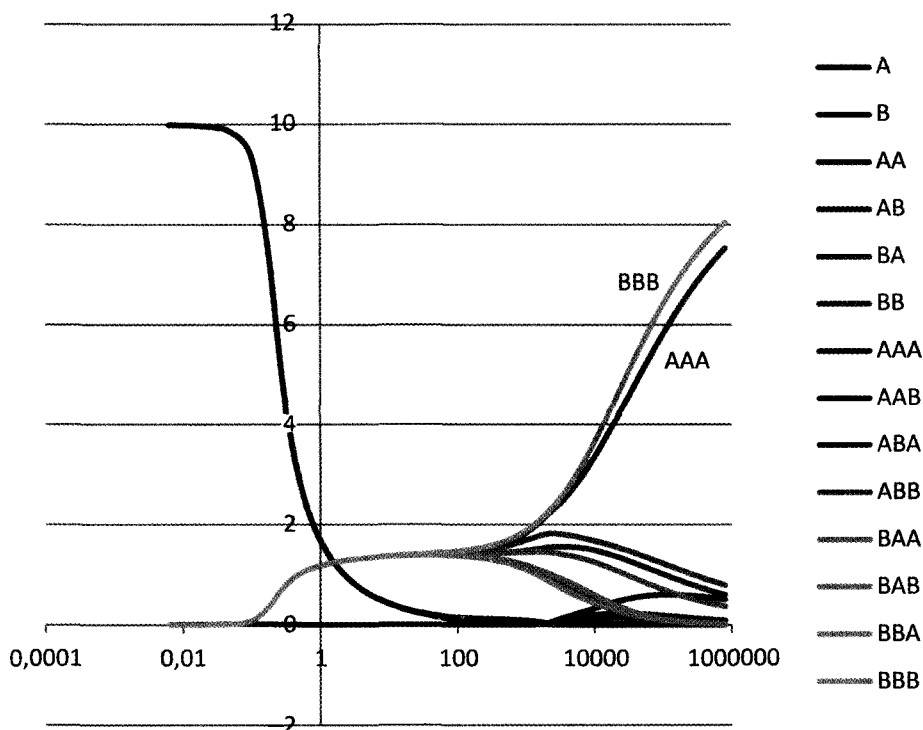


Рис. 6. Зависимость концентрации компонентов системы от времени для устойчивого триплета BBB,  $\gamma, \beta_i = 0,028$

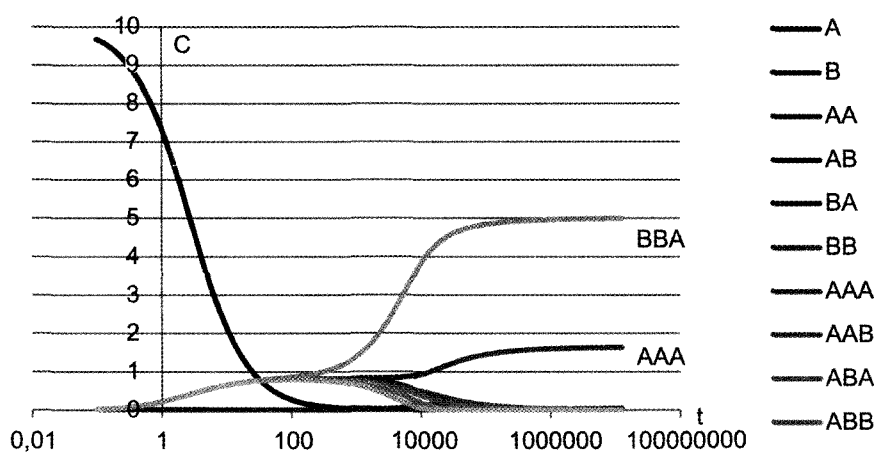


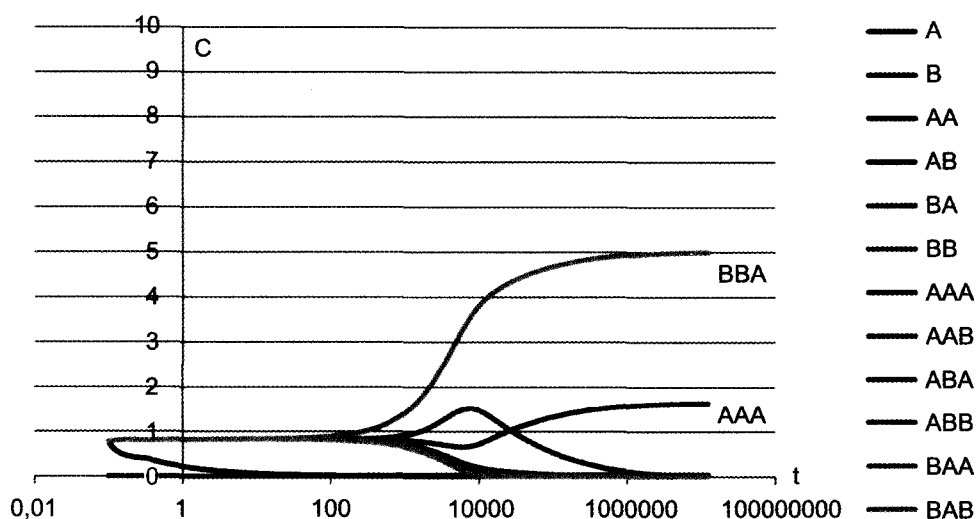
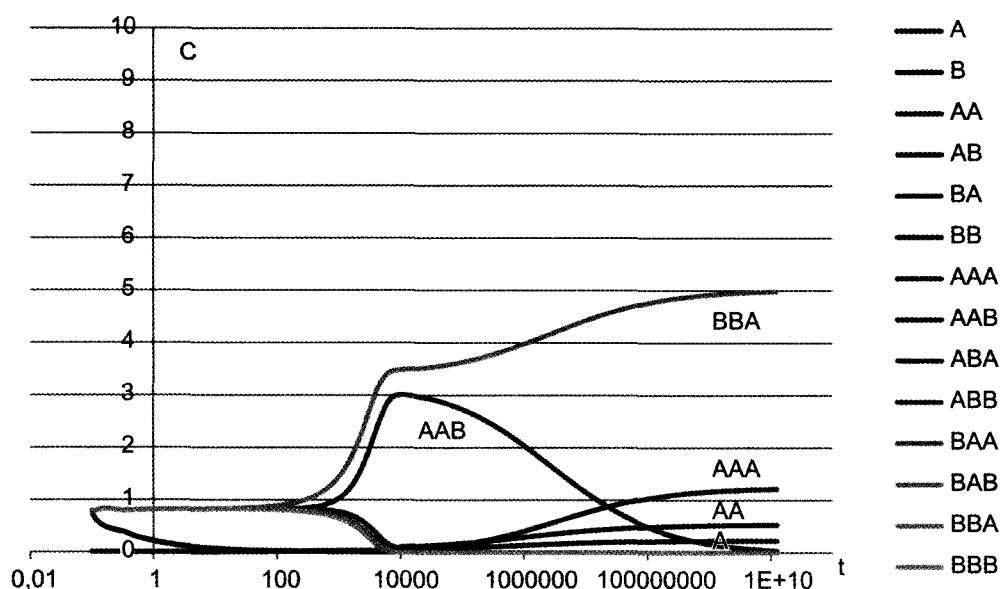
Рис. 7. Зависимость концентрации компонентов системы от времени для устойчивого триплета BBA,  $\gamma, \beta_i = 4,2 \times 10^{-6}$

нение  $\gamma, \beta_i$  от  $4,2 \times 10^{-6}$  до 0,028) не изменяет принципиальной картины явления, однако заметно ускоряет переход системы в стационарное состояние.

Принципиальную роль в поведении системы играют сопряженные в термоцикле процессы синтеза — гидролиза. Это создает возможность комбинаторной селекции полимеров. Это хорошо видно из анализа поведения триплета AAA. Этот триплет накапливается в системе в концентрации, практически эквимолекулярной BBB. Это связано с возможностями комплементарного синтеза, но в

первую очередь — с комбинаторными эффектами. За счет обратных процессов гидролиза димеров и тримеров, содержащих мономер А, единственно возможным конечным продуктом является тример AAA. Мономер А кинетически перераспределяется в тример AAA.

На рис. 7 и рис. 8 представлены в логарифмических координатах результаты анализа поведения системы в предположении, что наиболее стабильным является тример BBA ( $\alpha_{12}, \alpha_{13} = 0$ ). Видно, что через некоторое время в системе оста-

Рис. 8. Зависимость концентрации компонентов системы от времени для устойчивого триплета BBA,  $\gamma_i, \beta_i = 0,028$ Рис. 9. Зависимость концентрации компонентов системы от времени для устойчивого триплета BBA,  $\gamma_i, \beta_i = 0,028, k_i = 5 \times 10^{-3}$ 

ется в значительной концентрации лишь этот олигомер в смеси с AAA, при этом тримеров BBA существенно больше, чем AAA (рис. 7). Следует обратить внимание на то, что шкала концентраций логарифмическая и все остальные компоненты системы представлены в исчезающе малых концентрациях. При увеличении констант скорости репликационного синтеза (рис. 8) процессы перехода системы в стационарное состояние по BBA и AAA ускоряются и определенный период времени в системе доминирующими являются олигомеры BBA и AAB (рис. 8).

Как было сказано выше, для данной системы мы рассматривали высокие константы синтеза триплетов ( $k_i = 1$ ). Изменение параметров системы в довольно широких пределах не дает резкого изменения наблюдаемой картины, но позволяет наблюдать качественные изменения и подчеркнуть те или иные особенности. Так, уменьшение скорости синтеза триплетов до уровня, близкого к скорости синтеза димеров ( $k_i = 5 \times 10^{-3}$ ), позволяет подчеркнуть стадию доминирования триплетов BBA и AAB за счет увеличения роли комбинаторного синтеза (рис. 9).

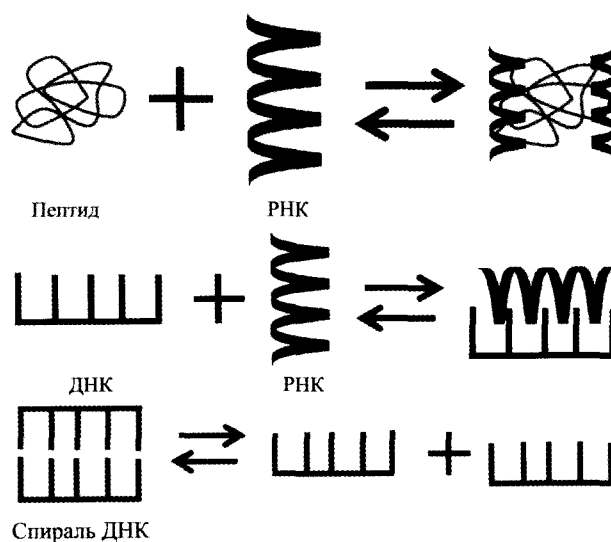
Проведенные расчеты кинетических моделей образования полимеров с учетом стадии синтеза — гидролиза межмолекулярных стадий, демонстрируют возможности селективного полимеризации на основе процессов частного комплементарного синтеза и устойчивости полимера к деполимеризационным процессам. Уникальный и, по-видимому, единственный физический процесс, спонтанно протекающий в природе, способный обеспечить процессы синтеза — гидролиза, является термоцикл с переходом через фазовую точку газ—жидкость. При этом, как следует из приведенных выше расчетов кинетических моделей, принципиальным параметром, определяющим сужение распределения полимеров к одной или нескольким структурам, является устойчивость полимерной молекулы к деструкционным, деполимеризационным процессам. Представляется интересным расширить рассмотрение системы и проанализировать возможные следствия принципа «побеждает наиболее быстрый и стабильный» на системы взаимозависимого сосуществования пептидов, РНК и ДНК.

## 2. Взаимозависимое сосуществование трех «миров» предбиополимеров

Принцип анализа и отбора макромолекул на предбиологическом этапе эволюции с учетом возможностей, обеспечиваемых термоциклом, применим для всех трехфункциональных мономеров. Можно полагать, что на основе этого механизма независимо возникли полимеры с образованием пептидной связи (пептиды) и фосфодиэфирной связи (РНК и ДНК). Эти три класса макромолекул обладают принципиально разным строением и структурными свойствами. Представляет интерес проследить их поведение в системе взаимного сосуществования. Очевидно, что их взаимодействие в единой системе может быть условием дальнейшего отбора и основой возникновения генетического кода.

Три основных класса полимеров существенно отличаются по структуре и возможным взаимодействиям друг с другом. Пептиды — конформационно подвижные молекулы, склонные при

больших молекулярных массах образовывать устойчивые трехмерные структуры типа глобул, фибрилл и др. РНК — подвижные линейные молекулы, способные к образованию устойчивых трехмерных структур, способные в силу конформационной подвижности образовывать прочные комплексы с пептидами и белками. Кроме того, РНК в силу структурного родства с ДНК способны образовывать гибридные комплексы РНК — одноцепочечная молекула ДНК. ДНК может быть представлена в растворах как в форме конформационно подвижной одноцепочечной структуры двойной цепи. Условно взаимодействие между тремя основными классами макромолекул отражает следующая схема:



В режимах колебания температуры, приближающихся по условиям к термоциклу, каждый из участников процесса может подвергаться денатурации и гидролитической деструкции. Известно, что комплексы белков с полимерами, как правило, более устойчивы к термической денатурации и гидролитическому расщеплению. С другой стороны, двойная спираль ДНК предельно защищена множеством водородных связей от деструктивных процессов и стабильна вплоть до температур плавления. В режиме взаимозависимого сосуществования полимеров в условиях термоцикла должны происходить процессы элиминирования нестабильных структур с накоплением молекул пептидов, образующих стабильные комплексы с РНК. С другой стороны, при температурах плавления ДНК с последующим понижением температуры должны

возникать комплексы РНК — одноцепочечные ДНК (более устойчивые, чем одноцепочечные молекулы РНК или ДНК). Таким образом, селектирование идет по пути: стабильные комплексы пептидов — РНК  $\rightarrow$  РНК–ДНК(0)  $\rightarrow$  двойная спираль ДНК. В результате в системе накапливаются и «побеждают» молекулы пептидов, РНК и ДНК, аффинные или комплементарные друг другу. Происходит закрепление и запись информации в виде «молекулярных иероглифов» — первой стадии перехода к генетическому коду. При этом, как и в случае биологических систем, РНК играет роль эффективного промежуточного звена.

### 3. Модели кинетического отбора оптимальных конфигураций

Одним из основных результатов работы (Varfolomeev, 2007) является обнаружение селекции олигомеров, содержащих некие избранные фрагменты структуры полипептидной цепи, при синтезе сополимеров в ходе многократного термоциклирования. В этом процессе происходит кинетический отбор полипептидов неких оптимальных конфигураций, оптимальных последовательностей мономеров, составляющих эти олигомеры. Механизм такого отбора, наверное, весьма сложен, но некие общие его закономерности могут быть выяснены путем анализа поведения простейших моделей, в какой-то мере имитирующих этот процесс. Опираясь на успехи физико-химии синтеза высокомолекулярных соединений, можно говорить о нескольких типах таких упрощенных моделей: живая сополимеризация, последовательные акты сшивания и деструкции сополимеров в разных фазах термоцикла, разные типы твердofазного дублирования сополимеров и т. п.

В качестве наиболее простой модели, обобщающей все эти типы процессов и выявляющей общие закономерности, можно предложить некую модель, названную псевдомутационной. Эта модель, предполагающая случайное изменение мономеров в сополимерной цепи.

Каждую сополимерную цепь можно формально представить в виде текста, состоящего из букв, обозначающих разные мономеры, из которых построен сополимер. Каждая буква — это определенный тип мономера.

В (Varfolomeev, 2007) такой конфигурационный текст построен из двух букв, в ДНК и РНК такой текст состоит из четырех букв, в полипептидах число букв может достигать нескольких десятков.

Суть псевдомутационной модели состоит в том, что в результате каждого термоцикла может происходить искажение конфигурации сополимерной цепи, искажение текста, характеризующего эту конфигурацию. Некоторые буквы этого текста заменяются на другие.

В рамках данной модели не затрагивается вопрос о механизме процесса, приведшего к изменению текста. Учитывается лишь то, что вероятность изменения данного мономера, данной буквы текста,  $p$ , зависит не только от природы данного мономера, но и от локальной структуры его непосредственного окружения.

Рассматривается простейший двухбуквенный текст, сополимер состоит из мономеров двух типов А и В. Простейшая ситуация, когда вероятность превращения мономера определяется только его природой и не зависит от свойств ближайших соседей, по-видимому, не представляет большого интереса. Многие интересные закономерности кинетического конфигурационного отбора проявляются уже в случае, когда величина  $p$  определяется природой лишь близлежащих, соседних, мономеров. В этом случае величина  $p$  определяется структурой триады, фрагмента сополимера, состоящего из 3-х мономеров, с изменяющимся мономером в центре.

В таком полимере существует всего 8 видов трехбуквенных фрагментов.

Изменяется мономер В	Изменяется мономер А
ААА	АВА
ВАВ	ВВВ
ААВ	АВВ
ВАА	ВВА

(7)

Кинетическая схема процесса включает в себя 8 элементарных актов.

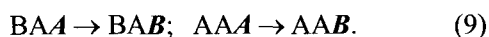
Изменяется мономер А		Изменяется мономер В	
ААА $\rightarrow$ АВА	$p_{AAA}$	АВА $\rightarrow$ ААА	$p_{ABA}$
ВАВ $\rightarrow$ ВВВ	$p_{BAB}$	ВВВ $\rightarrow$ ВАВ	$p_{BBB}$
ААВ $\rightarrow$ АВВ	$p_{AAB}$	АВВ $\rightarrow$ ААВ	$p_{ABB}$
ВАА $\rightarrow$ ВВА	$p_{BAA}$	ВВА $\rightarrow$ ВАА	$p_{BBA}$

(8)



В отличие от классических представлений, основанных на законе действующих масс, кинетика такого процесса определяется не только кинетической схемой (8). Необходимо учитывать изменение количества триад, в которых изменяющийся мономер расположен не в центре, а на конце триплета.

Например, при описании процесса преобразования базового триплета AAB ( $AAB \rightarrow ABV$ ) необходимо учитывать, что параллельно с ним происходят изменения триплетов, примыкающих справа и слева к базовому мономеру. В данном случае слева от изменяющейся триады могут существовать два разных триплета BAA и AAA. Соответственно, надо учитывать два возможных акта превращения:



Аналогично справа еще два акта:



Всего надо учитывать 32 подобных процесса, приводящих к изменению локальной конфигурации сополимера. Учет этих процессов требует знания доли каждого из мономеров в альтернативных парах.

Строго величину этой доли оценить нельзя. Она определяется распределением всех возможных конфигураций полимерной цепи в конкретно рассматриваемом процессе. Очевидно, что эта доля изменяется во времени в ходе процесса. Строгий расчет потребовал бы следить за всеми возможными конфигурациями, что соответствует движению точки в пространстве с размерностью, близкой к  $N$ , где  $N$  — длина полимерной цепи, общее число мономеров во всей полимерной цепи.

Эта трудность приближенно может быть преодолена, если принять, что искомая доля определяется средней долей соответствующих триад во всей полимерной цепи.

Тогда эффективные константы скорости процессов (9) и (10) рассчитываются следующим образом:

$BAA \rightarrow BAV$ ,	$p_{AAB}[BAA]/([BAA] + [AAA]);$
$AAA \rightarrow AAB$ ,	$p_{AAB}[AAA]/([BAA] + [AAA]);$
$ABV \rightarrow BVB$ ,	$p_{AAB}[ABV]/([ABV] + [ABA]);$
$ABA \rightarrow BBA$ ,	$p_{AAB}[ABA]/([ABV] + [ABA]).$

(11)

Соответственно, рассчитаны константы превращения всех остальных 32-х процессов.

Кинетика всего процесса в целом определяется 8-ю параметрами, указанными в (8). Для упрощения расчетов, исходя из ожидаемой симметрии, принято, что пары симметричных параметров равны между собой:

$$\begin{aligned} p_{AAB} &= p_{BAA}; \\ p_{ABV} &= p_{BBA}. \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, кинетика изменения конфигурации сополимеров определяется всего лишь 6-ю параметрами.

Для выявления макроскопических особенностей процесса был проведен расчет кинетики процесса, исходя из сополимера, в котором в равных долях присутствуют оба мономера, а их распределение в исходной конфигурации случайно. Вероятность появления любого мономера вслед за данным равна 0,5.

Расчет проведен в простейшей ситуации. Любой из 6 параметров  $p$ , управляющих процессом, мог принимать лишь одно из двух фиксированных значений: 0 или 0,01 на условную единицу времени. Рассмотрены все 64 возможные сочетания этих параметров.

При этих простейших сочетаниях выявлены все основные типы возможных кинетических закономерностей.

1. Превращение сополимера в гомополимер, состоящий из мономеров одного типа.
2. Изменение в составе сополимера доли одного из мономеров с сохранением всех возможных трехбуквенных сочетаний.
3. Кинетический отбор конфигураций, содержащих лишь ограниченное число трехбуквенных сочетаний.

На рис. 10–15 показан ряд примеров полученных кинетических закономерностей.

Все 6 рисунков имеют одинаковую структуру и обозначения.

Слева показана кинетика расчета изменения доли разных триад в сополимере и доли мономера А (белым). Черным показана кинетика изменения доли А, полученная при моделировании методом Монте-Карло. Вероятности превращения разных триад, использованные при расчете, указаны в таблице в правом верхнем углу.

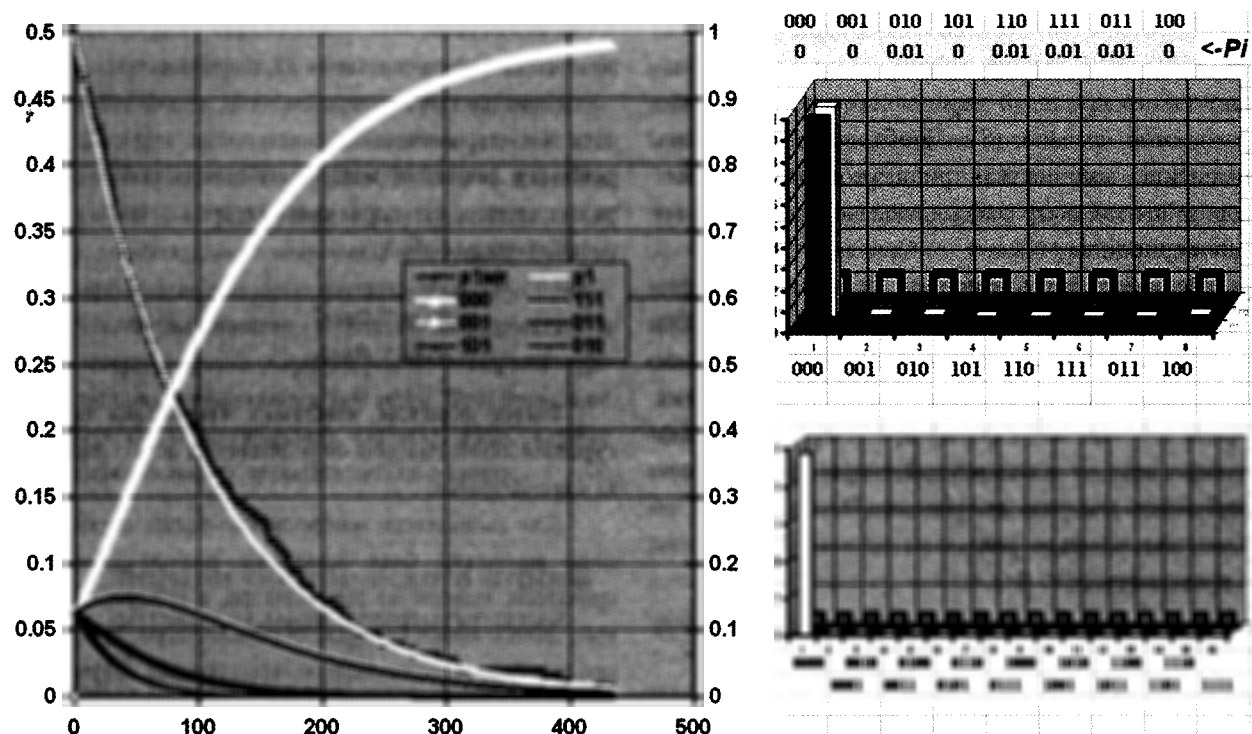


Рис. 10

Справа показаны гистограммы конечных распределений триад (вверху) и четырехбуквенных слов в начале и в конце процесса. Белым показан результат моделирования методом Монте-Карло.

На рисунках мономер А обозначен 0, а мономер В — 1.

На рис. 10 видно, что абсолютная стабильность мономера А приводит к образованию гомополимера из мономера А.

Рисунок 11 демонстрирует, что нестабильность триады АВВ приводит к естественному результату, образованию сополимера, в котором отсутствуют расположенные рядом мономеры В. На рис. 12–14 показана такая же естественная аналогия, в равновесном сополимере отсутствуют нестабильные триады.

Однако не всегда наиболее стабильная конфигурация наиболее устойчива.

На рис. 15 показана ситуация, в которой в равновесии, помимо стабильных триад ААА и ВВВ, сохраняются значительные доли асимметричных триад ААВ, ВВА. Это естественное следствие образования сополимера блочной структуры.

На рис. 14 и 15 видно, что при этих соотношениях параметров в сополимере в ходе процесса почти не изменяются доли мономеров А и В, несмотря на изменение конфигурации. Моделирова-

ние процесса методом Монте-Карло показывает неустойчивость равновесной конфигурации. Это связано с возникающей блочной структурой сополимера. При абсолютной стабильности триад ААА и ВВВ (рис. 15) все изменения происходят на границе блоков из разных мономеров, асимптотически достигается конфигурация, состоящая из двух таких блоков. Рисунок 14 соответствует более сложной ситуации. В ходе процесса формируются блоки с регулярной структурой, состоящей из чередующихся мономеров А и В.

Более детальное рассмотрение псевдомутационной модели выявило важную закономерность. Увеличение стабильности какой либо триады в этом процессе не всегда приводит к обогащению сополимера этой триадой. Этот результат иллюстрируют данные, приведенные на рис. 16.

На рис. 16 показано, как изменяется состав равновесной конфигурации сополимера при изменении устойчивости какой либо одной триады.

Расчет проведен при условии, что вероятности превращения всех триад, кроме избранной, одинаковы и равны  $p_0$ . Мерой устойчивости избранной триады  $K_{ijk}$  выбрано отношение вероятности превращения этой триады  $p_{ijk}$  к величине  $p_0$ :

$$K_{ijk} = p_{ijk} / p_0. \quad (13)$$

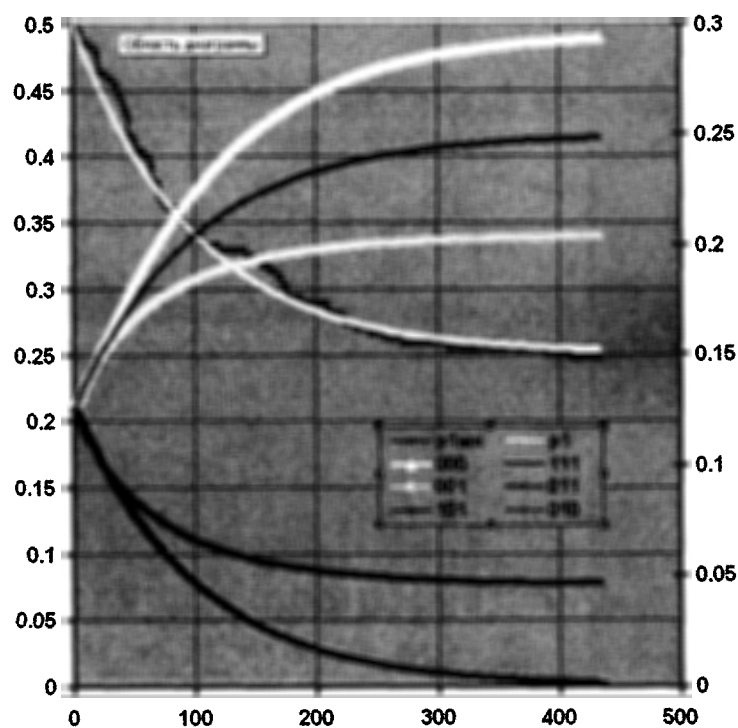


Рис. 11

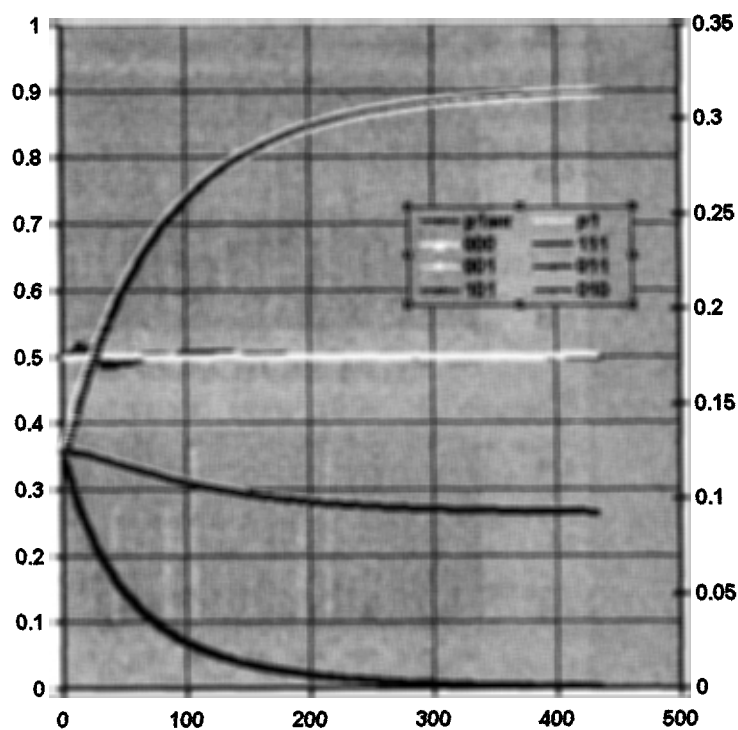
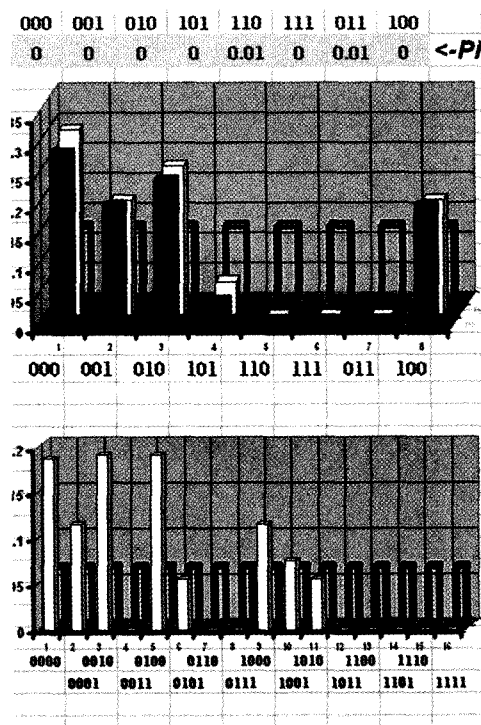
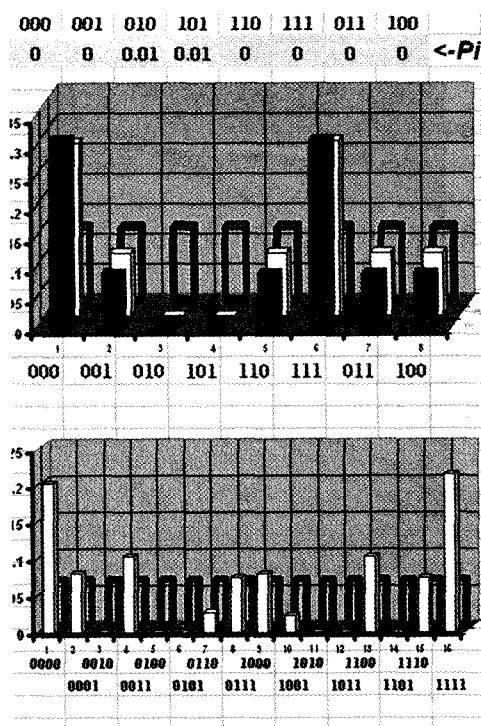


Рис. 12



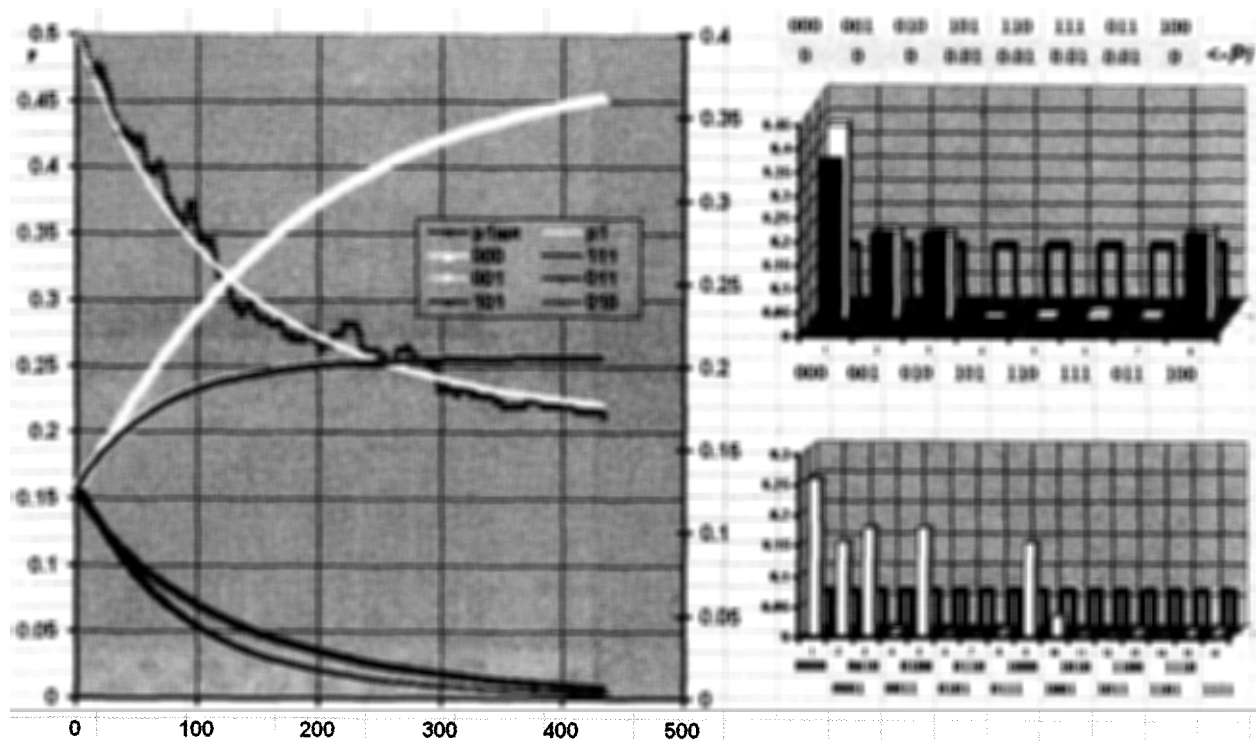


Рис. 13

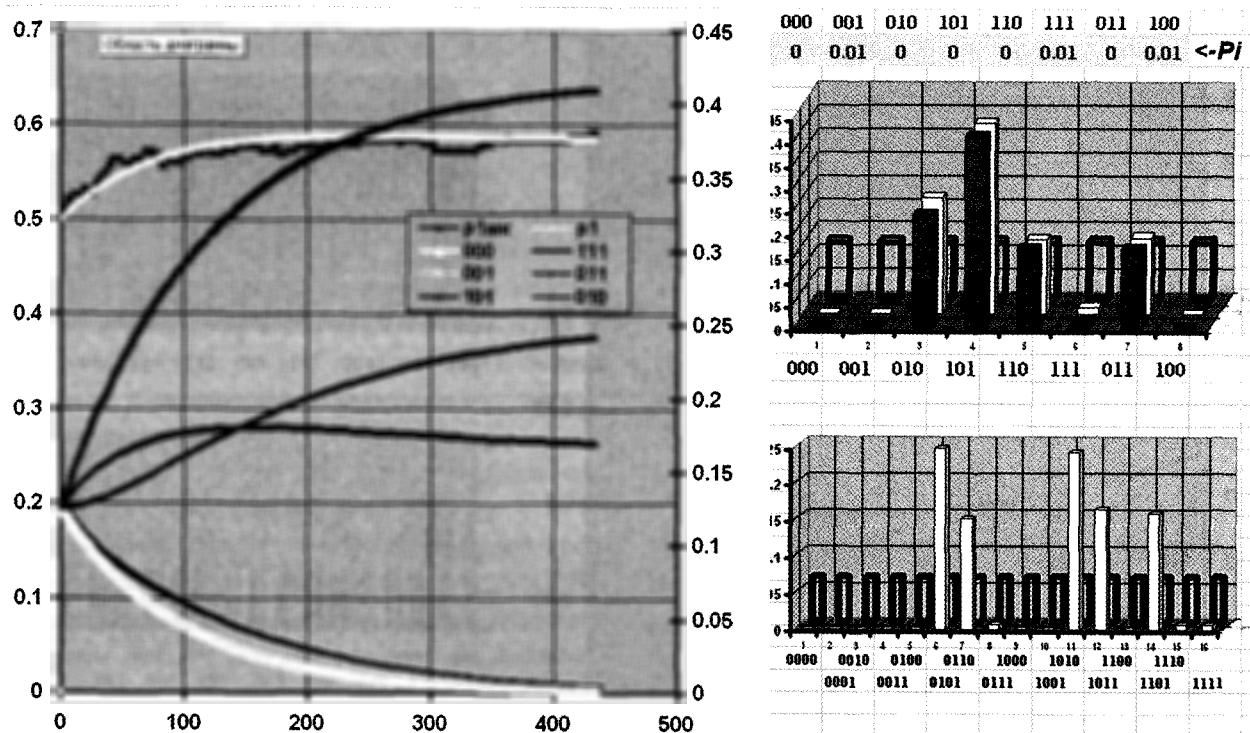


Рис. 14

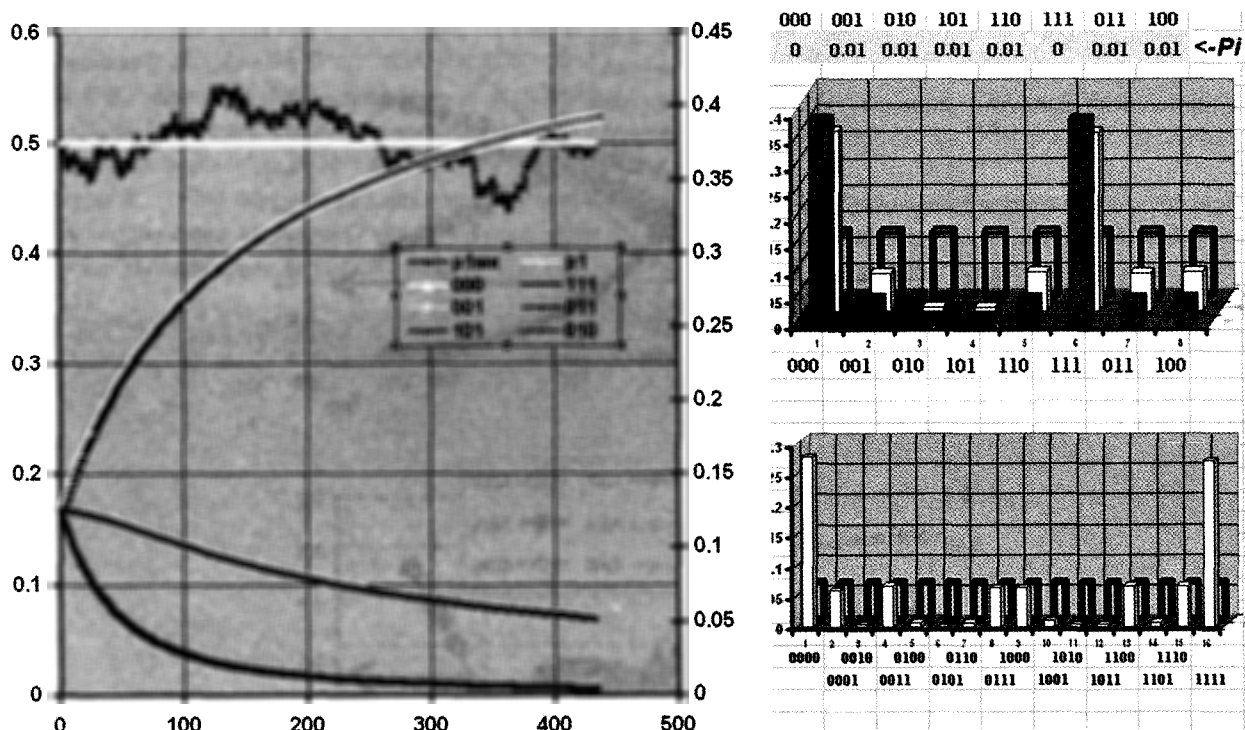


Рис. 15

На верхнем рисунке показана, казалось бы, естественная зависимость, соответствующая триаде из трех одинаковых мономеров.

Чем более стабильна эта триада, чем меньше величина  $K_{AAA}$ , тем больше таких триад в сополимере. В асимптотике, при  $K_{AAA} = 0$  равновесным является гомополимер, состоящий из только одного мономера А.

В противоположной ситуации, при абсолютной неустойчивости триады ААА (при  $K_{AAA} \rightarrow \infty$ ), триады ААА полностью отсутствуют, но сополимер имеет дефектную структуру, в которой присутствуют все 7 остальных триад.

Совершенно иначе влияет на равновесную конфигурацию сополимера изменение устойчивости других триад.

На среднем рисунке показано влияние устойчивости симметричной триады ВАВ.

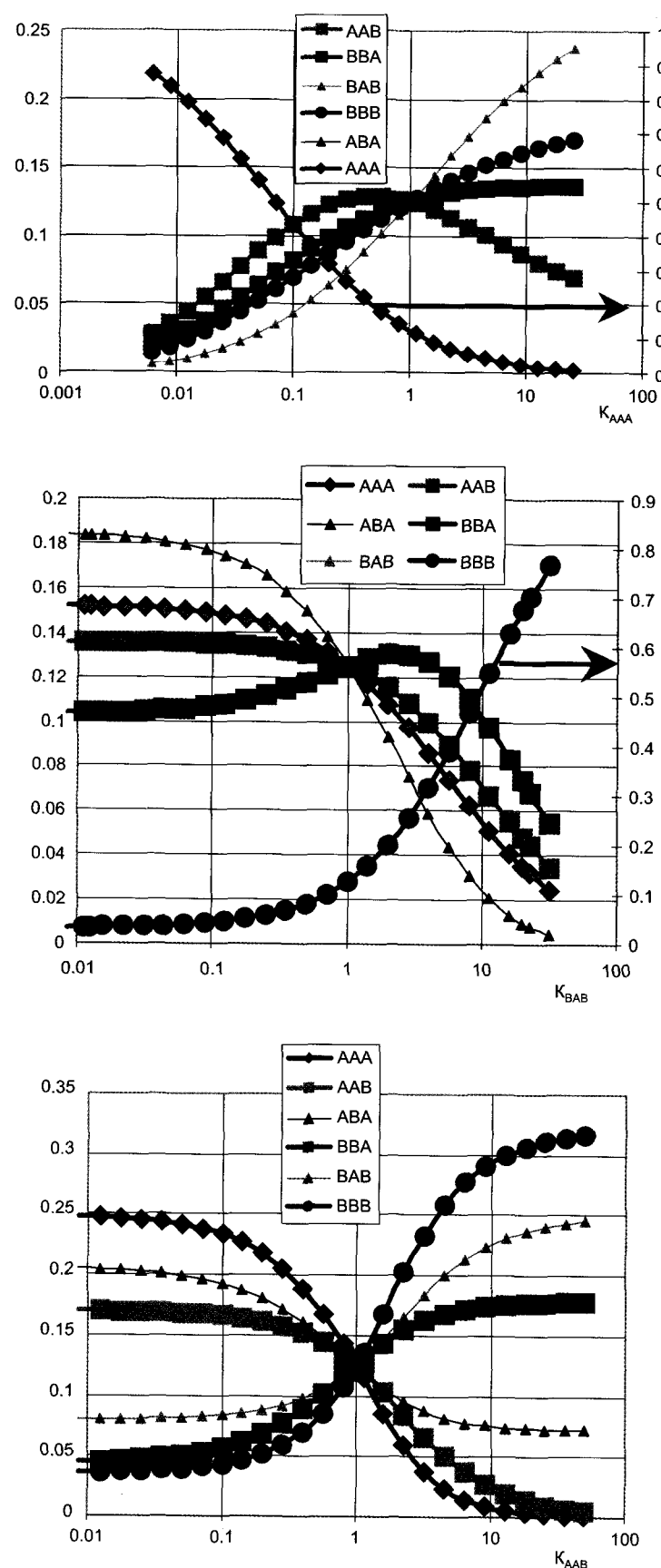
При абсолютной стабильности такой триады в равновесной конфигурации присутствует лишь чуть больше 15 % таких абсолютно стабильных триад. Большую долю, около 18 %, составляет антипод этой триады, триада АВА. Почти отсутствуют триады из трех мономеров В, ВВВ, их менее 1 %, а их антипода ААА более 15 %.

Почти половину, 48 %, составляют асимметричные триады.

В обратной ситуации, при абсолютной неустойчивости ВАВ,  $K_{BAV} \rightarrow \infty$ , равновесным становится гомополимер, содержащий только мономер В.

На нижнем рисунке показано влияние устойчивости асимметричной триады ААВ. Видна почти аналогичная картина. Абсолютно устойчивая триада составляет лишь около 17 % триад в равновесной конфигурации. При абсолютной неустойчивости этой триады гомополимера не образуется. В равновесной конфигурации отсутствуют триады ААВ, ВАА и ААА.

Рассмотренные выше процессы происходят в условиях избытка мономеров, из которых строится сополимер. Кинетический отбор избранных конфигураций качественно изменяется в условиях ограниченности этого ресурса построения сополимеров. В этих условиях возникает своеобразное критическое явление. Происходит отбор оптимальных конфигураций, имеющих малейшие кинетические преимущества. Такая модель является модификацией так называемой горизонтальной модели Вольтерра конкуренции за общий ресурс (Вольтерра, 1976). Более подробно она описана в (Карпунин и др., 2012).

Рис. 16. Примеры зависимостей структуры равновесной конфигурации от  $K_{ijk}$  избранных локальных конфигураций

## Литература

- Варфоломеев С. Д., Демина О. В., Ходонов А. А., Лаптев А. В., Николаев Е. Н., Кононихин А. С. (2008) Молекулы и жизнь // Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Ред. Э. М. Галимов. М.: URSS.
- Вольтерра В. (1976) Математическая теория борьбы за существование. М. Наука (*Volterra V. Lecon sur la Theorie Mathematique de la Lutte pour la Vie. Paris, 1931*).
- Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. (2010) Полимеры и биополимеры с точки зрения физики. М.: Интеллект.
- Карпухин О. Н., Быстрицкая Е. В., Варфоломеев С. Д. (2012) Горизонтальная модель Вольтерра и предбиологическая эволюция. Динамика химических и биологических процессов, XXI век. М.: ИХФ РАН. С. 147–160.
- Varfolomeev S. D. (2007) Kinetic models of the prebiological evolution of macromolecules: Thermocycle as the motive force of the process // *Mendeleev Commun.* V. 17. № 1. P. 7–9.

---

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФЛАВИНОВ В ЭВОЛЮЦИИ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

---

*М. С. Крицкий, Т. А. Телегина, Ю. Л. Вечтомова, М. П. Колесников,  
Т. А. Людникова, А. А. Буглак*

*Институт биохимии им. А. Н. Баха РАН.  
mkritsky@inbi.ras.ru*

Фотохимические реакции флавинов приводят к запасанию свободной энергии в продуктах. Модельные эксперименты показали, что в предбиологических процессах могли возникать флавинодержащие органические матрицы, осуществляющие фотофосфорилирование ADP с образованием АТФ. Функционирование некоторых современных белков связано с фотохимическими реакциями флавинового хромофора. Эти белки, фотоферменты и фоторецепторы регуляторных процессов, составляют несколько неродственных семейств, что указывает на то, что флавиновый фотокатализ был неоднократно востребован биологической эволюцией. В белках одного из этих семейств эволюция дополнила флавин реакционного центра фотонсобирающей антенной, которая, как и антенна фотосинтетического аппарата, увеличивает поперечное сечение поглощения света, однако принципиально отличается от нее в структурном отношении и не связана с липидной мембраной. Совокупность этих данных позволяет предположить формирование в ранней эволюции флавиновой системы преобразования световой энергии. В этой системе, как и при фотосинтезе, возбужденный пигмент становится участником переноса электрона и может использовать энергию фотонов, поглощенных антенной. Ее способность поглощать свет синей и UV-A областей комплементарна спектру излучения Солнца, не подвергнутому фильтрации озоном атмосферы. Основным конкурентным преимуществом пигментного аппарата фотосинтеза стала, по-видимому, их способность эффективно утилизировать фотоны более широкого диапазона видимого спектра.

### Введение

В основе энергетического баланса биосферы Земли лежит процесс фотосинтеза, т. е. конверсия энергии фотонов солнечного излучения в энергию химических связей органических соединений. Ключевым событием этого процесса служит возбуждение хлорофилла в составе реакционного центра. В результате окисления возбужденного (энергизованного) пигмента энергия поглощенного фотона консервируется в макроэргических фосфоангидридных связях молекулы АТФ (а также в восстановленных молекулах никотинамидных коферментов), которые обеспечивают энергией «темновой» процесс ассимиляции CO<sub>2</sub>.

---

Авторы признательны за финансовую поддержку, предоставленную Программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 25 и проектом № 11-04-01007-а Российского фонда фундаментальных исследований.

Хлорофилл в составе реакционных центров (РЦ) фотосинтетического аппарата переходит в возбужденное состояние не только после непосредственного поглощения фотона, но также в результате резонансной (Ферстеровской) передачи энергии от возбужденных светом пигментов фотонсобирающей антенны (*Whitmarsh and Govindjee, 1999*). Антенна увеличивает площадь поперечного сечения поглощения фотонов и расширяет рамки спектрального диапазона поглощаемого света, повышая тем самым эффективность фотохимического процесса. С помощью специальных белков пигменты антенны организованы в комплексы по несколько сотен молекул. Помимо антенных молекул хлорофилла в состав этих комплексов входят каротиноиды (производные изопрена), а также (у ряда водорослей) билины, т. е. тетрапирролы с незамкнутым макроциклом. В процессах возбуждения пигментов, переноса энергии на РЦ и пере-



носа электрона от возбужденной молекулы по электрон-транспортной цепи (ЭТЦ) участвуют гидрофобные молекулы белков и хромофоров, находящиеся в связи с липидной мембраной.

Согласно современным представлениям, фотосинтезирующие организмы не были наиболее ранними представителями земной биоты. Поиск эволюционных корней фотосинтеза предполагает, с одной стороны, попытки реконструкции пигментного аппарата вероятных предшественников (*Blankenship, 2010*), а с другой — обзор свойств возможных эволюционных конкурентов, т. е. молекул и молекулярных систем, которые могли бы конкурировать с известной нам моделью фотосинтеза в процессе естественного отбора (*Крицкий и др., 2008; 2010*).

Настоящая статья рассматривает возникновение и эволюционные перспективы другой системы, способной, как и фотосинтетический аппарат, конвертировать энергию фотонов видимой области спектра в энергию молекулы АТФ. Как и в фотосинтезе, преобразование энергии в этой системе связано с фотохимическими реакциями переноса электрона, а в ее рамках может сформироваться светособирающая антенна, передающая энергию возбуждения на реакционный центр. Однако в отличие от фотосинтеза, пигментную основу такой альтернативной системы составляют не хлорофиллы (магний-порфирины), изопреноиды и билины, а другие пигменты, а ее антенна в структурном отношении может быть организована совершенно иначе, нежели в фотосинтетическом аппарате. По-видимому, не имеет аналогов в организмах и механизм фосфорилирования.

Функционирование такой альтернативной системы базируется на фотохимической активности возбужденных молекул флавинов, т. е. производных изоаллоксазина (2,4-диоксо-бензо-[g]-птеридина). Соединения этой группы, коферментные производные рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) — флавиномононуклеотид (FMN) и флавинадениндинуклеотид (FAD) хорошо известны в биохимии как жизненно необходимые участники «темнового» метаболизма (*Мецлер, 1980*). В контексте рассматриваемой проблемы определенный интерес представляют также птерины (2-амино-4-оксоптеридины), соединения структурно и фотохимически близкие флавинам и также играющие роль коферментов, хотя и в совершенно иных реакциях ме-

таболизма. Среди них важное место занимают производные фолиевой кислоты (витамина В<sub>9</sub>) — тетрагидрофолаты. Материалом для разработки гипотезы стали результаты исследования фотохимии флавинов и птеринов в растворе и в белках (фотоферментах и фоторегуляторах), а также анализ химических моделей абиогенных процессов на древней Земле.

## 1. Фотохимические функции флавинов

Длинноволновая полоса поглощения FMN и FAD расположена в коротковолновой видимой (сине-голубой) области спектра. Для нейтральных растворов значения  $\lambda_{\text{max}}$  при комнатной температуре равны, соответственно, 445 и 450 нм, а  $\epsilon_{450} = 12,5$  и  $11,3 \text{ мМ}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (*Досон с соавт., 1991*). При взаимодействии с микроокружением в белке полосы поглощения флавинов, как и других хромофоров, рассматриваемых в данной статье, сдвигаются на 20–25 нм в красную область. Две других полосы поглощения расположены в ультрафиолетовой области ( $\lambda_{\text{max}}$  при 375 нм и 260 нм). Нарушение системы сопряженных связей при восстановлении в дигидроформу ( $\text{H}_2\text{Fl}_{\text{red}}$ ) сдвигает спектр поглощения света флавином в область более коротких длин волн, и в видимой области оно практически утрачивается. Поглощение «синего» ( $\lambda_{450}$ ) фотона энергизует молекулу флавина на 2,75 эВ (265,8 кДж  $\text{мол}^{-1}$ ). Возбужденная молекула флавина ( $\text{Fl}^*$ ) высоко электрофильна и при одноэлектронном фотовосстановлении превращается в семихинон (свободный радикал) флавина ( $\text{HF}\dot{\text{I}}$ ) (*Heelis, 1982*).

Возбужденный флавин легко принимает электрон от доноров с более положительным значением электродного потенциала ( $E_0'$ ), чем у пары  $\text{Fl}/\text{HF}\dot{\text{I}}$  ( $E_0' = -0,30 \text{ В}$ ). Например, в фотохимических экспериментах в качестве донора часто используют этилендиаминтетраацетат ( $E_0' = +0,40 \text{ В}$ ) (*Bladel, Laessig, 1965*). При использовании таких доноров реакция с участием возбужденного флавина приводит к накоплению в продуктах свободной энергии, т. е. флавины способны преобразовывать энергию света в энергию химических связей молекул. Восстановление семихинона  $\text{HF}\dot{\text{I}}$  (в том числе, в результате диспропорционирования двух его молекул) приводит к образованию дигидро-

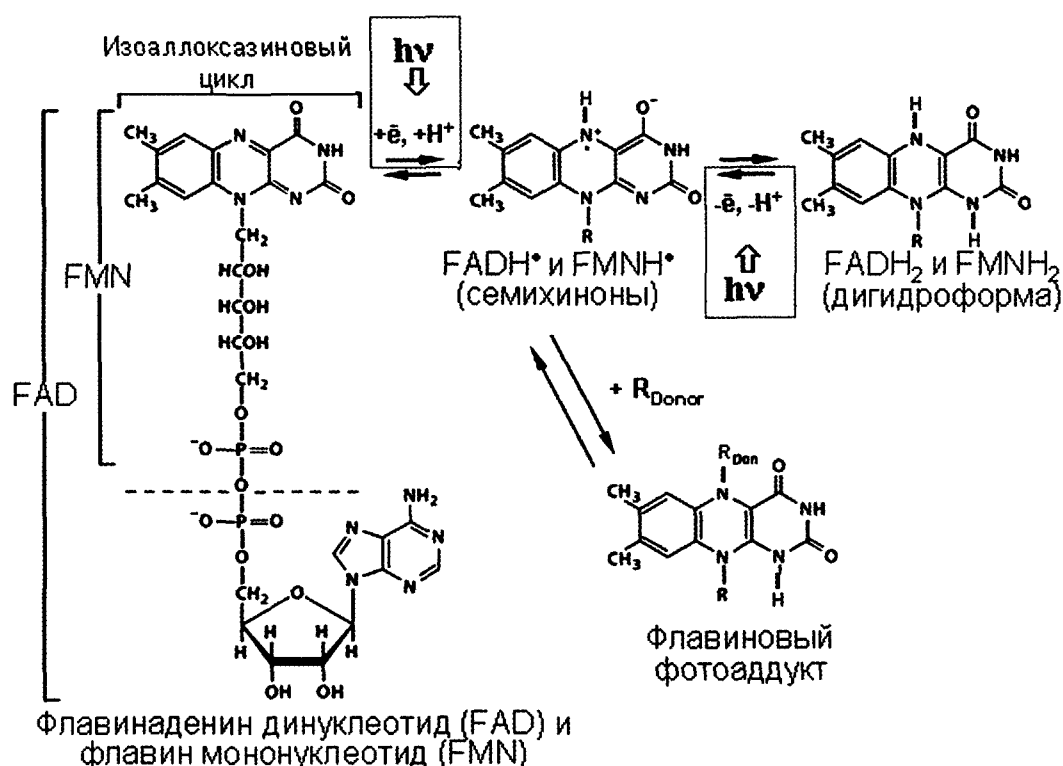


Рис. 1. Светозависимые редокс-реакции флавино

формы  $H_2F_{red}$ , причем окисление дигидрофлавина, в том числе под действием света, может также привести к образованию семихинона. Помимо этого результатом реакции фотовосстановления флавина может также стать ковалентное присоединение к его молекуле остатка окисляемого донора. При условии регенерации молекулы флавина в фотохимически активное состояние, т. е. реокисления образовавшейся восстановленной формы, либо расщепления аддукта, фотопроект приобретает циклический характер.

Структурная близость птерицинов и флавинов (бензо-[g]-птерицинов) предопределила сходство ряда химических свойств их возбужденных молекул. Однако вследствие более короткой системы сопряженных двойных связей в гетероцикле длинноволновая полоса поглощения у птерицинов расположена в UV-A области ( $\lambda_{max} \approx 340-360$  нм). Особенностью птерицинов, в том числе фолатов, является существование помимо окисленного состояния не одной, а двух устойчивых восстановленных форм: дигидро- и тетрагидроформы, причем свет активирует редокс-взаимопревращения разных форм (Kritsky et al., 1997; Людникова и др., 2009; Вечтомова, 2010).

## 2. Фотохимические циклы флавина в белках

Флавиновые хромофоры ряда флавопротеинов белков проявляют фотохимическую активность. В последние два десятилетия открыто несколько семейств белков, фотоферментов и фоторецепторов регуляторных процессов, функционирование которых связано с химической активностью возбужденного флавина. Эти белки не участвуют в обеспечении организма энергией, а вносят вклад в его адаптацию к окружающей среде. Так, например, фотоферменты ДНК-фотолиазы (EC 4.1.99.3-дезоксирибодипиримидин-фотолиазы) под влиянием видимого и UV-A света устраняют дефекты в ДНК, подвергшейся воздействию UV радиации в диапазоне длин волн от 200 до 300 нм. Они катализируют расщепление образовавшихся C-C сшивков между соседними пиримидиновыми основаниями в полимере (Sancar, 2003). Другие белки, криптохромы (Partch C. L., Sancar A. 2005), а также флавопротеины, содержащие LOV-домены (Linden et al., 1997; Christie et al., 1999; Christie, Briggs, 2001; Schwerdtfeger C., Linden H. 2003) и BLUF-домены (Braatsch et al., 2002; Gomelsky,

Klug, 2002; Iseki et al., 2002), функционируют как рецепторы синего света в разнообразных процессах фоторегуляции метаболизма и онтогенеза (Losi, 2007; Losi, Gaertner, 2011)

Функциональную активность этих белков обеспечивает присутствие флавинового хромофора. Хромофором ДНК-фотолиаз и криптохромов, а также белков с BLUF-доменом и содержащих LOV-домен фоторецепторов грибов служит FAD (Sancar, 1994; Lin et al., 1995). В ДНК-фотолиазах и, возможно, в некоторых криптохромах функционирует его анионная дигидроформа ( $\text{FADH}^-_{\text{red}}$ ), а в других белках — нейтральная окисленная форма. LOV-домены растительных фоторецепторов — фототропинов связывают FMN (Sancar, 2003; Losi, Gaertner, 2011).

Участие возбужденного флавина в переносе электрона является общим свойством всех этих белков. Электронный обмен, по-видимому, ограничен внутрибелковым пространством, т. е. в нем участвуют аминокислотные радикалы апобелка, а также (в ДНК-фотолиазах) поврежденный участок ДНК, связанный в составе фермент-субстратного комплекса. В ДНК-фотолиазах электрон от возбужденного дигидрофламина ( $\text{FADH}^-_{\text{red}}$ ) переносится на субстрат (например, пиримидиновый димер), который через образование свободнорадикального интермедиата расщепляется на два пиримидина. Переход электрона от дигидрофламина на димер сопровождается образованием свободного радикала  $\text{FADH}^\cdot$ . После устранения повреждения электрон снова переходит на флавин, восстанавливая его исходный статус дигидро-FAD аниона ( $\text{FADH}^-_{\text{red}}$ ). т. е. по завершении цикла фермент и его хромофор возвращаются в исходное состояние (Sancar, 2003).

В криптохромах, фоторецепторах, структурно близких ДНК-фотолиазам, фотоцикл флавина отличается и ограничен собственно молекулой белка. Полагают, что в ряде криптохромов активна окисленная форма FAD, что согласуется с физиологическими спектрами действия, в которых доминирует полоса с  $\lambda_{\text{max}}$  около 450–470 нм. Не вполне ясен источник электрона для фотоцикла (предположительно, это остатки тирозина и триптофана в апобелке). Проблему осложняет наличие у некоторых криптохромов (так наз., DASH-Cry) ДНК-фотолиазной активности, для реализации которой необходим дигидрофламин (Brudler et al., 2003).

Механизм фотоцикла различен для разных семейств. Так, в LOV-домене фототропина флавин взаимодействует с тиоловой группой одного из остатков цистеина с образованием FMN-цистеинильного аддукта, который медленно (в течение минут) расщепляется, возвращая систему в исходное состояние (Christie et al., 1999; Swartz et al., 2001; Dittrich et al., 2005). В BLUF-доменах белка AppA (фоторегулятор экспрессии генов фотосинтеза в клетках *Rhodospseudomonas spheroides*) возбужденный FAD вступает в электронный и протонный обмен с остатками триптофана и глутамина (Gauden et al., 2005).

Таким образом, возбужденный флавин инициирует в белках реакции переноса электрона. Участниками фотоциклов в большинстве флавиновых фоторецепторов становятся синглетно-возбужденные молекулы пигмента. Исключение составляют белки с LOV-доменом, в котором функционирует не синглетно, а триплетно возбужденный флавин (Swartz et al., 2001; Dittrich et al., 2005). Данный факт интересен в эволюционном плане, поскольку в фотосинтезе и в других структурно упорядоченных фотофизиологических системах реализуются реакции с участием синглетных состояний пигментов, а реакции с участием триплетно-возбужденных молекул обычно рассматриваются как характерные для неорганизованных сред, либо фотодеградационных процессов.

### 3. Светособирающая антенна флавопротеинового фоторецептора

Как и в случае фотосинтетического аппарата, эволюция сформировала в одном из семейств флавопротеиновых фоторецепторов антенный механизм, повышающий эффективность сбора фотонов. Такой механизм функционирует в ДНК-фотолиазах и криптохромах. В отличие от фоторецепторов с LOV- и PAS-доменами, в которых для запуска фотохимического цикла необходимо непосредственное поглощение фотона флавином, энергизация флавина в белках этого семейства происходит с участием второго хромофора, выполняющего роль светособирающей антенны. Ее необходимость обусловлена низкой способностью дигидроформы фламина ( $\text{FADH}^-_{\text{red}}$ ) поглощать

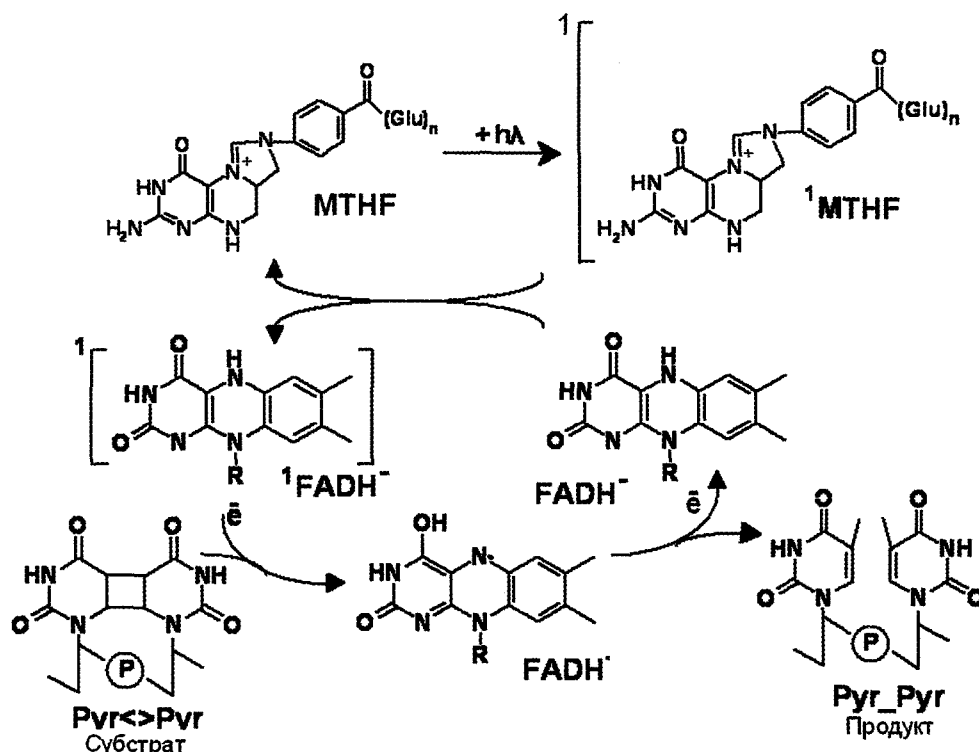


Рис. 2. Схема участия антенного хромофора МТНФ и фотокаталитического хромофора  $\text{FADH}^-_{\text{red}}$  в фотоцикле ДНК-фотолиазы. Молекула (МТНФ), перешедшая в возбужденное состояние вследствие поглощения фотона, передает энергию возбуждения на фотокаталитический хромофор  $\text{FADH}^-_{\text{red}}$ . Возбужденная молекула  $\text{FADH}^-_{\text{red}}$  становится донором электрона для пиримидинового димера в поврежденном участке ДНК. В результате переноса электрона на димер он расщепляется с образованием двух нативных пиримидинов, а электрон возвращается на исходную молекулу флавина

свет: значение коэффициента молярной экстинкции ( $\epsilon$ ) в синей и UV-A области не превышает  $3 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (четкий максимум в той области отсутствует). В роли антенны выступает птериновое производное 5,10-метенил-тетрагидрофолат (МТНФ), ключевой участник «темнового» ферментативного переноса C1-групп (рис. 2). В ферментах ряда микроорганизмов антенную функцию выполняет 8-гидрокси-7,8-дидеметил-5-дезазарибофлавин (8-HDF) — фрагмент молекулы кофактора  $\text{F}_{420}$ , участника также «темновых» редокс-реакций в клетках некоторых прокариот. Пространственное расположение молекул антенны и фотокаталитического (реакционного) центра в белке ДНК-фотолиаз, связывающих как МТНФ, так и, особенно, 8-HDF, таково, что резонансный диполь-дипольный перенос энергии происходит с достаточно малыми потерями (Sancar, 2003). Антенные функции могут также выполнять окисленные молекулы флавиновых коферментов, поглощающие свет активнее, чем их дигидроформы (Klar et al., 2006).

Важной особенностью антенных молекул по сравнению с молекулами, непосредственно участ-

вующими в фотокаталитическом процессе в белке, является более высокая способность поглощать фотоны видимой и UV-A области. Так, например, для МТНФ ( $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ ) значение  $\epsilon_{\text{max}}$  равно  $25,1 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , для 8-HDF аналогичные показатели составляют  $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$  и  $\epsilon_{\text{max}} = 35,0 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Таким образом, способность антенных хромофоров ДНК-фотолиаз поглощать свет существенно превышает таковую для фотокаталитического хромофора, дигидрофлавина.

Присутствие антенны на порядок величин повышает эффективность улавливания фотонов, энергизующих фотокаталитический процесс в ДНК-фотолиазах, что проявляется в соответствующем ускорении фотокаталитического процесса (Sancar, 2003). Можно думать, что именно высокая фотонпоглощающая способность в физиологически релевантном диапазоне спектра стала одним из факторов отбора молекул некоторых коферментов на роль хромофоров фоторецепторных белков. В этом отношении коферментные молекулы, идентифицированные сегодня в качестве хромофоров фоторецепторов, существенно отличаются от струк-

Таблица 1

Сравнительная характеристика пигментного аппарата фотосинтеза и фотохимических систем с участием флавина

Параметры	Фотосинтетический аппарат	Флавопротеиновые фоторецепторы	Абиогенная модель фотофосфорилирования
Химическая природа хромофора пигментов реакционного центра	Хлорофилл (Mg-порфирин). В хлоропластах и цианобактериях — это хлорофилл <i>b</i>	Изоаллоксазин. FMN, FAD	Изоаллоксазиновые пигменты. Птеридины
Химическая природа хромофоров антенных пигментов	Mg-порфирины (хлорофиллы), изопреноиды (каротиноиды), билины	Птерин (МТНФ), дезафлавин (8-HDF), изоаллоксазин (ФМН, ФАД)	Нет сведений
Активный диапазон спектра, нм	400–800	350–500	350–500 300–400
Микроокружение пигментов РЦ и антенны	Белки в липидной мембране	Водорастворимый белок	Матричная структура в водной среде
Участие возбужденного пигмента в переносе электрона	Да	Да	Да
$N_{\text{антенн. пигм.}} / N_{\text{пигм. РЦ}}^1$	$\approx 100$	$= 1$	—
$\varepsilon_{\text{антенн. пигм.}} / \varepsilon_{\text{пигм. РЦ}}^2$	$\leq 1$	$= 1$	—

<sup>1</sup> Стехиометрия молекул хромофоров антенны и реакционного центра.<sup>2</sup> Соотношение величин молярных коэффициентов экстинкции хромофоров антенны и реакционного центра.

турно сходных с ними соединений, например, птеринов и фолатов разной степени восстановленности, нуклеотидов, никотинамидных коферментов и их восстановленных молекул (Крицкий и др., 2010).

При отборе пигментов антенны эффективность поглощения света, по-видимому, стала не единственным эволюционным критерием. Способствовать отбору на роль антенны могла устойчивость молекулы к фотолитической деградации, а в более широком смысле, ее низкая фотохимическая активность. Скорость фотолиза МТНФ существенно ниже, чем у других структурно близких восстановленных фолатов. Присутствие  $O_2$  парадоксальным образом повышает устойчивость молекулы к воздействию света (Телегина и др., 2005). Данный факт интересен в связи с тем, что именно МТНФ (в отличие от 8-HDF) заняла место антенны в ДНК-фотолиазах организмов, принадлежащих к строго аэробной ветви эволюционного дерева.

Антенна флавопротеиновых рецепторов света организована иначе, нежели в фотосинтетическом аппарате. Пигментные комплексы фотосинтеза представляют собой олигомерные белки, с которыми связаны десятки молекул, участвующих в поглощении фотона, межмолекулярной передаче энергии и фотохимическом акте. Так, например, комплекс фотосистемы I цианобактерии *Synechococcus elongatus* состоит из 12 белковых субъединиц и 127 молекул кофакторов, среди которых 96 хлорофиллов, 2 фил-

лохинона, 3  $Fe_4S_4$  кластера, 22 каротиноида, 4 липида (Jordan et al., 2001). На одну молекулу хлорофилла РЦ приходится сто и более молекул антенного пигмента, каждая из которых поглощает свет приблизительно с такой же интенсивностью, либо хуже, чем хлорофилл реакционного центра. Так, для хлорофилла *a* РЦ величина коэффициента молярной экстинкции в длинноволновом максимуме ( $\lambda_{\text{max}} = 662\text{--}663$  нм) составляет (в зависимости от растворителя)  $75,1\text{--}91,2 \text{ мМ}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , а для антенного хлорофилла *b* ( $\lambda_{665}$  антенны  $47,0\text{--}51,5 \text{ мМ}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Поглощение  $\beta$ -каротина в максимуме при  $\lambda_{480}$  составляет  $1,94 \text{ мМ}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . (Досон и др., 1991). Для антенного фикоцианобилина длинноволновому максимуму 690 нм соответствует значение  $\lambda_{\text{max}} = 37,9 \text{ мМ}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (Brown et al., 1981).

В отличие от этого, в ДНК-фотолиазе поглощение фотонов, обеспечивающее функционирование одной фотокаталитической активной (флавиновой) молекулы, осуществляет всего лишь одна молекула антенного хромофора. Эта молекула-светосборщик поглощает, однако, фотоны в несколько раз интенсивнее, чем фотохимически активный флавин (табл. 1). Оба хромофора — антенный и фотокаталитический (в реакционном центре) связаны с одним и тем же полипептидом. Существуют серьезные структурные различия между организацией пигментного аппарата фотосинтетической и флавопротеиновой модели. В от-

личие от пигментов фотосинтеза, белки и хромофоры флавопротеиновых фоторецепторов растворимы в воде и осуществляют свои функции в водорастворимом пространстве клетки, вне непосредственной связи с липидной мембраной. Четвертичная структура водорастворимых флавопротеиновых сенсоров света проявляется лишь как тенденция к образованию на определенных стадиях фотоцикла олигомеров (преимущественно, гомо-, либо гетеродимеров) (Corrochano, 2007; Losi, Gaertner, 2011).

Таким образом, эволюция флавопротеинового фотобиокатализа может приводить к формированию комплекса «антенна — реакционный (фотокаталитический) центр», организованного совершенно иным образом, нежели в аппарате фотосинтеза. Различия касаются химической структуры хромофоров и белков, стехиометрии пигментов комплекса и соотношения их фотонпоглощающей способности.

#### 4. Конверсия флавином энергии фотона в энергию макроэргической связи молекулы АТФ

Отсутствие сведений об участии флавинов в фотофосфорилировании в организмах заставляет обратиться к моделям, особенно к тем, в которых фотохимический процесс разворачивается в связи с матрицей. Термином «матрица» в фотохимии обозначают молекулу-хозяина, например, органический полимер или минеральный сорбент, содержащий сенсibilизатор. Такая матрица связывает и концентрирует молекулы субстрата, создает локальные центры катализа, но не становится частью молекулы-продукта (Svoboda, König, 2006). Матричные фотохимические процессы представляют большой интерес как модели примитивных систем метаболизма и преобразования энергии. Модельные эксперименты показали, что в условиях добиологической среды могли образовываться матричные системы, содержащие фотохимически активные флавиновые группы.

При нагревании (150–200°C) сухой смеси аминокислот в отсутствие  $O_2$  образуются аминокислотные полимеры (протеиноиды), с которыми конъюгированы изоаллоксазиновые (флавиновые)

хромофоры. В водной среде эти полимеры образуют так называемые «протеиноидные микросферы Фокса» (Fox, Dose, 1972; Heinz et al., 1979; Heinz, Ried, 1981). В присутствии микропримеси ортокремниевой кислоты эти микросферы сохраняют устойчивость при pH 8–9, причем реакция фотофосфорилирования успешно проходила именно в этом диапазоне pH. При облучении суспензии микросфер синим светом либо ультрафиолетом (UV-AB) в присутствии ADP и ортофосфата происходит образование АТФ с молярным выходом до 20 % и квантовым выходом 0,15–0,20 (Крицкий и др., 2007; Kolesnikov et al., 2008). Для циклической регенерации фотохимически активной формы необходимо присутствие  $O_2$ ,  $H_2O_2$ , либо «бескислородного» акцептора электрона, например,  $Fe^{3+}$ -цитохрома *c* ( $E_o' = 0,25$  В).

Характер спектров действия указывает на то, что помимо флавина сенсibilизатором фотофосфорилирования также служат птеридины, особенно активно образующиеся при замене в наборе аминокислот-предшественников глицина на аланин (рис. 3). В согласии со спектральными характеристиками флавинов и птеридинов, замена сенсibilизирующего пигмента приводит к сдвигу максимума спектральной чувствительности из видимой в ультрафиолетовую (UV-A) область, а также к снижению выхода АТФ (рис. 3).

Химический механизм фотофосфорилирования не ясен и, очевидно, не идентичен биологическим механизмам, т. е. реакции с участием АТФ-синтаз, реализующих энергию трансмембранного электрохимического градиента протона, а также процессу субстратного фосфорилирования, сопряженного с окислением органических альдегидов либо с расщеплением  $\alpha$ -кетокислот (Мецлер, 1980). Предположительно, в его основе лежит взаимодействие свободного радикала флавина с ADP, приводящее к образованию радикальной формы  $ADP^{\bullet}$ , и, далее, к ее фосфорилированию. Такой механизм предложен для сенсibilизированного рибофлавином фосфорилирования ADP в водном растворе (Лозинова и др., 1986; Неделина, 1997). Поскольку выход АТФ в процитированных работах не превышал 0,2 %, эффективное фосфорилирование во флавопротеиноидной модели можно рассматривать как следствие матричного характера процесса. Нельзя исключать, что в формирование каталитического механизма фосфори-

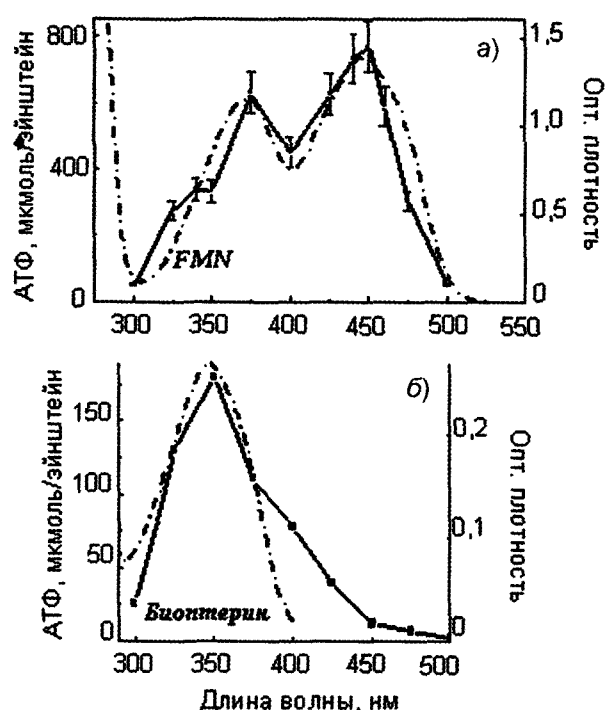


Рис. 3. Спектры действия фотофосфорилирования ADP в АТР, сенсibilизированного пигментсодержащими протеиноидными микросферами: (а) — протеиноиды синтезированы в результате термолиза смеси глутаминовая кислота — лизин — глицин (8 : 3 : 1) (Kolesnikov et al., 2008); (б) — протеиноиды синтезированы в результате термолиза смеси глутаминовая кислота — лизин — аланин (8 : 3 : 1). Пунктиром указаны спектры поглощения стандартов — FMN и биоптерина

лирования вносят вклад силикат-ионы, присутствующие в микросферах. Сообщалось, что присутствие силикатов оказывает каталитический эффект в реакциях фосфорилирования органических кислот и сахаров в моделях абиогенных систем (Maheen et al., 2011).

Можно заключить, что в ранней эволюции существовала возможность абиогенного формирования систем, в которых возбужденные молекулы флавина осуществляют эффективное преобразование энергии света в энергию связей АТР.

## 5. Оценка конкурентоспособности флавиновой фотохимии в эволюции

Изложенный выше материал свидетельствует о возможности формирования на основе флавинов эффективного преобразователя солнечной энер-

гии в энергию связей АТР, а также о том, что эволюция флавопротеинов в организмах способна сформировать фотохимический механизм, дополненный светособирающей антенной. Несходство первичной структуры и пространственной организации хромофорсвязывающих доменов у разных групп флавопротеиновых фоторецепторов, как и различие деталей их фотоциклов, указывает на то, что в истории биосферы флавины, образно говоря, были неоднократно востребованы как участники физиологических процессов рецепции фотона. Закономерен вопрос, почему же эти молекулы не заняли в организмах место пигментов-преобразователей энергии?

Механизм преобразования энергии в фотосинтезе базируется на двух функциональных блоках, ассоциированных с липидной мембраной. Первый блок — это межмолекулярный перенос электрона, индуцированный возбужденным хлорофиллом РЦ. Второй — формирование в результате этого переноса трансмембранного электрохимического градиента протона, энергия которого посредством АТР-синтазы обеспечивает фосфорилирование молекулы АDP. Известен механизм, который можно рассматривать как редуцированную версию такой энергопреобразующей системы. Этот механизм, функционирующий в пурпурной мембране клеток галобактерий, использует протонный градиент, который формируется на мембране без участия электронпереносящей цепи, благодаря тому, что в качестве протонного насоса функционирует сам фоторецептор бактериородопсин.

Анализ флавиновой модели указывает на возможность формирования на основе биомолекул другой редуцированной версии механизма преобразования энергии света. Этот механизм базируется на фотоиндуцированном переносе электрона и функционирует без участия липидной мембраны. Строго говоря, не запрещен и фотокатализ электронного обмена флавином, входящим в состав липидной мембраны. Так, например, липофильное производное рибофлавина, встроенное в липидную мембрану, способно фотокатализировать трансмембранный перенос электрона. (Shmidt, 1984).

Энергия гидролиза фосфоангидридной связи в молекуле АТР ( $\Delta G^\circ$ , pH = 7,0) составляет  $-33,5 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Энергия Эйнштейна (моля фотонов) в видимом спектре ( $\lambda = 400\text{--}780 \text{ нм}$ ) варьи-

рует, соответственно, от 299,1 до 154,2 кДж., т. е. энергия одного фотона любого участка видимого спектра, и, тем более, UV-фотонов, значительно превышает уровень, необходимый для образования АТФ. В действительности же, доля избыточной составляющей энергии фотона еще выше, т. к. в биологических системах образование одной фосфоангидридной связи теоретически является следствием поглощения пигментом-сенситизатором двух фотонов, что индуцирует перенос двух протонов через тилакоидную мембрану либо через пурпурную мембрану клеток галобактерий. При фотосинтезе такой перенос становится следствием транспорта двух электронов от РЦ через комплекс  $b_6-f$  ЭТЦ. Флавопротеиноидная модель, возможно, более экономична, поскольку, согласно постулированному выше механизму, образование одной макроэргической связи в АТФ теоретически обусловлено поглощением одного фотона (реальный квантовый выход продукта в флавиновой модели, как и в фотосинтетическом процессе существенно ниже).

Поскольку энергия фотона любой области видимого спектра не служит лимитирующим фактором фотофосфорилирования, приобретает значение положение полос поглощения света. Локализация полос поглощения света в более длинноволновой области предоставляет механизму фотосинтеза ряд преимуществ по сравнению с флавопротеиноидной моделью. Энергия низшего колебательного подуровня синглетно-возбужденного состояния хлорофилла, которой соответствует полоса поглощения в красной области, допускает перенос на его молекулу энергии от антенных пигментов, поглощающих фотоны практически всего видимого спектра. Это сильно расширяет возможности фотосистемы. Для флавинов антенна может обеспечить разве что более эффективный сбор фотонов в самой коротковолновой области видимого спектра и ультрафиолете.

Для оценки конкурентоспособности флавиновой модели по отношению к фотосинтезу также важна более низкая способность флавина по сравнению с хлорофиллом поглощать фотоны. Значения молярных коэффициентов экстинкции флавинов, например, FMN, существенно ниже, нежели у хлорофиллов (см. выше). Более высокая способность пигментов эффективно поглощать фотоны практически всего видимого спектра мог-

ла обусловить отбор хлорофилльного фотосинтеза на роль преобразователя солнечной энергии в биосфере.

## 6. Гипотетическая среда для функционирования флавиновой фотоэнергетики

Можно думать, что конкурентоспособность пигмента как преобразователя энергии повышается, если его спектр поглощения комплементарен спектру солнечного излучения. В случае флавинов такому требованию отвечает излучение звезд класса G (а также F) так называемой «главной последовательности». Эти звезды по своей массе и спектру излучения близки к Солнцу (по Гарвардской спектральной классификации оно имеет код G2V) (Kaler, 1997). Опубликованные значения максимума энергии солнечного света варьируют в диапазоне 475–504 нм (Ahmed, 2002). Соотношение энергии видимого излучения на границе UV-и ИК-диапазонов ( $E_{400}/E_{750}$ ) составляет  $\approx 1,5$ . Такой спектр излучения благоприятен для функционирования именно флавиновой фотоэнергетики. Сдвиг в длинноволновую область максимума энергии, достигающей поверхности планеты, вследствие появления озонового экрана ( $E_{400}/E_{750} \approx 0,9$ ) должен был негативно отразиться на эволюционной судьбе этих процессов.

Для реализации флавиновых фотохимических систем в эволюции большое значение имеют редокс-условия среды. Для проявления фотохимической активности окисленных флавинов (а именно их молекулы хорошо поглощают свет), необходима возможность их реокисления в ходе фотопроцесса. Наличие кислорода в атмосфере является не единственной возможностью для такого процесса. Возможным кандидатом на роль окислителя является, например, пероксид водорода, который способен обеспечить эффективное функционирование флавопротеиноидной модели фотофосфорилирования (Kolesnikov et al., 2008). В геологических условиях Земли возможность образования  $H_2O_2$ , существовала даже в присутствии атмосфер с низким содержанием кислорода. Так, эффективным источником  $H_2O_2$  служит, например, фотолиз воды в присутствии железо-серных минералов (Borda et al., 2001).



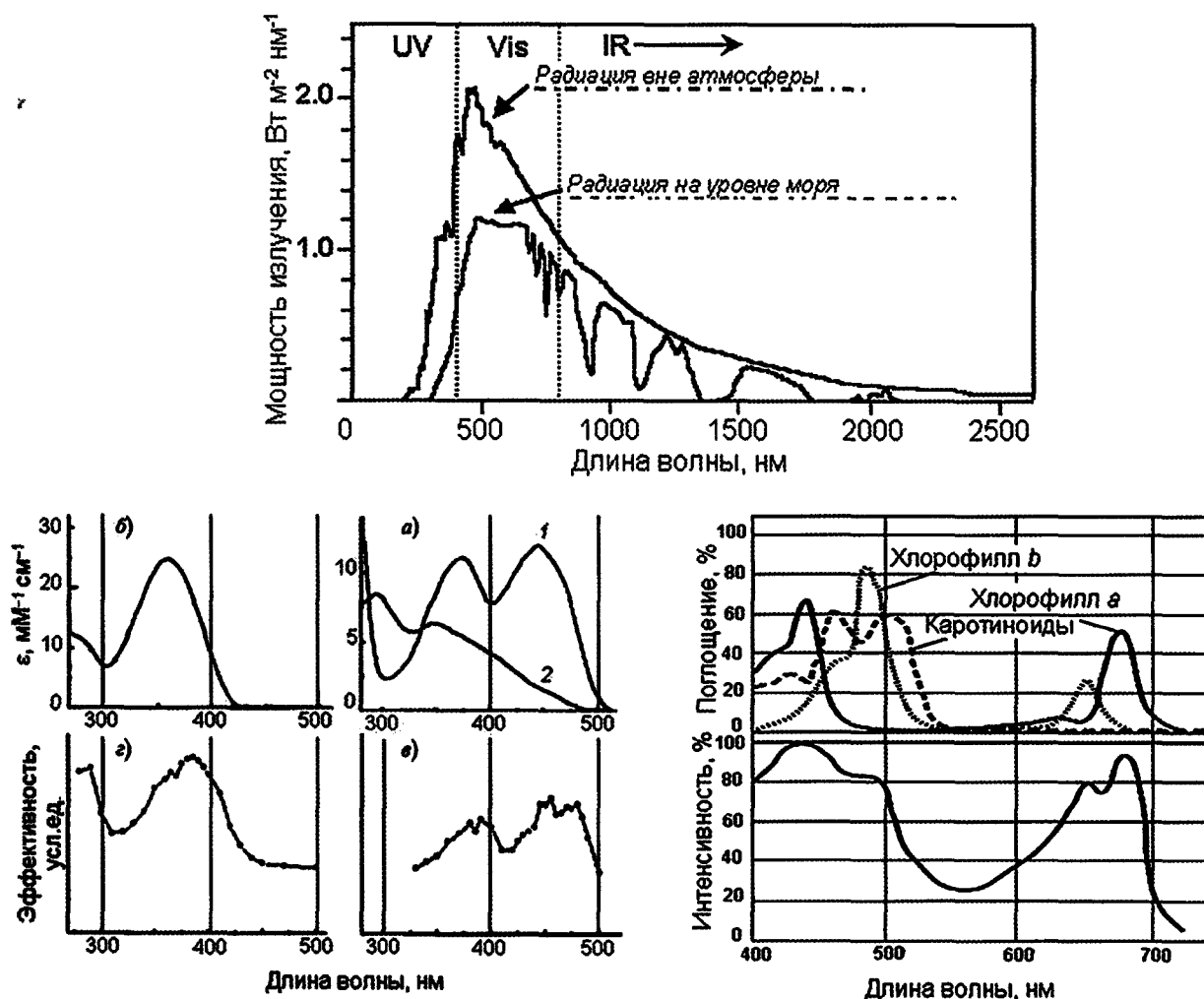


Рис. 4. Спектральное распределение мощности Солнечного излучения и спектральная чувствительность фотобиологических систем. На верхнем графике представлена спектральная зависимость мощности солнечного излучения за верхней границей современной атмосферы Земли и на уровне моря. На графиках в нижнем ряду представлены спектры поглощения пигментов и типичные спектры действия фотопроцессов. Левый график: (а) — спектры поглощения FMN (1) и FMN-H<sub>2</sub> (2); (б) — спектр поглощения MTHF; (в) — спектр действия фототропизма макроспорангиофоров гриба *Phycomyces blakesleeanus* (Delbrück, Schropshire, 1960); (г) — катализируемая ДНК-фотолиазой фотореактивация клеток дрожжей *Sacharomyces cerevisiae* (Eker et al., 1990). Правый график: спектры поглощения пигментов фотосинтеза и спектр действия фотосинтетического процесса (Whitmarsh, Govindjee, 1999)

С учетом того, что при возбуждении молекула флавина становится сильным электрофилом, роль донора электрона в условиях ранней эволюции могли выполнять абиогенно доступные соединения, например, органические кислоты, спирты, сульфиды. Следует отметить, что модель, обычно рассматриваемая как базовая для фотосинтеза (оксигенный процесс с использованием воды как донора электрона), свойственная цианобактериям и хлоропластам, в действительности является, по-видимому, относительно поздним продуктом эволюции. В более древних вариантах донором электрона служат достаточно восстановленные соединения, например, в клетках зеленых серных бактерий, сульфид водорода.

## Заключение

Результаты моделирования предбиологических систем дают основание заключить, что в условиях абиотической среды могли формироваться достаточно сложные звенья метаболической системы, в нашем случае, конверторы энергии света в энергию АТФ, т. е. гомологи фотосинтетического фосфорилирования. Несмотря на фотохимическую эффективность такого механизма, трудно представить, однако, что такой фотохимический конвертор мог стать основой для развития биоэнергетических процессов современного типа. Причина заключается, прежде всего, в том, что

структура абиогенного фотохимического механизма не закреплена генетически и, как следствие, сдвиг параметров среды приводит к серьезному изменению его структурных и функциональных свойств. Например, изменение химического состава предшественников (набора аминокислот) сопровождалось заменой флавинового пигмента на птеридин в продуктах синтеза и, как следствие, перемещением максимума спектральной чувствительности системы из видимого спектра в ультрафиолетовую (UV-A) область и снижением эффективности процесса.

Способность флавинов трансформировать энергию света в энергию АТФ наряду со сведениями о функционировании современных флавопротеиновых фоторецепторов, в частности, с тем фактом, что эволюция неоднократно внедряла флавины в биологический механизм рецепции света, указывает на возможность образования энергопреобразующих фотосистем с их участием. При этом в рамках данного механизма могла сформироваться антенна, усиливающая приток энергии возбуждения на фотокаталитический реакционный центр. По своим спектральным параметрам флавиновая система преобразования энергии света комплементарна спектру солнечной радиации, достигавшей поверхности Земли в условиях древней Земли.

## Литература

- Вечтомова Ю. Л., Телегина Т. А., Колесников М. П., Крицкий М. С. (2010) Фотобиохимия фолатов: фотохимическое восстановление фолиевой кислоты // Прикл. биохим. микробиол. Т. 46. № 3. С. 372–378.
- Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. (1991) Справочник биохимика. М.: Мир.
- Крицкий М. С., Колесников М. П., Телегина Т. А. (2007) Моделирование абиогенного синтеза АТФ // Доклады Академии наук. Т. 417. № 2. С. 265–268.
- Крицкий М. С., Телегина Т. А., Вечтомова Ю. Л., Колесников М. П., Людникова Т. А., Голуб О. А. (2010) Фотовозбужденные молекулы флавиновых и птерино-вых коферментов в эволюции // Биохимия. Т. 75. № 10. С. 1348–1366.
- Крицкий М. С., Телегина Т. А., Людникова Т. А., Колесников М. П., Вечтомова Ю. Л., Дашина О. А., Свиридов Е. А. (2008) Фотохимия коферментов как область эволюционных исследований // Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Ред. Э. М. Галимов. М.: URSS. С. 97–110.
- Лозинова Т. А., Неделина О. С., Каюшин Л. П. (1986) Влияние аденозиндифосфата на светозависимое поглощение кислорода флавинами // Биофизика. Т. 31. № 1. С. 10–15.
- Людникова Т. А., Дашина О. А., Телегина Т. А., Крицкий М. С. (2009) Исследование фотохимических свойств биоптерина и его восстановленных форм // Прикл. биохим. микробиол. Т. 45. № 4. С. 117–123.
- Мецлер Д. (1980) Биохимия. Химические реакции в живой клетке. В трех томах. М.: Мир.
- Неделина О. С. (1997) Биосинтез аденозинтрифосфата. Элементарный химический акт синтеза АТФ в окислительном фосфорилировании. М.: ИБХФ РАН.
- Телегина Т. А., Людникова Т. А., Земскова Ю. Л., Крицкий М. С. (2005) Исследование устойчивости 5,10-метенилтетрагидрофолиевой кислоты к действию ультрафиолетовой радиации // Прикл. биохим. микробиол. Т. 41. № 3. С. 315–323.
- Ahmed T. (2002) The wavelength of the Sun's peak radiation output. // Physics Hypertextbook, an Encyclopedia of Scientific Essays / Eds. G. Elert. <http://hypertextbook.com/facts/2002/TahirAhmed.shtml>
- Bladel W. T., Laessig R. H. (1965) Continuous EDTA titrations with a dropping mercury electrode. Automated titrations based on nonsymmetric curves // Anal. Chem. V. 37. № 10. P. 1255–1260.
- Blankenship R. E. (2010) Early evolution of photosynthesis // Plant Physiol. V. 154. № 2. P. 434–438.
- Borda M. J., Elsetinow A. R., Schoonen M. A., Strongin D. R. (2001) Pyrite-induced hydrogen peroxide formation as a driving force in the evolution of photosynthetic organisms on an early Earth // Astrobiology. V. 1. № 3. P. 283–288.
- Braatsch S., Gomelsky M., Kuphal S., Klug G. (2002) A single flavoprotein, AppA, integrates both redox and light signals in *Rhodobacter spheroides* // Mol. Microbiol. V. 45. № 3. P. 827–836.
- Brown S. B., Holroyd J. A., Troxler R. F., Offenert G. D. (1981) Bile pigment synthesis in plants. Incorporation of haem into phycocyanobilin and phycobiliproteins in *Cyanidium caldarium*. // Biochem. J. V. 194. № 1. P. 137–147.
- Brudler R., Hitomi K., Diayasu H., Toh H., Kucho K., Ishiura M., Kanehisa M., Roberts V. A., Todo T., Tainer J. A., Getzoff E. D. (2003) Identification of a new cryptochrome class. Structure, function, and evolution // Mol. Cell. V. 11. № 1. P. 59–67.
- Christie J. M., Salomon M., Nozue K., Wada M., Briggs W. R. (1999) LOV (light, oxygen, or voltage) domains of the blue-light photoreceptor phototropin (nph1): Binding sites for the chromophore flavin mononucleotide // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V. 96. № 15. P. 8779–8783.
- Corrochano L. M. (2007) Fungal photoreceptors: sensory molecules for fungal development and Behaviour // Photochem. Photobiol. Sci. V. 6. № 7. P. 725–736.

- Delbrück M., Shropshire Jr. W. (1960) Action and transition spectra of *Phycomyces* // *Plant Physiol.* V. 35. № 2. P. 194–204.
- Dittrich M., Freddolino P. L., Schulten K. (2005) When light falls in LOV: a quantum mechanical/molecular mechanics study of photoexcitation in Phot-LOV1 of *Chlamydomonas reinhardtii* // *J. Phys. Chem. B.* V. 109. P. 13006–13013.
- Fox S. W., Dose K. (1972) *Molecular Evolution and the Origin of Life.* San Francisco: S. A. Freeman Co.
- Gauden M., Yermenko S., Laan W., Stokkum I. H. M. van, Ihalainen J. A., Grondell R., Klaas J., Hellingwerf K. J., Kennis J. T. M. (2005) Photocycle of the flavin-binding photoreceptor AppA, a bacterial transcriptional anti-repressor of photosynthesis genes // *Biochemistry.* V. 44. № 10. P. 3653–3662.
- Gomelsky M., Klug G. (2002) BLUF: a novel FAD-binding domain involved in sensory transduction in microorganisms // *Trends Biochem. Sci.* V. 27. № 10. P. 497–500.
- Heelis P. F. (1982) The photophysical and photochemical properties of flavins (isoalloxazines) // *Chem. Soc. Rev.* V. 11. № 1. P. 15–39.
- Heinz B., Ried W. (1981) The formation of chromophores through amino acid thermolysis and their possible role as prebiotic photoreceptors // *BioSystems.* V. 14. № 1. P. 33–40.
- Heinz B., Ried W., Dose K. (1979) Thermische Erzeugung von Pteridinen und Flavinen aus Aminosäuregemischen // *Angew. Chem. B.* 91. № 6. S. 510–511.
- Jordan P., Fromme P., Witt H. T., Klukas O., Saenger W., Krauß N. (2001) Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5 Å resolution // *Nature.* V. 411. № 6840. P. 909–917.
- Iseki M., Matsunaga S., Murakami A., Ohno K., Shiga K., Yoshida K., Sugai M., Takahashi T., Hori T., Watanabe M. (2002) A blue-light-activated adenyl cyclase mediates photoavoidance of *Euglena gracilis* // *Nature.* V. 415. № 6875. P. 1047–1051.
- Kaler J. B. (1997) *Stars and Their Spectra: An Introduction to the Spectral Sequence.* Cambridge: Cambridge University Press.
- Klar T., Kaiser G., Hennecke U., Carell T., Batschauer A., Essen L.-O. (2006) Natural and non-natural antenna chromophores in the DNA photolyase from *Thermus thermophilus*. // *ChemBioChem.* V. 7. № 11. P. 1798–1806.
- Kolesnikov M. P. (1991) Proteinoid microspheres and the process of prebiological photophosphorylation // *Orig. Life & Evol. Biosph.* V. 21. № 1. P. 31–37.
- Kolesnikov M. P., Telegina T. A., Lyudnikova T. A., Kritsky M. S. (2008) Abiogenic photophosphorylation of ADP to ATP sensitized by flavoproteinoid microspheres // *Orig. Life & Evol. Biosph.* № 2. V. 38. P. 243–255.
- Kritsky M. S., Lyudnikova T. A., Mironov E. A., Moskalova I. V. (1997) The UV radiation-driven reduction of pterins in aqueous solution // *J. Photochem. Photobiol. B.: Biol.* V. 48. № 1. P. 43–48.
- Lin C., Robertson D. E., Ahmad M., Raibekas A. A., Shuman J. M., Dutton P. L., Cashmore A. R. (1995) Association of flavin adenine dinucleotide with the *Arabidopsis* blue light receptor CRY1 // *Science.* V. 269. № 5226. P. 968–970.
- Linden H., Ballario P., Macino G. (1997) Blue light regulation in *Neurospora crassa* // *Fungal Genet. Biol.* V. 22. № 3. P. 141–150.
- Losi A. (2007) Flavin-based blue-light photosensors: A photobiophysics update. // *Photochem. Photobiol.* V. 83. № 6. P. 1283–1300.
- Losi A., Gaertner W. (2011) Old chromophores, new photoactivation paradigms, trendy applications: Flavins in blue light-sensing photoreceptors // *Photochem. Photobiol.* V. 87. № 3. P. 491–510.
- Maheen G., Wang Y., Wang Y., Shi Z., Tian G., Feng S. (2011) Mimicking the prebiotic acidic hydrothermal environment: One-pot prebiotic hydrothermal synthesis of glucose phosphates // *Heteroatom Chem.* V. 22. № 2. P. 186–191.
- Partch C. L., Sancar A. (2005) Photochemistry and photobiology of cryptochrome blue-light photopigments: The search for a photocycle // *Photochem. Photobiol.* V. 81. № 6. P. 1291–1304.
- Sancar A. (1994) Structure and function of DNA photolyase // *Biochemistry.* V. 33. № 1. P. 2–9.
- Sancar A. (2003) Structure and function of DNA photolyase and cryptochrome blue-light photoreceptors // *Chem. Rev.* V. 103. № 6. P. 2203–2237.
- Schwerdtfeger C., Linden H. (2003) VIVID is a flavoprotein and serves as a fungal blue light photoreceptor for adaptation // *EMBO Journal.* V. 22. № 18. P. 486–4855.
- Svoboda J., König B. (2006) Templated photochemistry: Toward catalysts enhancing the efficiency and selectivity of photoreactions in homogeneous solutions // *Chem. Rev.* V. 106. № 12. P. 5413–5430.
- Swartz T. E., Corchnoy S. B., Christie J. M., Lewis J. L., Schundi W. R., Briggs W. R., Bogomolni R. A. (2001) The photocycle of flavin binding domain of the blue light photoreceptor phototropin // *J. Biol. Chem.* V. 276. № 39. P. 36493–36500.
- Whitmarsh J., Govindjee. (1999) The photosynthetic process // *Concepts in Photobiology: Photosynthesis and Photomorphogenesis* / Eds. G. S. Singhal, G. Renger, S. K. Sopory, K.-D. Irrgang, Govindjee. "Narosa Publishers" New Delhi and "Kluwer Academic" Dordrecht. P. 11–51.

---

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И АССОЦИИРОВАННЫЕ ХЛОРОФИЛЛ И ХЛОРОФИЛЛИД: КООРДИНАЦИОННЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

---

*А. В. Лобанов<sup>(\*)</sup>, Г. В. Синько<sup>(\*\*)</sup>, Г. Г. Комиссаров<sup>(\*)</sup>*

*(\*) Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН.  
avlobanov@mail.ru*

*(\*\*) Российский федеральный ядерный центр—  
Всероссийский научно-исследовательский институт  
технической физики им. Е. И. Забабахина.  
gevas@uniterra.ru*

Рассмотрены особенности фотофизических свойств хлорофилла *a* (Chl) и хлорофиллида *a* (Chld), определяемые природой *d*-электронной оболочки центрального иона металла. Показано, что координационное взаимодействие молекул пероксида водорода и Chl (Chld) происходит при участии иона магния, но не макрогетероциклического лиганда. Координация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> энергетически выгоднее в случаях димеров и тримеров пигмента по сравнению с изолированными молекулами. Фотокаталитическое разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> также эффективнее происходит при ассоциации Chl. Фотоиндуцированное образование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при участии молекулярного и ассоциированного Chl осуществляется по двум принципиально разным механизмам.

### Введение

Накопленный массив теоретических и экспериментальных данных по моделированию процесса возникновения первичного органического вещества в водоемах Земли в абиотический период призывает уделять внимание составу исходной водной системы. Рассмотрение факторов, которые могли сыграть решающую роль в феномене возникновения жизни и систематический анализ успешных абиогенных синтезов органического вещества дают серьезные основания считать, что важным компонентом фотоиндуцированных процессов в первичном бульоне является пероксид водорода. Действительно, практически любые энергетические воздействия на воду и водные системы, которым они могли подвергаться на ранней Земле, равно как и виды энергии, используемые в экспериментах (электрические разряды, ультрафиолетовое и радиационное облучение, магнитное поле) приводят к накоплению H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Комиссаров, 2003). Следовательно, фотоиндуцированные реакции H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> могли дать весомый вклад

в эволюцию электрон-транспортных процессов и энергозапасяющих реакций.

При формировании биосферы в ходе падения углистых хондритов на Землю были занесены органические, в том числе фотохимически активные соединения, такие как порфирины и их металлокомплексы (Галимов, 1988). Существенно, что металлопорфирины, в том числе хлорофилл, также фотоиндуцируют образование пероксида водорода, который далее может принимать участие во множестве фотохимических и термических процессов (Лобанов и др., 2008). При этом в силу ограниченной растворимости в воде подавляющего большинства известных порфиринов их фотоактивные молекулы присутствовали в первичных водоемах Земли в форме разнообразных супрамолекулярных комплексов, в составе которых могли быть стабилизированы как одиночные молекулы пигментов, так и их ассоциаты. Таки-ми системами могли быть адсорбционные структуры, комплексы включения в мицеллы или агрегаты амфифильных веществ. В силу особых физико-химических свойств такие ассоциаты ме-

таллопорфиринов в ходе эволюции стали прототипами функциональных центров фотобиологических процессов.

Гетерогенность хлорофилла в тилакоидных мембранах хлоропластов растений в настоящее время надежно установлена. Так, обнаруживается спектральная дискретность химически тождественных молекул пигментов, обусловленная различиями в характере и силе взаимодействия пигмент—микроокружение и пигмент—пигмент. Эти формы различаются по расположению электронно-колебательных уровней и по фотохимическим свойствам (Рубин, 2000). По данным низкотемпературной и производной спектрометрии, хлорофилл в хлоропластах представлен целым рядом нативных форм, каждая из которых обладает своей узкой полосой поглощения и флуоресценции в красной области спектра. Причем данная система форм универсальна для организмов основных филогенетических групп. Эти формы представляют собой термодинамически устойчивые типы агрегатов пигмента: самосборку агрегатов с аналогичными спектральными свойствами удается проследить в пленках, монослоях и растворах пигментов (Конев, Волотовский, 1971). Примечательно, что по данным флуоресцентных и адсорбционных экспериментов в листьях растений хлорофилл даже при малых концентрациях (например, в этиолированных листьях) сгруппирован в ассоциаты, расположенные около ферментативных центров, в которых идет синтез хлорофилла (Комиссаров, 1973).

В настоящей работе проведен сравнительный анализ электронных, фотофизических, координационных и фотохимических свойств молекулярных и ассоциированных хлорофилла *a* (Chl) и хлорофиллида *a* (Chld) в отношении пероксида водорода с помощью спектральных и физико-химических методов, а также квантово-химических расчетов. Моделирование взаимодействия Chl и Chld с молекулами  $H_2O$  и  $H_2O_2$  проводили с использованием программы Gaussian 03 (Frisch et al., 2003). Расчеты выполнены с набором базисных функций 6-31G\*\* в DFT-приближении, с использованием обменно-корреляционного функционала PBE1PBE. Геометрия всех показанных ниже молекул оптимизирована.

## 1. Граничные орбитали молекулы хлорофилла и особенности фотофизических свойств

Для выяснения особенностей фотофизических свойств металлокомплексов принципиально важно рассмотреть электронное строение их молекул и оценить вклад фрагментов молекул. На рис. 1 показаны молекулы Chl и Chld. Как видно из рис. 1, геометрия макроколец Chl и Chld очень близка для обеих молекул. Макрогетероцикл Chl и Chld после оптимизации геометрии в обоих случаях остается практически плоским. Расчеты показали, что у каждой из этих молекул существует, по крайней мере, две конформации с полной энергией, близкой к минимуму. На рис. 2 показаны эти две конформации для молекулы Chld. Обозначим их как Chld1 и Chld2. На рис. 2 окружностями выделены отличия в пространственном расположении заместителей в зависимости от конформации Chld. Энергия молекулы хлорофиллида в конформации Chld1 на 5,91 ккал/моль (0,256 эВ) выше энергии в конформации Chld2.

Таким же в точности образом отличаются и подобные конформации молекул хлорофилла, обозначенные по аналогии Chl1 и Chl2 (рис. 3). Необходимо отметить, что гидрофобный остаток фитила после оптимизации геометрии молекулы в обеих конформациях занимает несколько отличающееся положение. На рис. 3 также окружностями выделены отличия в геометрии конформаций молекулы Chl.

Энергия молекулы хлорофилла в конформации Chl1 на 5,04 ккал/моль (0,219 эВ) выше энергии в конформации Chl2, что близко к аналогичной величине, полученной для хлорофиллида.

Рассмотрим особенности природы граничных молекулярных орбиталей Chl. Ясно, что длинноцепочечный фитильный заместитель не должен существенно определять сопряжение двойных связей (ароматичность) макрогетероциклического лиганда, что было подтверждено квантово-химическими расчетами. По этой причине особенности электронного строения Chl и Chld крайне близки, а следовательно, подобны и их фотофизические свойства, определяемые электронными переходами, главным образом, энергетической щелью

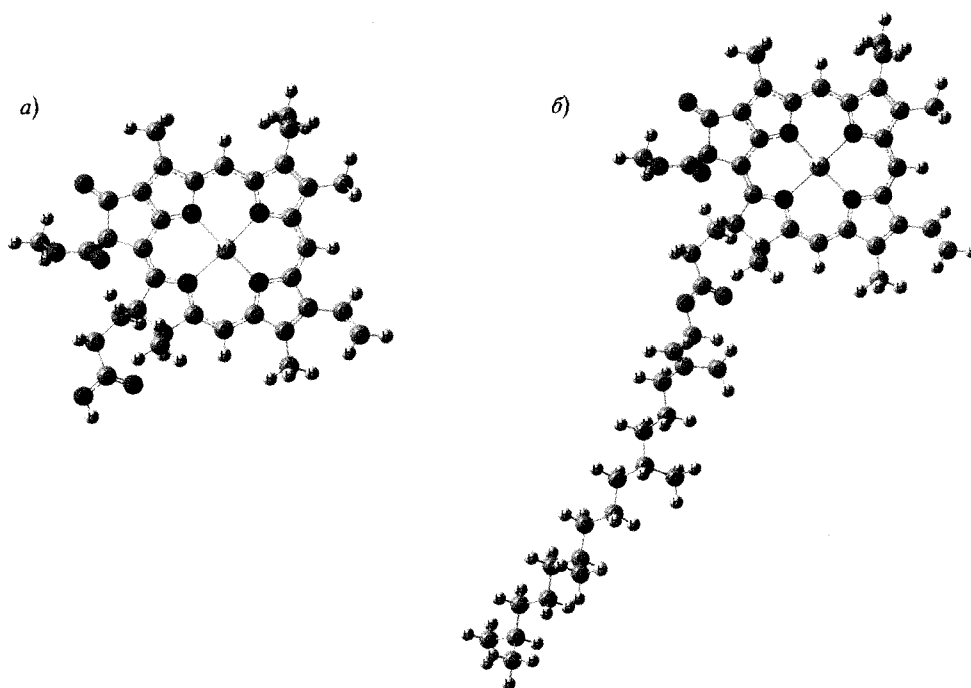


Рис. 1. Строение молекул: (а) — Chl; (б) — Chld

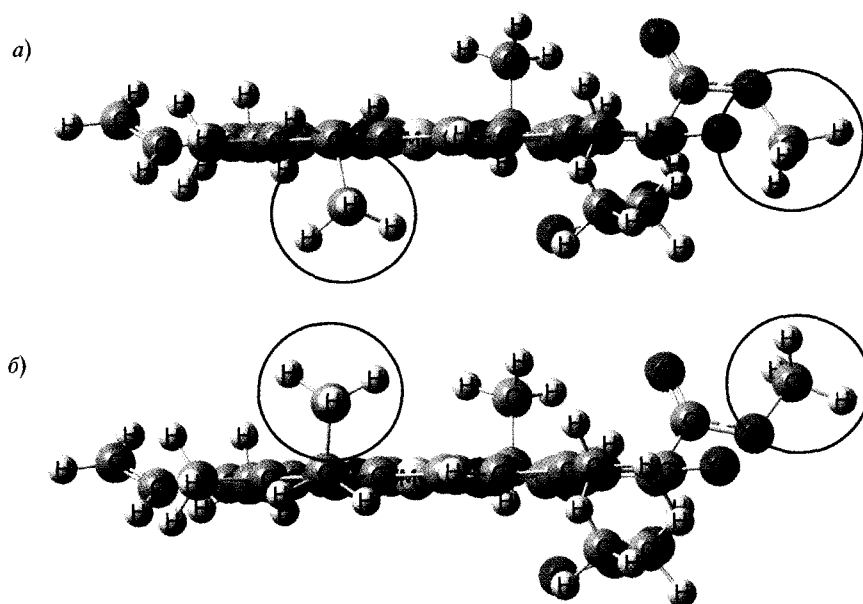


Рис. 2. Наиболее устойчивые конформации хлорофиллида: (а) — Chld1; (б) — Chld2

ВЗМО-НСМО. На рис. 4 и 5 показаны граничные молекулярные орбитали ВЗМО и НСМО хлорофиллов *a* и *b*.

Из рис. 4 и 5 видно, что как ВЗМО, так и НСМО хлорофиллов локализованы исключительно на хлориновом макрогетероцикле и не охватывают центральный ион магния. Такая особенность

природы граничных орбиталей связана с отсутствием у иона магния неспаренных *d*-электронов. Известно, что для комплексов тетрапиррольных пигментов с металлами с частично заполненными *d*-оболочками в результате сильного обменного взаимодействия неспаренных электронов металла с молекулярными орбиталями порфиринового

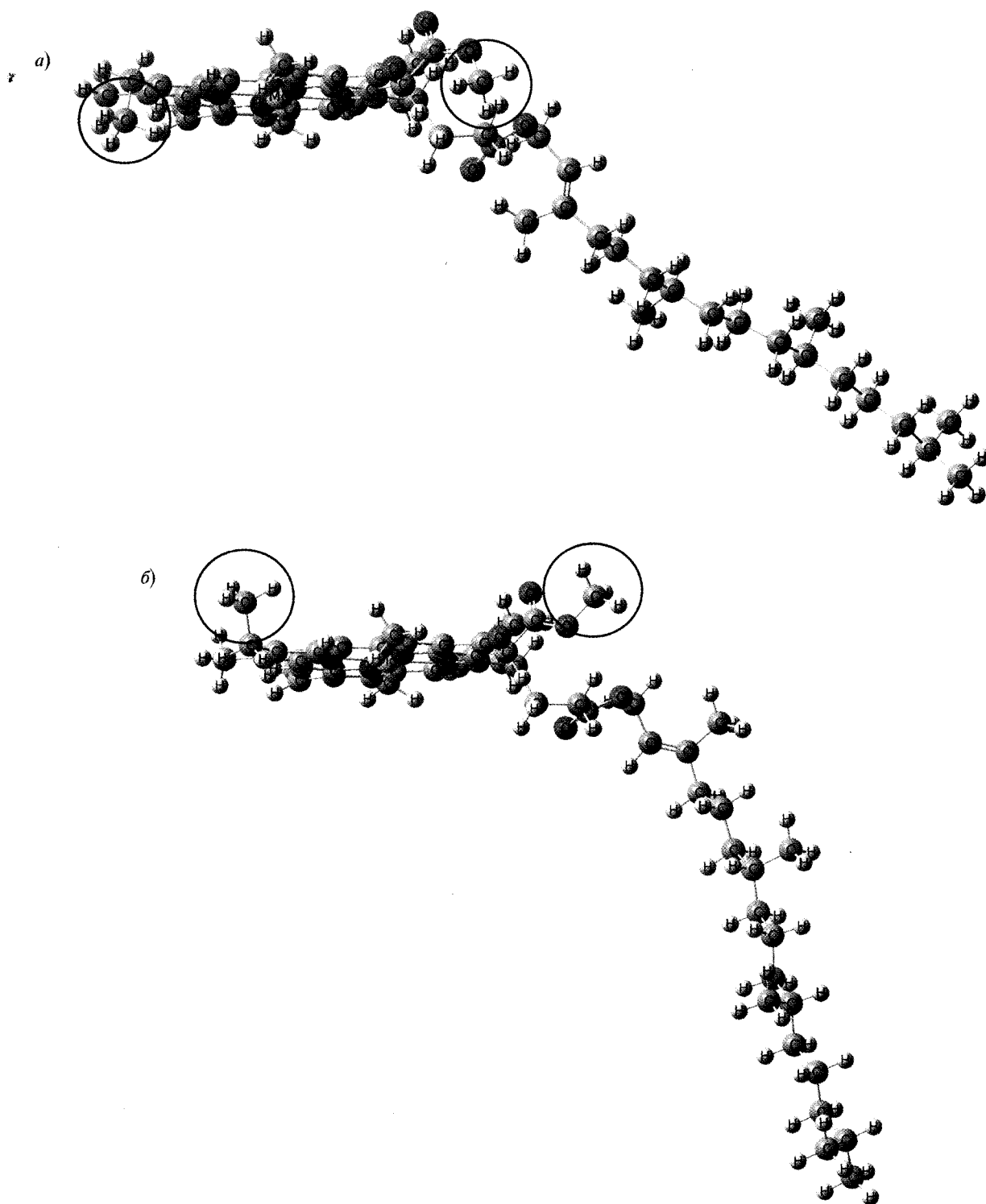


Рис. 3. Наиболее устойчивые конформации хлорофилла: (а) — Chl1; (б) — Chl2

макрогетероцикла наблюдаются высокие константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденных состояний (Аскаров и др., 1987). В то же время для безметалльных порфиринов и родст-

венных им соединений, а также их комплексов с металлами, не содержащими неспаренные  $d$ -электроны (таких как хлорофиллы  $a$  и  $b$ ) характерна генерация долгоживущих (0,1–2 мс) триплетных

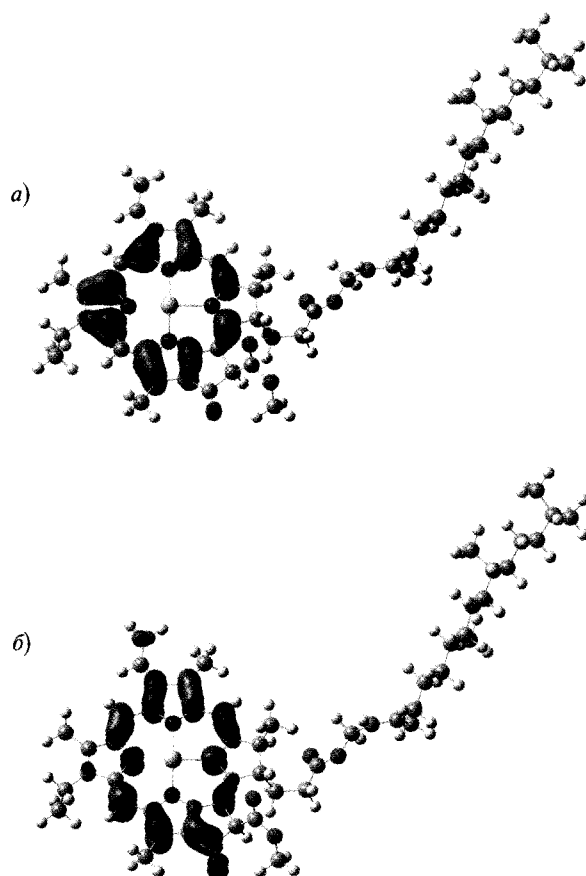


Рис. 4. Граничные молекулярные орбитали хлорофилла а: (а) — ВЗМО; (б) — НСМО

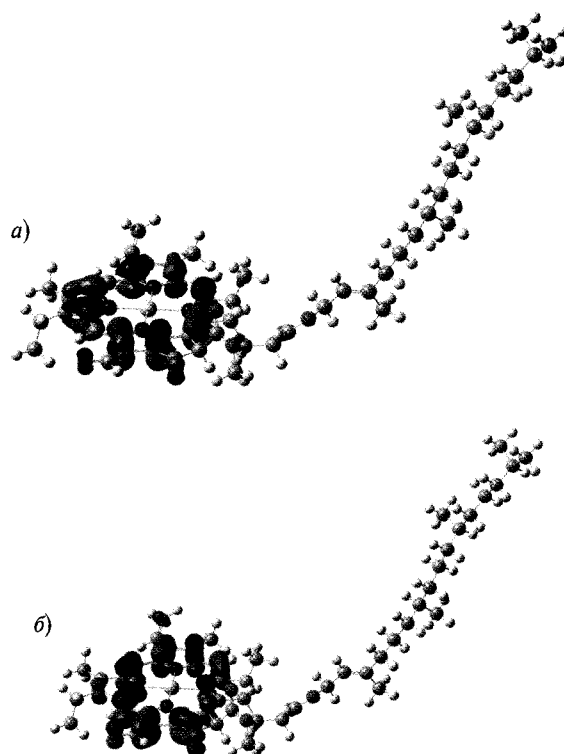


Рис. 5. Граничные молекулярные орбитали хлорофилла б: (а) — ВЗМО; (б) — НСМО



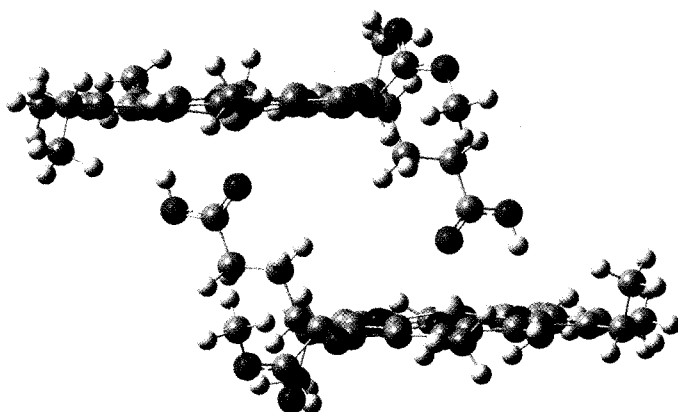


Рис. 6. Димерный комплекс хлорофиллида Chld1...Chld1

возбужденных состояний с высоким (60–90 %) квантовым выходом. Способность к генерации долгоживущих возбужденных состояний играет важнейшую роль в фотохимических реакциях металлокомплексов. Другим следствием лиганд-центрированной локализации граничных орбиталей является то, что электронные переходы имеют чистую природу  $\pi \rightarrow \pi^*$  и не являются полосами переноса заряда. Таким образом, возбужденные состояния, являясь высоко реакционноспособными и кинетически неустойчивыми, обладают в то же время высокой термодинамической стабильностью. Кроме того, энергетика подобных электронных переходов и соответствующие спектральные характеристики чувствительны лишь к координационным взаимодействиям макроциклического лиганда.

Электронное строение молекул Chl и Chld чрезвычайно близко, обе молекулы имеют одинаковые особенности локализации граничных орбиталей и природу электронных переходов. Крайне близки и фотофизические свойства Chl и Chld. Резонно предположить, что эволюционным предшественником Chl была молекула Chld, и, следовательно, ранние прототипы фотосинтетических реакций могли инициировать изолированные молекулы Chld и их надмолекулярные ассоциаты. Этерификация фитолом была важным этапом становления современной структуры фотосинтетического аппарата, в которой алкильный заместитель придает Chl амфифильные свойства, обеспечивающие образования устойчивых хлорофилл-белковых и хлорофилл-белково-липидных конгломератов. Для упрощения расчетов

большинства процессов координирования и фотохимического взаимодействия в качестве модельного фотоактивного соединения мы использовали Chld. При сравнении взаимодействия Chld с водой и пероксидом водорода квантовохимические расчеты мы провели с использованием конформаций Chld1 и Chld2. В случае Chl результаты получены только для имеющей наименьшую энергию конформации Chld2, обозначаемую далее в тексте как Chl.

## 2. Димерные комплексы хлорофиллида

Спектрально наблюдаемые димеры тетрапиррольных металлокомплексов теоретически могут быть образованы из молекул под разными двугранными углами (*Zevenhuijzen, Zandstra, 1984*). Расчеты показывают, что энергетически наиболее выгодно располагать молекулы хлорофиллида друг над другом. Однако и таких конфигураций может быть множество. Поэтому были проведены расчеты нескольких комплексов из двух молекул хлорофиллида, из которых для дальнейших расчетов выбирался один, имеющий наибольшую энергию связи. На рис. 6 показан такой комплекс из двух молекул хлорофиллидов в конформации Chld1. Энергия связи димерного комплекса Chld1...Chld1 равна 38,76 ккал/моль (1,682 эВ), что, по крайней мере, на 1,2 ккал/моль (0,052 эВ) больше всех остальных рассмотренных конфигураций этого ассоциата. Энергия связи димера хлорофиллида Chld2...Chld2 несколько больше и равна 42,86 ккал/моль (1,86 эВ).

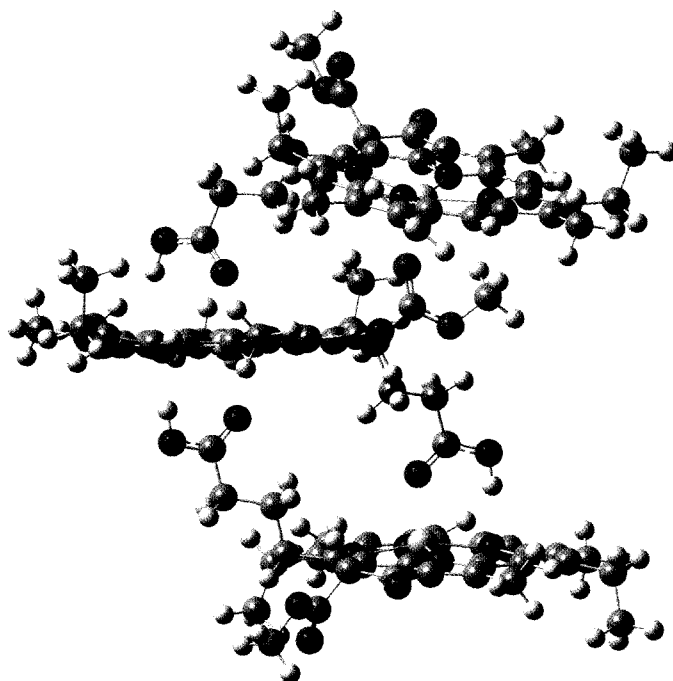


Рис. 7. Тримерный комплекс хлорофиллида Chld2...Chld2...Chld2

### 3. Тримерные комплексы хлорофиллида

В тримерах Chld энергетически предпочтительное расположение макрогетероциклов определили для молекул только в конформации Chld2. Было рассмотрено несколько возможных конфигураций тримерного комплекса Chld2...Chld2...Chld2. На рис. 7 показан тример, имеющий наибольшую энергию связи. Энергия связи молекул в этом ассоциате равна 68,16 ккал/моль (2,957 эВ), что, по крайней мере, на 3,3 ккал/моль (0,143 эВ) больше, чем у всех остальных рассмотренных комбинаций трех молекул хлорофиллида.

### 4. Координационные свойства молекулярных и ассоциированных хлорофилла и хлорофиллида при взаимодействии с $H_2O_2$

Рассмотрим сначала взаимодействие одной молекулы хлорофиллида с молекулой воды и с молекулой пероксида. Существует множество возможностей разместить молекулу  $H_2O$  или  $H_2O_2$  в окрестности хлорофиллида. Расчеты показали, что наиболее по энергии связи положение моле-

кулы  $H_2O$  и  $H_2O_2$  находится в центре макрокольца в окрестности атома магния. Получаемая для таких структур энергия связи, как минимум на 40 % больше, чем для любого другого положения. На рис. 8 показаны конфигурации координационных комплексов Chld1... $H_2O$  и Chld1... $H_2O_2$ .

Исходя из полученных расчетных конфигураций комплексов Chld1... $H_2O$  и Chld1... $H_2O_2$ , малые молекулы связаны не с хлориновым макрогетероциклом, а внутрисферно координированы ионом магния при участии неподеленных электронных пар атома(ов) кислорода. Этот вывод подтверждается методом электронной спектроскопии. Последовательное добавление  $H_2O_2$  к раствору Chl приводит к изменению электронного спектра (рис. 9). При этом изменяется лишь экстинкция полос, тогда как их положение по энергетической шкале остается неизменным. Это говорит о том, что координирование  $H_2O_2$  происходит без участия фрагментов хлоринового макрогетероцикла и не меняет строение граничных орбиталей ВЗМО и НСМО.

Кроме этого, вблизи иона магния для молекулы  $H_2O_2$  существуют несколько локальных минимумов. По данным квантовохимических расчетов они отличаются по энергии связи не более чем на 2,5 ккал/моль (0,108 эВ). В табл. 1 приведены максимальные значения энергии связи, полученные в расчете.

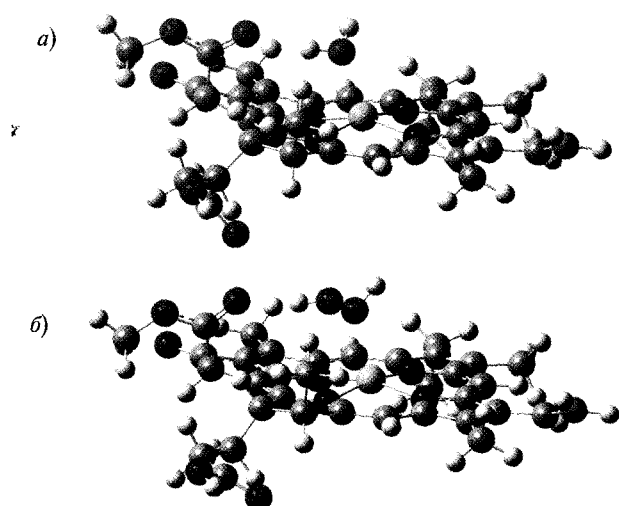


Рис. 8. Структура комплексов: (а) —  $\text{Chld1} \dots \text{H}_2\text{O}$ ; (б) —  $\text{Chld1} \dots \text{H}_2\text{O}_2$

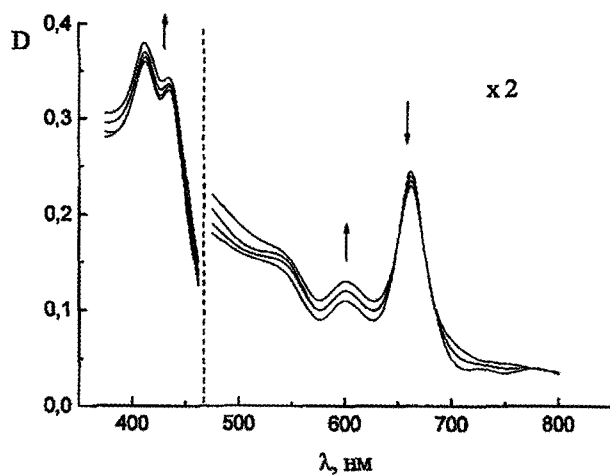


Рис. 9. Изменение электронных спектров Chl в этаноле (50 %) при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  моль/л (интенсивность показанных полос в спектре умножена вдвое для наглядности)

Таблица 1

Энергии связи комплексов хлорофиллида с молекулой воды и пероксида водорода

Комплекс	Ккал/моль	эВ
$\text{Chld1} \dots \text{H}_2\text{O}$	21,28	0,923
$\text{Chld1} \dots \text{H}_2\text{O}_2$	19,62	0,851
$\text{Chld2} \dots \text{H}_2\text{O}$	19,10	0,829
$\text{Chld2} \dots \text{H}_2\text{O}_2$	16,77	0,728

Как видно из данных табл. 1, для обеих конформаций Chld1 и Chld2 наибольшую энергию связи молекула хлорофиллида имеет с водой.

Рассмотрим теперь взаимодействие хлорофилла с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Для Chl так же,

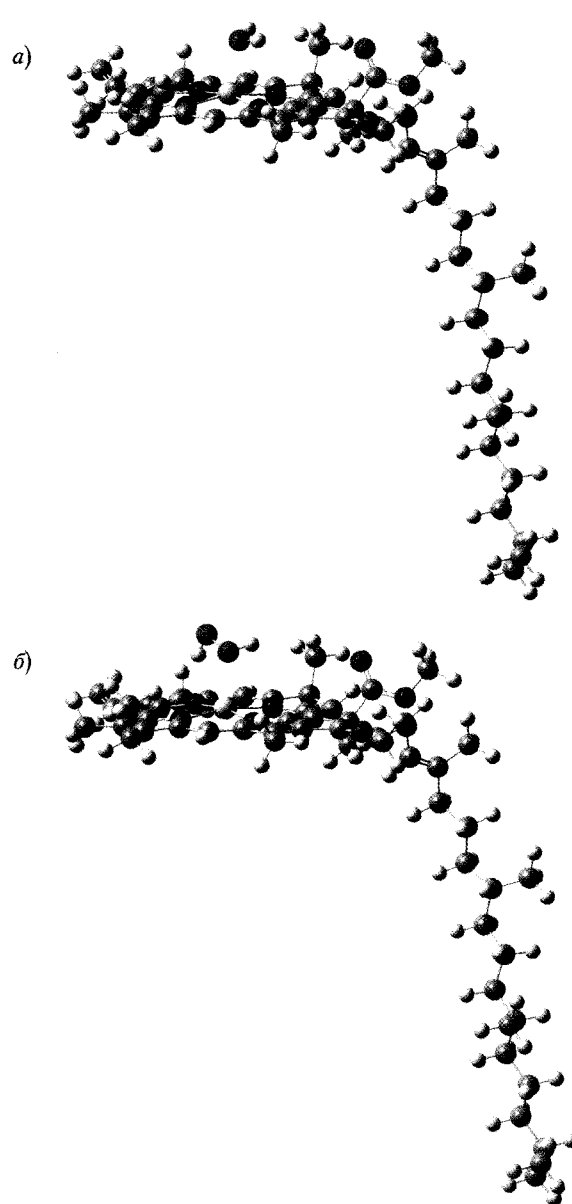


Рис. 10. Структура комплексов: (а) —  $\text{Chl} \dots \text{H}_2\text{O}$ ; (б) —  $\text{Chl} \dots \text{H}_2\text{O}_2$

Таблица 2

Энергии связи комплексов хлорофилла с молекулой воды и пероксида водорода

Комплекс	Ккал/моль	эВ
$\text{Chl} \dots \text{H}_2\text{O}$	19,42	0,843
$\text{Chl} \dots \text{H}_2\text{O}_2$	17,19	0,746

как и для Chld, наиболее привлекательным с точки зрения энергии связи является окрестность атома магния. На рис. 10 показаны комплексы  $\text{Chl} \dots \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Chl} \dots \text{H}_2\text{O}_2$ . Значения энергии связи молекул воды и пероксида водорода с металлокомплексом даны в табл. 2.

Как видно из табл. 2, энергия связи хлорофилла с водой больше, чем с пероксидом, примерно на 2,2 ккал/моль (0,095 эВ). Этот результат вполне согласуется с результатами по хлорофиллиду (табл. 1), где комплекс с водой также имеет наибольшую энергию связи.

Для того, чтобы учесть влияние коллективно-го взаимодействия нескольких молекул хлорофиллида при взаимодействии с водой либо с пероксидом водорода, были рассмотрены димеры Chld, взаимодействующие с молекулой  $H_2O_2$  или  $H_2O$ . Как видно из рис. 11, молекулы пероксида водорода могут находиться как по периферии димера (в данном случае Chld1) по типу Chld...Chld... $H_2O_2$  (с внешней стороны одного из макроколец, как показано на рис. 11а), так и между двумя молекулами внутри димера хлорофиллида (структура типа Chld... $H_2O_2$ ...Chld, изображенная на рис. 11б). Аналогичным образом может быть координирована и молекула воды димерами хлорофиллида.

В табл. 3 приведены рассчитанные энергии связи комплексов из двух молекул хлорофиллидов,  $H_2O$  и  $H_2O_2$ . Как видно из данных табл. 3, молекула  $H_2O_2$ , размещенная между макрогетероциклами хлорофиллидов внутри димера, имеет заметно большую энергию связи, чем помещенная туда молекула  $H_2O$ . Это справедливо как для димеров хлорофиллида в конформации Chld1, так и в конформации Chld2. При размещении же с внешней стороны димера результаты расчета энергии, полученные для Chld1 и Chld2, различны. Видно, что комплекс, состоящий из молекул в конформации Chld2, имеет ненамного, на ~0,1 ккал/моль (0,004 эВ), но большую энергию связи с пероксидом водорода, чем с водой. В то время как для конформации Chld1 ситуация обратная.

Мы также провели квантовохимические расчеты тримерных комплексов хлорофиллида с пероксидом водорода и водой. Расчеты проводили только для молекул в наиболее стабильной конформации Chld2. Как показано на рис. 12, молекулы воды либо пероксида водорода по аналогии со случаем димеров могут быть координированы как с внешней стороны тримеров (структура типа Chld...Chld...Chld... $H_2O_2$  в случае пероксида водорода), так и располагаться между молекулами хлорофиллида (структура типа Chld...Chld... $H_2O_2$ ...Chld), как это было сделано в наших расчетах на примере молекулы пероксида водорода.

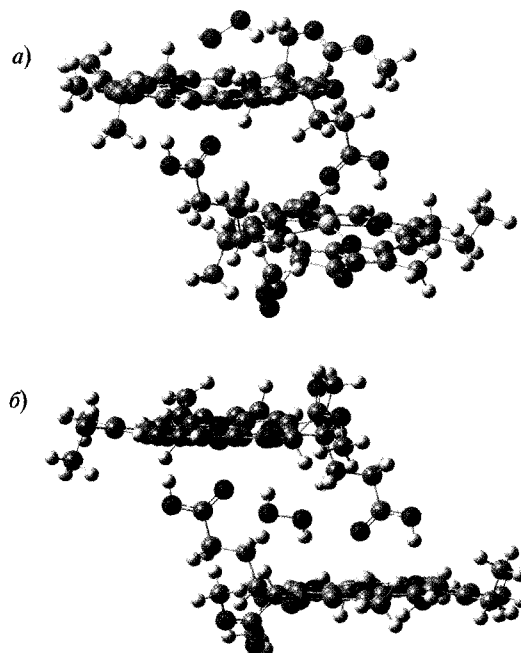


Рис. 11. Два типа расположения молекулы расположения молекулы  $H_2O_2$ , координированной с димером хлорофиллида: (а) — Chld1...Chld1... $H_2O_2$ ; (б) — Chld1... $H_2O_2$ ...Chld1

Таблица 3

Энергии связи димеров хлорофиллида в конформациях Chld1 и Chld2 с молекулой воды и пероксида водорода.

Комплекс	Ккал/моль	эВ
Chld1...Chld1... $H_2O$	17,36	0,753
Chld1...Chld1... $H_2O_2$	16,25	0,705
Chld1... $H_2O$ ...Chld1	13,58	0,589
Chld1... $H_2O_2$ ...Chld1	16,40	0,712
Chld2...Chld2... $H_2O$	12,67	0,550
Chld2...Chld2... $H_2O_2$	12,77	0,554
Chld2... $H_2O$ ...Chld2	9,230	0,400
Chld2... $H_2O_2$ ...Chld2	11,83	0,513

Таблица 4

Энергии связи молекул воды и пероксида водорода с тримерными комплексами хлорофиллида

Комплекс	Ккал/моль	эВ
Chld...Chld...Chld... $H_2O$	9,374	0,407
Chld...Chld...Chld... $H_2O_2$	10,16	0,441
Chld...Chld... $H_2O$ ...Chld	10,36	0,450
Chld...Chld... $H_2O_2$ ...Chld	12,40	0,538

В табл. 4 приведены энергии связи воды и пероксида водорода в комплексах, состоящих из трех молекул хлорофиллида и молекулы  $H_2O$  и  $H_2O_2$ .

Из результатов, представленных в табл. 4, видно, что наибольшую энергию связи с комплексом, содержащим три молекулы Chld, имеет

Таблица 5

Энергия связи  $\Delta E$  молекул воды и пероксида водорода с димером хлорофиллида

Конфигурация комплекса	Комплекс	Ккал/моль	эВ
1a	2 Chld1...H <sub>2</sub> O	11,97	0,519
1б	2 Chld1...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,63	0,505
2a	2 Chld1...H <sub>2</sub> O	12,53	0,544
2б	2 Chld1...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,40	0,495
3a	2 Chld1...H <sub>2</sub> O	10,01	0,434
3б	2 Chld1...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,31	0,447
4a	2 Chld1...H <sub>2</sub> O	13,58	0,589
4б	2 Chld1...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,40	0,712
5a	2 Chld1...H <sub>2</sub> O	17,36	0,753
5б	2 Chld1...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,25	0,705
6a	2 Chld2...H <sub>2</sub> O	9,230	0,400
6б	2 Chld2...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,83	0,513
7a	2 Chld2...H <sub>2</sub> O	12,67	0,550
7б	2 Chld2...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,77	0,554
8a	2 Chld2...H <sub>2</sub> O	12,93	0,561
8б	2 Chld2...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,15	0,657
9a	2 Chld2...H <sub>2</sub> O	22,14	0,961
9б	2 Chld2...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25,97	1,127
10a	2 Chld2...H <sub>2</sub> O	5,970	0,259
10б	2 Chld2...H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,620	0,287



Рис. 12. Варианты структуры комплексов молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с тримером хлорофиллида: (а) — Chld...Chld...Chld...H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (б) — Chld...Chld...H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>...Chld; молекула пероксида выделена окружностью

молекула пероксида водорода, внедренная между макрогетероциклами. Следует отметить, что при координировании воды и пероксида водорода внешней частью тримера превышение энергии связи H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> над энергией связи H<sub>2</sub>O немного возросло по сравнению со связыванием с димерными комплексами Chld и составило ~0,79 ккал/моль (0,035 эВ) против ~0,1 ккал/моль (0,0043 эВ).

На следующем этапе расчетов было проведено дополнительное варьирование конфигурации комплексов, образованных из двух молекул хлорофиллида и молекул H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, с целью найти структуру комплекса с возможно большей энергией связи молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O). Молекулы

хлорофиллида, как и выше, были взяты в конформациях Chld1 и Chld2 (рис. 2). В табл. 5 показаны значения энергии связи найденных конфигураций комплексов. Далее на рис. 13–19 на примере молекулы воды или пероксида водорода показаны некоторые из рассмотренных конфигураций (малые молекулы выделены окружностями).

Из значений энергии связи, приведенных в табл. 11 видно, что максимальная энергия связи, с которой пероксид водорода связан с димером Chld, составляет 25,97 ккал/моль в комплексе с конфигурацией 9б (молекулы хлорофиллида, образующие димер, в этом комплексе находятся в конформации Chld2). Это значение примерно на 3,8 ккал/моль превосходит максимальную энергию связи воды, 22,14 ккал/моль, имеющую место в аналогичном по конфигурации комплексе 9а. Кроме этого, из табл. 11 видно, что в случае конформации хлорофиллида Chld2 в каждой из рассмотренных конфигураций комплекса с малыми молекулами пероксид водорода всегда имеет большую энергию связи, чем вода. В то время как для конформации хлорофиллида Chld1 это не всегда так.

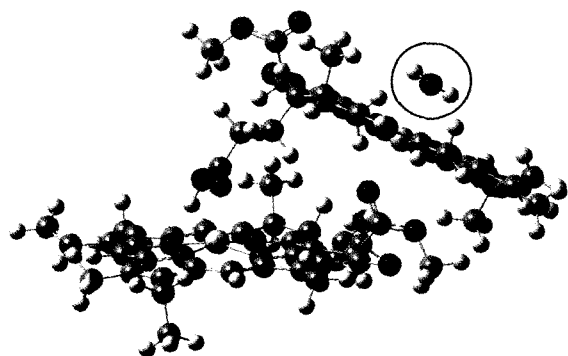


Рис. 13. Конфигурация 1а комплекса 2 Chld1...H<sub>2</sub>O

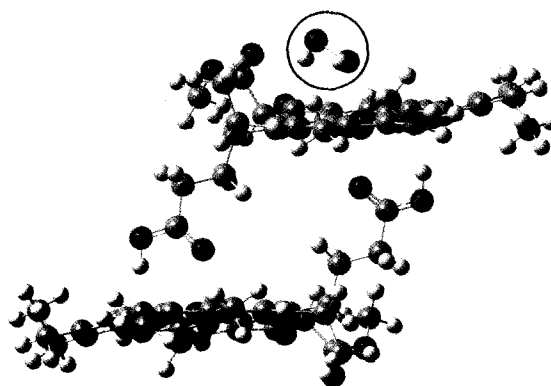


Рис. 17. Конфигурация 5б комплекса 2 Chld1...H<sub>2</sub>O

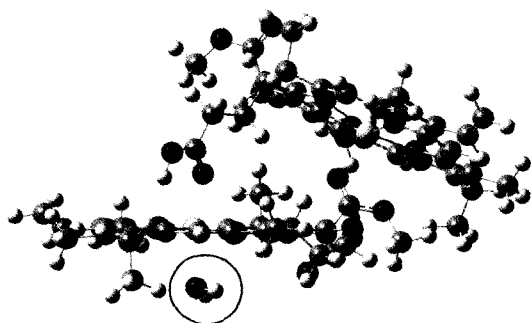


Рис. 14. Конфигурация 2а комплекса 2 Chld1...H<sub>2</sub>O

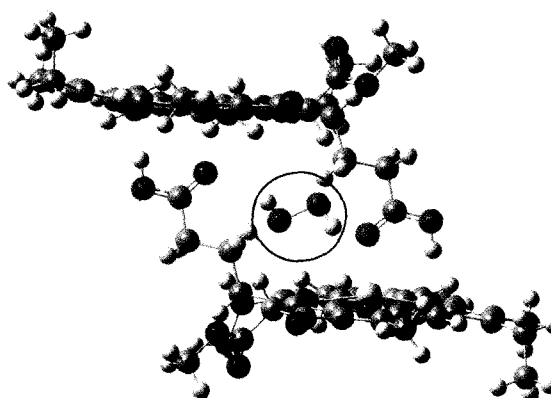


Рис. 18. Конфигурация 6а комплекса 2 Chld2...H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

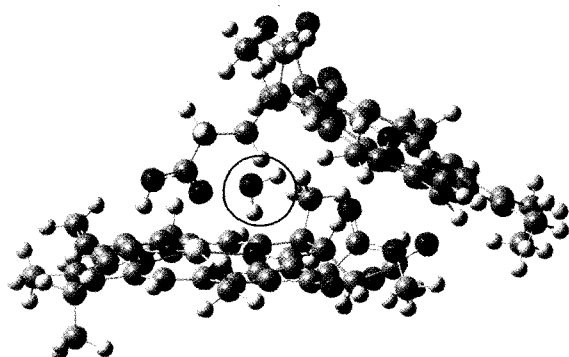


Рис. 15. Конфигурация 3а комплекса 2 Chld1...H<sub>2</sub>O

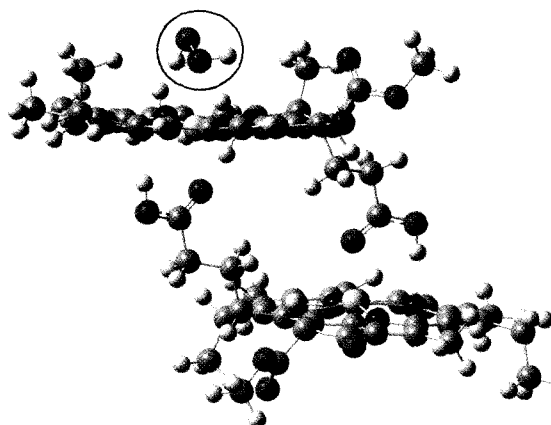


Рис. 19. Конфигурация 7а комплекса 2 Chld2...H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

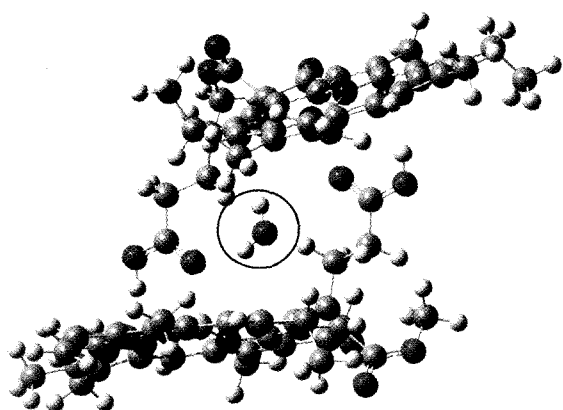


Рис. 16. Конфигурация 4а комплекса 2 Chld1...H<sub>2</sub>O

## 5. Фотокаталитическое разложение $\text{H}_2\text{O}_2$ в присутствии молекулярного и ассоциированного хлорофилла

Ранее мы показали, что хлорофилл проявляет фотокаталитическую и фотосенсибилизирующую активность в процессах образования и распада пероксида водорода (Лобанов и др., 2008). Нами рассмотрены кинетические особенности разложения пероксида водорода при облучении видимым светом водных суспензий  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Chl}$ . Облучение проводили светом галогенной лампы в комплекте с линзами, конденсором и светофильтром КС-13, отсекающим излучение с  $\lambda < 630$  нм, в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Мощность светового потока составляла  $80 \text{ мВт/см}^2$ . Распад  $\text{H}_2\text{O}_2$  можно было описать моноэкспоненциальной кинетической зависимостью. Фотокаталитическая активность растворенного и адсорбированного Chl увеличивалась с ростом его содержания (концентрации), в том числе и в интервалах существования ассоциатов Chl. Так, в двухфазных растворах  $\text{CCl}_4/\text{вода}$  с концентрацией Chl 30 мкМ, когда 60 % молекул ассоциировано в димеры, можно наблюдать максимальную скорость распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 20). В адсорбционных системах, для которых даже при содержании меньше монослоя Chl адсорбируется в виде «островков», также увеличивается фотоката-

литическая активность с увеличением содержания пигмента. Концентрационные зависимости фотокаталитической активности пигментов имеют экстремальный характер, и, по-видимому, сложные мономолекулярные ассоциаты Chl, а также полностью сформированные монослои малоактивны фотохимически, тогда как активность небольших их ассоциатов (димеров и мультимеров) выше по сравнению с изолированными молекулами (рис. 21).

Наблюдаемый эффект обусловлен тремя причинами. Во-первых, как было показано выше, в ассоциатах Chl облегчается координация молекул пероксида водорода. Во-вторых, известно, что при димеризации Chl наблюдается отрицательный сдвиг редокс-потенциала в возбужденном состоянии (Kuroiwa et al., 2009), и следовательно, повышается изменение теплоты реакции переноса электрона с Chl на  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В-третьих, в составе ассоциата образующийся в ходе отрыва электрона катион-радикал хлорофилла, по всей видимости, стабилизирован взаимодействием с соседними молекулами пигмента.

## 6. Фотосенсиблизированное и фотокаталитическое образование $\text{H}_2\text{O}_2$

При аналогичных условиях облучения было рассмотрено образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворах и суспензиях. Ранее было показано, что генерация  $\text{H}_2\text{O}_2$

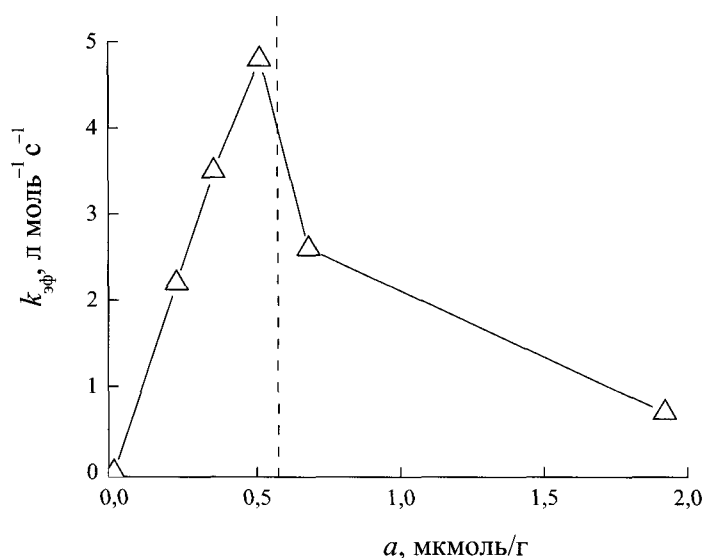


Рис. 20. Фотокаталитическое разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  в зависимости от величины адсорбции хлорофилла на силикагеле в водной суспензии ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1$  моль/л);  $k_{\text{эф}}$  — эффективная константа скорости

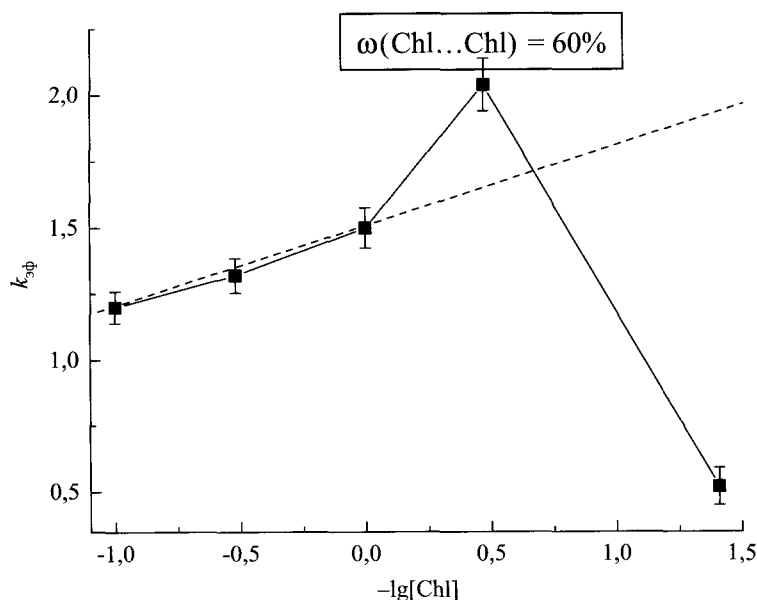


Рис. 21. Константа скорости фотокаталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10^5 \text{ с}^{-1}$ ) в двухфазной системе вода/ $\text{CCl}_4$  в зависимости от концентрации хлорофилла ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,08$  моль/л)

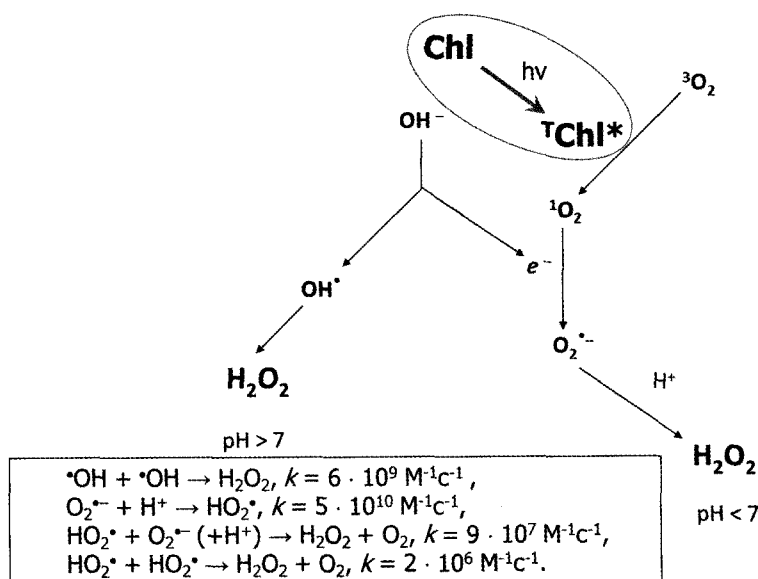


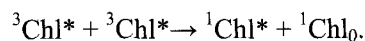
Рис. 22. Схема фотосенсибилизированного образования зависимости от pH при участии молекулярного Chl

при участии молекулярного Chl осуществляется через промежуточное образование синглетного кислорода, вторичные реакции которого приводят к синтезу  $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 22) (Лобанов и др., 2008). Синглетный кислород образуется по механизму переноса энергии с триплетного возбужденного состояния хлорофилла (Егоров и др., 1988; Егоров и др., 1990), рис. 22.

Нами определены параметры генерации синглетного кислорода по специфичной реакции окисления антрацена до эндопероксида ( $\text{АнО}_2$ ), а также

вычислены параметры образования  $\text{H}_2\text{O}_2$ , такие как квантовый выход ( $\Phi$ ) и эффективная константа скорости (табл. 6).

В случаях, когда в реакционной системе Chl находился в ассоциированном состоянии, происходит триплет-триплетная аннигиляция, и  $^1\text{O}_2$  практически не образуется:



Тем не менее, образующееся при этом синглетное возбужденное состояние хлорофилла спо-

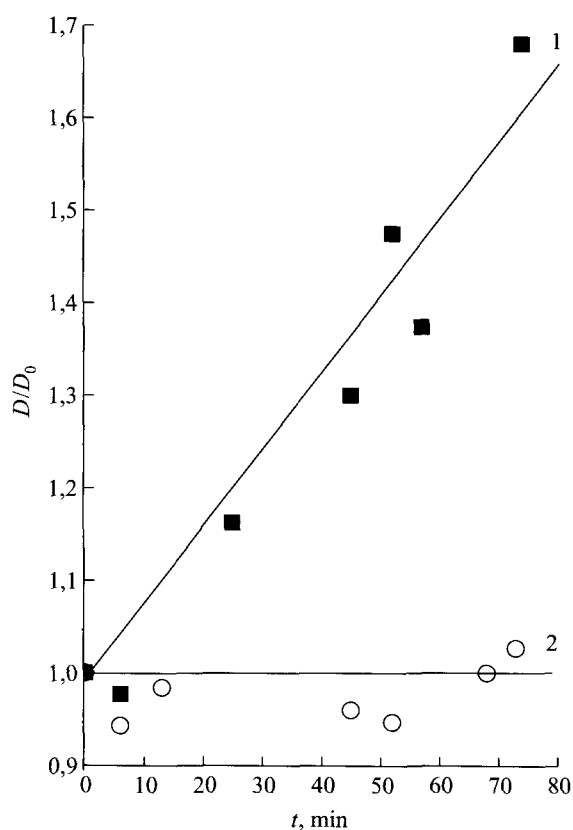


Таблица 6

Квантовые выходы и константы скорости образования  $\text{AnO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , фотосенсибилизированного Chl

* Растворитель (подложка)	$\Phi(^1\text{O}_2)$	$\Phi(\text{AnO}_2)$	$k_{\text{эф}}(\text{AnO}_2)$ , л/моль с	$\Phi(\text{H}_2\text{O}_2)$	$k_{\text{эф}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ , л/моль с
$\text{CCl}_4$	0,57*	0,012	68	—	—
$\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$	~0,57**	0,012	66	0,00011	12
$\text{CHCl}_3$	~0,06**	0,0021	12	—	—
$\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}$	—	—	—	0,00017	—
ТЭА/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}$	—	—	—	0,00026	—
Морф/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}$	—	—	—	0,00031	—
Гис/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}$	—	—	—	0,00043	—
TX-100/ $\text{H}_2\text{O}$	~0,06**	0,0021	10	0,00002	4,1
TX-100/ $\text{D}_2\text{O}$	0,35*	0,0072	36	0,00007	8,1

\* (Егоров и др., 1990)

\*\* Приблизительные значения  $\Phi(^1\text{O}_2)$  оценены на основании известных данных о времени жизни  $^1\text{O}_2$  в различных растворителях или значений  $\Phi(^1\text{O}_2)$ , известных для родственных соединений в аналогичных условиях (Егоров и др., 1988; Егоров и др., 1990).Рис. 23. Накопление восстановленной формы НАДФ-Н при облучении растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$ /хлорофилл/НАДФ (1) и хлорофилл/НАДФ (2) в смеси этанол-вода 1 : 1

собно участвовать в процессах переноса электрона на молекулярный кислород (перенос энергии в этом случае запрещен по спину). Поэтому образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  для этих систем наблюдается, однако механизм этого процесса иной.

## 7. Запасание химического потенциала в фотоактивной системе хлорофилл— $\text{H}_2\text{O}_2$

Представляло интерес рассмотреть процессы переноса электрона с молекулы фотовозбужденного Chl на различные акцепторы, такие как нафтохинон, фосфат-анион, нитрат-анион и НАДФ (рис. 23). Восстановленные формы акцепторов были идентифицированы спектрально, методами ЭПР при 77 К и методами химического анализа. Образование катион-радикала хлорофилла было доказано методом ЭПР при 77 К и спектрально-флуоресцентным анализом. Катион-радикал хлорофилла стабилизируется в кислотных средах. На рис. 23 показана кинетическая зависимость накопления восстановленной формы НАДФ-Н. Таким образом, была напрямую продемонстрирована возможность запасания химического потенциала в тройных системах хлорофилл/акцептор электрона. В отсутствие  $\text{H}_2\text{O}_2$  перенос электрона зарегистрирован не был.

Совокупность полученных данных позволяет подтвердить предложенную ранее схему химических и фотохимических стадий энергозапасяющих реакций в системах пероксид водорода / пигмент в рамках проблемы возникновения жизни и фотосинтеза и ранней эволюции этих глобальных процессов (Лобанов и др., 2004). Разработанные объекты можно рассматривать в качестве прототипа искусственных фотосинтезирующих систем.

## Литература

- Аскарров К. А., Березин Б. Д., Быстрицкая Е. В. и др. (1987) Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Ред. Н. С. Ениколопан. М.: Наука. 384 с.
- Галимов Э. М. (1988) Проблемы геохимии углерода // Геохимия. № 2. С. 258–279.
- Егоров С. Ю., Быстрова М. И., Красновский А. А. и др. (1988) Фотогенерация синглетного молекулярного кислорода пигментами – предшественниками хлорофилла // Докл. АН СССР. Т. 299. № 5. С. 1266–1270.
- Егоров С. Ю., Красновский А. А.-мл., Выцегжанина И. В. и др. (1990) Фотосенсибилизированное образование и тушение синглетного молекулярного кислорода мономерными и агрегированными молекулами пигментов фотосинтезирующих бактерий // Докл. АН СССР. Т. 310. № 2. С. 471–475.
- Комиссаров Г. Г. (1973) О моделировании фотосинтеза // Проблемы возникновения и сущности жизни. М.: Наука. 272 с.
- Комиссаров Г. Г. (2003) Фотосинтез: физико-химический подход. М.: URSS. 224 с.
- Конев С. В., Вологовский И. Д. (1971) Введение в молекулярную фотобиологию. Минск: Наука и техника. 232 с.
- Лобанов А. В., Рубцова Н. А., Веденеева Ю. А., Комиссаров Г. Г. (2008) Фотокаталитическая активность хлорофилла в образовании пероксида водорода в воде // ДАН. Т. 421. № 6. С. 773–776.
- Лобанов А. В., Сафина Ю. А., Неврова О. В., Комиссаров Г. Г. (2008) Взаимопревращение  $O_2$  и  $H_2O_2$  при облучении насыщенных воздухом суспензий хлорофилл/силикагель/вода // Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Ред. Э. М. Галимов. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS. 552 с.
- Лобанов А. В., Холуйская С. Н., Комиссаров Г. Г. (2004) Фотокаталитический синтез формальдегида из  $CO_2$  и  $H_2O_2$  // Хим. физика. Т. 23. № 5. С. 44–47.
- Рубин А. Б. (2000) Биофизика. М.: Книжный дом «Университет». 467 с.
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A. (2003) Gaussian 03 (Revision A. 1). Pittsburgh, PA: Gaussian Inc.
- Kuroiwa Y., Kato Y., Watanabe T. (2009) Negative shift of chlorophyll a oxidation potential by aggregation in acetonitrile/ionic liquid mixed solvents // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. V. 202. № 2–3. P. 191–195.
- Zevenhuijzen D., Zandstra P. J. (1984) Absorption and magnetic circular dichroism of chlorophyll a and b dimers // Biophysical Chemistry. V. 19. № 2. P. 121–129.

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРОФИЛЛ И ЕГО СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ В ВИДЕ ТОНКИХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ИНЕРТНЫХ И МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ

---

В. А. Илатовский, Г. В. Синько, Г. А. Птицын, Г. Г. Комиссаров

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН.  
iva1947@yandex.ru

Основная задача предлагаемого исследования — определение минимального набора элементов фотоэлектрохимической системы, способной конвертировать энергию квантов видимой части солнечного излучения в энергию химических связей, то есть выполнять функции «первичного преобразователя». Проведено математическое моделирование пигментных систем с различным распределением электронной плотности в молекулах и показаны последствия намеренной или спонтанной модификации их структур. На примере 24 тетрапиррольных соединений проведен сравнительный анализ свойств дисперсных фотоэлектрохимических систем. Показано, что в процессе адсорбции пигментов на инертные и металлизированные подложки с размерностью микронного уровня образуются упорядоченные поликристаллические пленки, способные эффективно проводить фотокаталитическое восстановление ряда биологически активных соединений и функционально моделировать процессы первичного синтеза. Так, в реакции фотоэлектрохимического восстановления гептилвиологена, выделяющего в присутствии катализатора 2 атома водорода на 1 восстановленную молекулу, достигнут максимальный квантовый выход 37,3 %.

## Введение

В процессе функционального моделирования первичных стадий фотосинтеза (Комиссаров, 1980) одной из основных задач является определение минимального набора элементов системы, способной конвертировать энергию квантов видимой части солнечного излучения в энергию химических связей. При этом немаловажную роль играет и структурная организация подобной системы, поскольку, определив состав и строение возможного прототипа «первичного преобразователя», значительно проще найти пути его совершенствования и повышения эффективности работы. С нашей точки зрения подобный подход интересен не только для современной солнечной энергетики, но и для решения проблем возникновения и эволюции жизни на Земле. В любой спекулятивной схеме спонтанного синтеза биологически значимых, а тем более, биологически активных соединений, невозможно обойти процессы энергообмена, а единственным постоянно доступным источником энергии было и остается Солнце.

Постепенно упрощая сложную систему фотосинтетического аппарата растений, отбрасывая элементы, необходимые для жизнедеятельности целостного организма, все, что связано с синтезом, воспроизводством, обеспечением высокой эффективности, мы опускаемся до уровня собственно пигментной системы, где и происходит самый важный процесс — поглощение кванта света и возникновение возбужденного состояния (экситона) молекулы пигмента. В данном случае пигмент — хлорофилл. Как пойдет процесс дальше — зависит от того, сколько молекул участвует в этом первичном акте и как они организованы. Сложившаяся в результате эволюции структура достаточно сложна (рис. 1), но можно попытаться ее предельно упростить, выделив наиболее важный фактор, определяющий сохранение работоспособности системы как преобразователя энергии. Основной фермент, обеспечивающий усвоение углекислого газа, — *рибулозобифосфаткарбоксилаза-оксигеназа* (сокращенно РБФ — карбоксилаза-оксигеназа) также расположен в строме. Зеленый пигмент хлорофилл в виде комплекса с белками (пиг-

мент-белковые комплексы) сосредоточен главным образом в тилакоидах гран и частично в тилакоидах стромы. В мембранах тилакоидов гран локализован фермент, катализирующий синтез АТФ (АТФ-синтаза). Этот фермент связан с белком, расположенным в самой мембране (*Физиология растений*, 2010–2011).

## 1. Моделирование структуры и функций хлоропласта

Эксперименты показывают, что уже на самых ранних стадиях синтеза хлорофилла в растениях молекулы образуют плотно упакованные агрегаты, обеспечивающие надежное межмолекулярное взаимодействие (*Комиссаров, 2003; Столовицкий и др., 1974; Harriman, 1983*). Учет этого обстоятельства определил успешность дальнейших попыток создания простой модельной системы — пленка агрегированных в результате адсорбции на поверхности платины молекул хлорофилла дала значительный фотопотенциал при погружении в электролит и освещении видимым светом. Вторым электродом при этом может быть любой достаточно инертный металл (платина, золото, серебро). Это означает, что в ансамбле молекул идет не только процесс поглощения света с образованием экситонов, но и перенос этих экситонов в объеме пленки, сопровождающийся образованием свободных носителей тока. Наличие фотопотенциала запускает восстановительные процессы на контакте пленки с электролитом и перенос электрона с запасанием химической энергии. Однако и эта система еще достаточно сложна для первичного источника энергии. Результаты исследования фотоэлектрохимической активности пленок тетрапиррольных соединений, к которым относится и хлорофилл, показывают, что выбранный (или, точнее, созданный природой в процессе эволюции) пигмент далеко не самый лучший по энергетическим параметрам (*Столовицкий и др., 1974; Harriman, 1983; The porphyrins, 1978*). К тому же хлорофилл легко разрушается при высокой освещенности, недостаточно химически устойчив и очень сложно синтезируется. Вероятно, прототип был значительно проще и эффективней хотя бы в отношении синтеза. Поскольку взаимодействие пигмента с квантами света в конечном счете оп-



Рис. 1. Структура хлоропластов растительной клетки (*Shannon Hughes Organelles Project*).

ределяется распределением электронной плотности в молекулах и их энергетическими состояниями, наиболее наглядно потенциальные возможности пигментов демонстрируют квантовохимические модели, показывающие последствия модификации структуры основных элементов молекул.

В процессе математического моделирования подобных модификаций рассчитан спектр одночастичных состояний и пространственное распределение электрона в самом верхнем заполненном состоянии (HOMO) и самом нижнем свободном состоянии (LUMO) для основного состояния следующих молекул: хлорофилла *a* (рис. 2), хлорофиллида *a*, в котором отсутствует фитильный заместитель (рис. 3), Mg-тетрабензопорфирина (рис. 4) и Mg-фталоцианина (рис. 5). Расчеты проводились с обменно-корреляционным функционалом PBE1PBE (*Ernzerhof et al., 1997; Ernzerhof et al., 1999*).

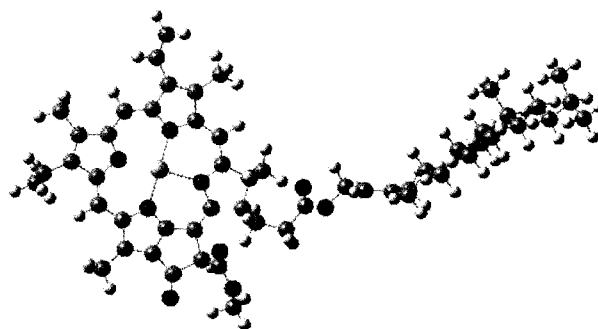


Рис. 2. Молекула хлорофилла *a*. Вид с оси, проходящей через центр атома магния перпендикулярно плоскости макрокольца

Значения ряда верхних одноэлектронных энергий в основном состоянии вышеперечисленных молекул, а также молекулы хлорофилла *b* показаны на рис. 6. Энергия последнего заполненного одноэлектронного состояния отмечена более длинной черточкой.

Пространственное распределение электрона в состояниях НОМО и LUMO иллюстрируется рис. 7–10. На этих рисунках изображены поверхности уровня функций  $|\Psi(\vec{r})|^2$ , то есть поверхности, удовлетворяющие условию  $|\Psi(\vec{r})|^2 = \text{const}$ . Здесь  $\Psi(\vec{r})$  — одночастичные волновые функции электрона в состояниях НОМО и LUMO соответствующих молекул, значения  $\text{const}$  одинаковы для всех молекул.

Анализ рис. 6–10 показывает, что у молекулы хлорофилла *a*, у молекулы хлорофиллида *a*, у молекулы Mg-тетрабензопорфирина и у молекулы Mg-фталоцианина картины спектра в его верхней части очень похожи. У этих молекул также очень похожи пространственные распределения наиболее слабо связанного электрона в состояниях НОМО и LUMO. Это позволяет предположить, что и фотопреобразующие свойства у этих молекул будут близки. Эксперимент подтверждает это предположение (Ханова, Тарасевич, 1977; Рудаков и др., 1985; Теренин, 1967; Илатовский и др., 1993). Повидимому, фитольный заместитель у молекулы хлорофилла не участвует в преобразовании солнечной энергии, а выполняет какие-то иные функции в клетке. Это обстоятельство дает основания искать эффективные преобразователи солнечной энергии среди органических полупроводников, состоящих из относительно простых молекул металлопорфиринов.

Многочисленные исследования фотоэлектрохимических свойств тетрапиррольных соединений позволили получить ряды активности этих пигментов в зависимости от структуры макрокольца, природы центрального атома, вида заместителей на периферии молекул, группы симметрии и других параметров (Ханова, Тарасевич, 1977; Рудаков и др., 1985; Теренин, 1967; Илатовский и др., 1993б). Результаты подтверждают высказанное предположение — функции хлорофилла могли бы выполнять тысячи других пигментов, причем более эффективно.

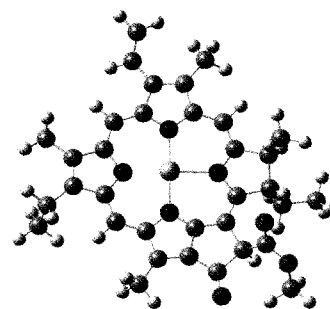


Рис. 3. Молекула хлорофиллида *a*, в котором отсутствует фитольный заместитель. Вид с оси, проходящей через центр атома магния перпендикулярно плоскости макрокольца

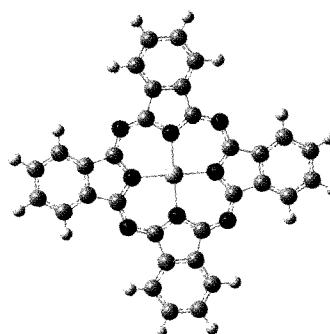


Рис. 4. Молекула Mg-тетрабензопорфирина. Вид с оси, проходящей через центр атома магния перпендикулярно плоскости макрокольца

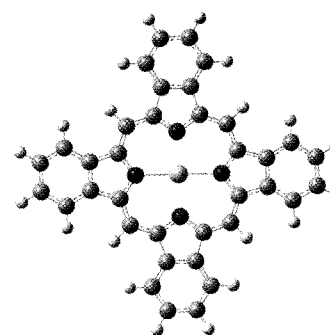


Рис. 5. Молекула Mg-фталоцианина. Вид с оси, проходящей через центр атома магния перпендикулярно плоскости макрокольца

Следующий шаг к упрощению системы — минимизация сложных технологических операций при получении фотоактивных агломератов пигментов на поверхности подложек. Исследования электродных пигментированных систем позволили установить, что наилучшая форма организации пигментных слоев — тонкие пленки толщиной не более 50 нм, имеющие кластерную структуру,

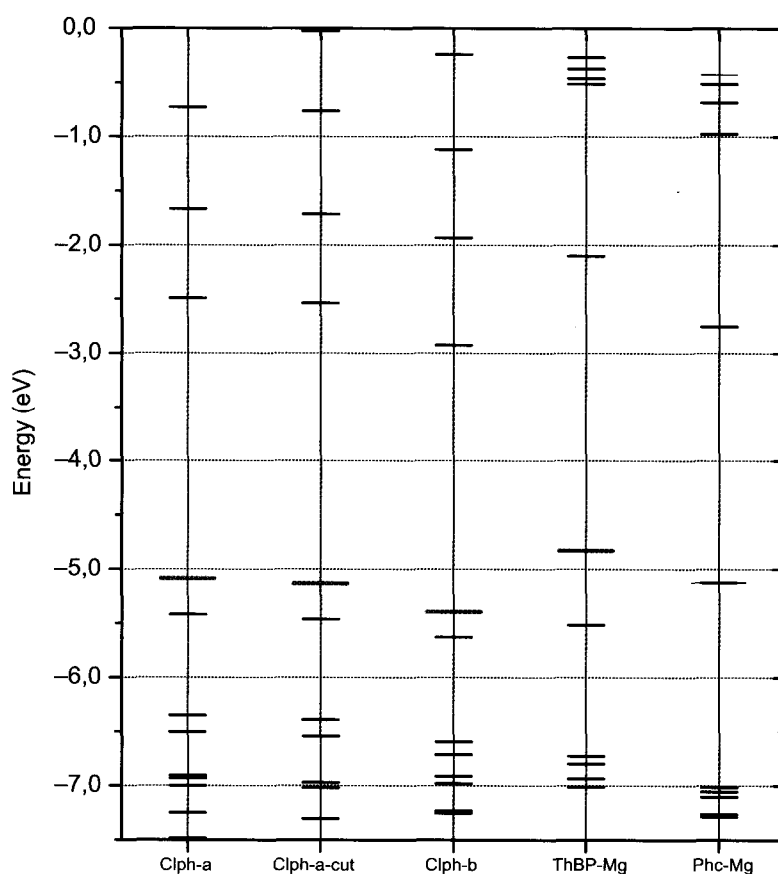


Рис. 6. Спектр одноэлектронных энергий в основном состоянии молекул хлорофилла *a*, хлорофилла *b* и хлорофиллоподобных металлопорфиринов (спин основного состояния  $S$  равен 0)

в которой каждый кластер имеет монокристаллическое строение (молекулярный кристалл) и линейные размеры порядка 10 нм (Scholz *et al.*, 2007; Илатовский и др., 1993а). Подобные системы можно получить на поверхности платинового электрода методами взрывной вакуумной сублимации или газодинамическим осаждением из насыщенных растворов пигментов. При столь малых размерах фотоактивных кластеров можно попытаться получить аналогичную структуру на подложках адекватного размера. Это уже не электродная, а дисперсная система, которая вполне могла бы возникнуть спонтанно при наличии некоторого количества порфириноподобных соединений или только исходных компонентов для их синтеза (пирролы, соли металлов и т. д.). Адсорбция на поверхности песчинок или любых объектов микронного уровня может создать пигментную пленку. А будет ли она работать?

Дисперсные системы априори имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими электродными преобразователями солнечной энергии. Прежде всего — это возможность получить в де-

сятки и даже сотни раз большую границу раздела пигмент-электролит, что обеспечивает более эффективный перенос электронов. Технологически гораздо проще изготовить пигментированные порошки, чем качественные электроды. Кроме того, возможно постепенное обновление фотоактивной суспензии в случае фотовыцветания или другого вида деградации преобразующих элементов. Однако есть и ряд трудностей: необходимость перемешивания и удержания рабочей смеси во взвешенном состоянии; сложность отделения продуктов реакции; возникают проблемы и с освещением при высокой концентрации взвешенных частиц. Однако при промышленном применении преобразователей, рассчитанных на большие установочные мощности, дисперсные системы, имеющие высокий квантовый выход фотоэлектрохимических реакций, приводящих к накоплению энергии в макроэнергетических связях, — пожалуй, единственный путь преобразования солнечной энергии. Возможно, что и в природном решении той же проблемы был выбран именно этот путь. Тем более, что торопиться некуда и проблема высокой эффективности не самая главная.

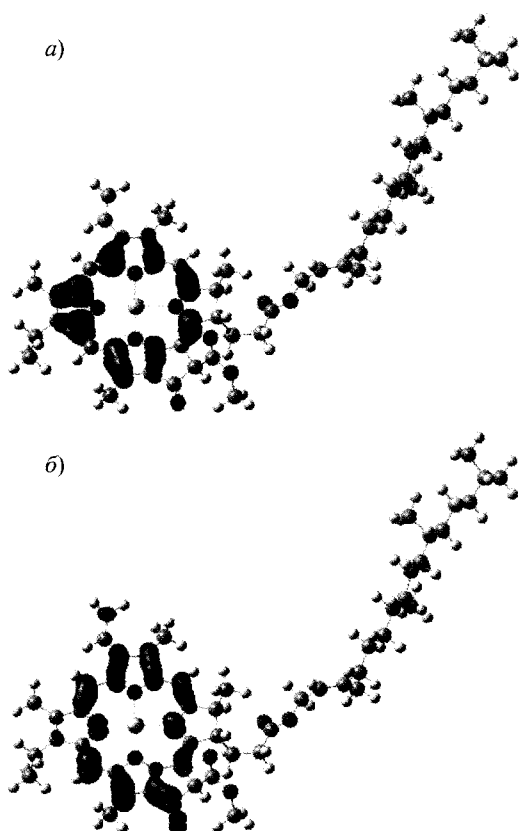


Рис. 7. Пространственное распределение электрона в одночастичных состояниях для основного состояния молекулы хлорофилла *a*: (а) — HOMO; (б) — LUMO

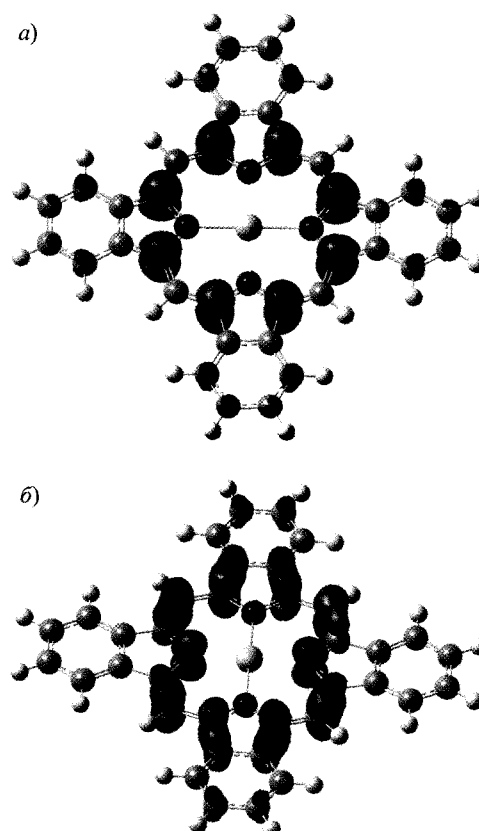


Рис. 9. Пространственное распределение электрона в одночастичных состояниях для основного состояния молекулы Mg-тетрабензопорфирина: (а) — HOMO; (б) — LUMO

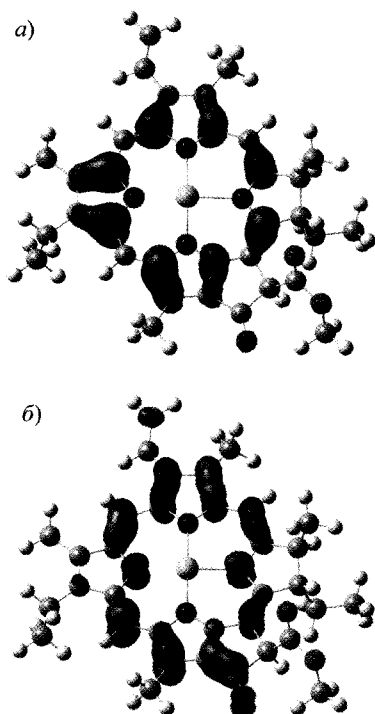


Рис. 8. Пространственное распределение электрона в одночастичных состояниях для основного состояния хлорофиллида *a*: (а) — HOMO; (б) — LUMO

Для того чтобы получить значимый результат в сравнении классических и дисперсных систем, в постановке эксперимента были применены стандартизованные по размерам и близкие по удельному весу дисперсные носители в виде полых стеклянных сфер диаметром 100 микрон и порошки окиси цинка со средним размером частиц от 80 до 120 ангстрем. На поверхность стеклянных сфер в некоторых экспериментах наносили монослой платины, которая в случае осаждения пигментов из раствора частично контактировала через поры в пленке красителя с электролитом. Для пигментации подложек применяли 24 тетрапиррольных соединения (хлорофилл *a*, хлорофиллид *a*, металлокомплексы фталоцианина и тетрафенилпорфирина). Пигменты наносили испарением из растворов путем барботирования смеси порошков носителей с насыщенными растворами пигментов. Воспроизводимость результатов на таких образцах недостаточно высока (разброс параметров до 50 %), но при больших экспери-

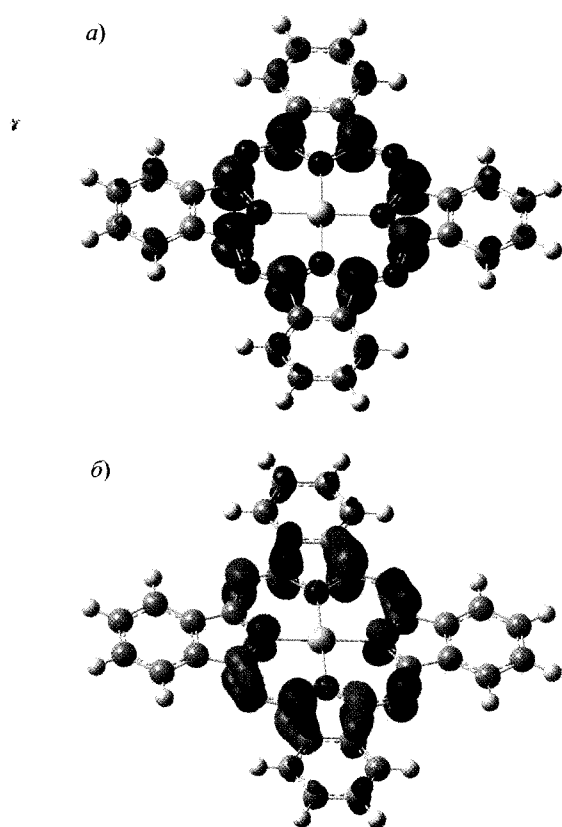


Рис. 10. Пространственное распределение электрона в одночастичных состояниях для основного состояния молекулы Mg-фталоцианина: (а) — НОМО; (б) — ЛУМО

ментальных выборках точность оценки результатов статистической обработки вполне допустимая для поисковых работ (среднеквадратичное отклонение в пределах 10 %).

Изменение состояния системы фиксировали по данным о рН электролита и изменениям спектров поглощения исходных компонентов электролита и продуктов реакций. В измерительную кювету спектрометра (Shimadzu UV-250) электролит подавали путем прокачки через систему фильтров, отделяющих суспензию, с помощью перистальтического насоса. По изменению оптической плотности вычисляли количество полученных продуктов. Квантовый выход определяли при освещении монохроматическим светом (световая мощность  $10 \text{ мВт/см}^2$  ( $3,2 \cdot 10^{16}$  квант/сек) в плоскости кюветы, длина волны 628 нм) по количеству поглощенных квантов света и выходу продукта реакции. Результаты измерений для каждого вида носителя приведены в табл. 1–3.

Как видно из приведенных данных, наблюдаются существенные различия в поведении пиг-

ментных систем в зависимости от вида носителя. Определенно можно сделать вывод, что из исследованных наиболее эффективна система, содержащая металлический подслоя между инертным носителем и красителем. В рамках программы не было возможности исследовать подробно структуры слоев, но поскольку известно, что осаждение пигментов из растворов приводит к образованию покрытий с высокой пористостью, можно предположить образование, в нашем случае, структуры типа «леопардовой шкуры», где в микромасштабе чередуются участки чистого металла и органического полупроводника. Наличие значительной доли пигмента, организованного в виде молекулярного кристалла, подтверждает вид дифракционной картины при облучении электронами с энергией 100 кЭв (рис. 11).

Важно, что полученный максимальный квантовый выход превышает аналогичные значения параметра, полученные на тех же пигментах в классических электродных фотоэлектрохимических системах. Характерно, что последовательность расположения пигментов по фотоактивности также полностью сохранилась при переходе к дисперсным системам. Это означает, что с высокой степенью вероятности при моделировании поведения подобных систем можно полностью использовать ранее полученные данные квантово-химических расчетов и математические модели. В частности, возможность получения наноразмерных монокристаллических пигментных кластеров с высокой фотоактивностью и структурной устойчивостью вполне может быть реализована в дисперсных системах, но для этого потребуются разработка совершенно новой методики нанесения пигментов на дисперсные носители.

Что касается результатов для систем с полупроводниковым носителем типа окислов металлов, пока, ввиду ограниченности экспериментального материала, можно только отметить, что и в этом случае квантовый выход достаточно высок, а получение готового носителя предельно просто — для исследований был использован обычный промышленный реактив без какой-либо дополнительной обработки. Следует отметить, что в природе подобные носители в виде диспергированных окислов тем более не являются дефицитным материалом.



Таблица 1

Изменение фотоактивности суспензии пигментов, нанесенных на полые стеклянные сферы диаметром 100 микрон, при восстановлении биологически активных веществ

№	Центральная группа	$\eta$ ФМН	$\eta$ MV <sup>2+</sup>	$\eta$ GV <sup>2+</sup>	$\eta$ Цитохром	$\eta$ НАД	$\eta$ АДФ
<b>Хлорофилл <i>a</i></b>							
1	Mg	1,5	1,7	1,8	1,6	1,5	1,6
<b>Хлорофиллид <i>a</i></b>							
2	Mg	1,5	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8
<b>Фталоцианины</b>							
3	Co	0,2	0,3	0,8	0,7	0,3	0,2
4	Fe	0,4	0,6	1,5	0,7	0,5	0,6
5	Cu	0,8	1,4	1,7	1,4	0,9	1,3
6	Mg	1,7	2,0	2,1	1,9	1,4	1,9
7	H <sub>2</sub>	3,8	4,2	7,3	3,5	3,4	4,0
8	VO	7,4	8,9	14,5	12,2	7,0	8,4
9	AlCl	8,2	9,7	15,8	13,0	9,0	9,9
10	Zn	10,6	13,3	17,1	14,8	12,2	13,0
11	InCl	12,1	15,1	20,5	16,3	14,2	14,2
12	GaCl	12,3	17,7	21,2	17,5	16,4	16,3
13	[4-Cl] <sub>4</sub> -InCl*	17,4	21,6	29,4	22,9	21,1	20,7
14	[4-Cl] <sub>4</sub> -GaCl*	21,3	28,1	33,6	25,6	22,9	22,1
<b>Тетрафенилпорфирины</b>							
15	Co	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1
16	Fe	0,3	0,4	0,8	0,5	0,2	0,2
17	Cu	1,1	1,9	2,2	1,6	0,8	0,8
18	Mg	2,2	3,9	4,3	3,0	1,4	1,3
19	H <sub>2</sub>	5,2	5,7	6,1	3,9	3,2	3,1
20	VO	9,3	11,0	12,8	10,4	8,9	7,7
21	AlCl	16,4	18,2	19,3	14,8	13,7	13,6
22	Zn	20,2	21,6	22,4	15,9	15,5	15,4
23	InCl	24,7	26,5	27,3	17,6	17,3	17,0
24	GaCl	26,5	29,4	31,2	18,5	18,0	17,4

Электролит 0,1М KCl + 10<sup>-3</sup>М Ак, где акцепторы электронов Ак: ФМН — флавиномононуклеотид, MV<sup>2+</sup> — метилвиологен, GV<sup>2+</sup> — гептилвиологен, НАД — никотинамиддинуклеотид, АДФ — аденозиндифосфат.

$\eta$  — квантовый выход продукта восстановления.

\* Экстраординированные фталоцианины с тетразамещением Cl в 4 положении бензольных колец макроцикла.

Таблица 2

Изменение фотоактивности суспензии пигментов (нанесенных на полые стеклянные сферы диаметром 100 микрон с монослоем платины на поверхности) при восстановлении биологически активных веществ

№	Центральная группа	$\eta$ ФМН	$\eta$ MV <sup>2+</sup>	$\eta$ GV <sup>2+</sup>	$\eta$ Цитохром	$\eta$ НАД	$\eta$ АДФ
<b>Хлорофилл <i>a</i></b>							
1	Mg	2,4	2,9	3,0	2,3	2,1	2,0
<b>Хлорофиллид <i>a</i></b>							
2	Mg	2,5	2,9	3,2	2,5	2,3	2,9
<b>Фталоцианины</b>							
3	Co	0,4	0,4	1,5	1,3	0,9	0,8
4	Fe	0,9	1,5	2,6	1,8	1,5	1,4
5	Cu	2,5	2,4	3,5	2,5	2,0	2,0
6	Mg	3,1	3,4	3,7	2,7	2,9	2,8
7	H <sub>2</sub>	5,5	5,6	8,7	5,7	4,5	5,0
8	VO	9,3	10,6	17,7	15,5	9,2	11,0
9	AlCl	10,4	11,9	18,7	16,3	11,5	12,1
10	Zn	13,3	17,2	20,3	17,1	16,0	15,9
11	InCl	16,7	19,1	24,5	20,0	18,1	18,0
12	GaCl	16,5	20,6	25,4	21,2	20,0	20,2
13	[4-Cl] <sub>4</sub> -InCl*	22,1	26,5	33,1	27,3	25,5	25,0
14	[4-Cl] <sub>4</sub> -GaCl*	26,2	33,1	37,3	31,5	29,2	28,1
<b>Тетрафенилпорфирины</b>							
15	Co	0,6	0,4	0,6	0,6	0,3	0,3
16	Fe	0,9	1,5	1,9	1,5	0,5	0,5
17	Cu	2,3	3,0	3,7	2,8	1,7	1,6
18	Mg	3,7	5,6	5,9	3,7	2,5	2,4
19	H <sub>2</sub>	67,7	6,7	8,1	5,4	4,6	4,7
20	VO	11,4	13,6	15,2	12,5	10,3	9,9
21	AlCl	19,0	20,9	21,8	16,4	16,1	15,9
22	Zn	24,1	24,6	26,7	19,4	19,1	19,1
23	InCl	29,1	30,1	32,3	21,5	21,13	21,
24	GaCl	30,5	31,7	33,8	21,6	21,3	21,2

Электролит 0,1M KCl + 10<sup>-3</sup>M Ak, где акцепторы электронов Ak: ФМН — флавинмоноклеотид, MV<sup>2+</sup> — метил-виологен, GV<sup>2+</sup> — гептилвиологен, НАД — никотинамиддинуклеотид, АДФ — аденозиндифосфат.

$\eta$  — квантовый выход продукта восстановления.

\* Экстраординированные фталоцианины с тетразамещением Cl в 4 положении бензольных колец макроцикла.

Таблица 3

Изменение фотоактивности суспензии пигментов, нанесенных на порошок окиси цинка (частицы диаметром 80–120 микрон), при восстановлении биологически активных веществ

№	Центральная группа	$\eta$ ФМН	$\eta$ MV <sup>2+</sup>	$\eta$ GV <sup>2+</sup>	$\eta$ Цитохром	$\eta$ НАД	$\eta$ АДФ
<b>Хлорофилл а</b>							
1	Mg	1,6	1,8	1,9	1,5	1,5	1,7
<b>Хлорофиллид а</b>							
2	Mg	1,9	2,3	2,1	1,8	1,7	1,9
<b>Фталоцианины</b>							
3	Co	0,3	0,3	0,9	0,9	0,5	0,3
4	Fe	0,6	0,9	1,9	0,8	0,7	0,8
5	Cu	1,9	1,8	2,2	1,8	1,4	1,9
6	Mg	2,6	2,8	2,6	2,2	2,1	2,1
7	H <sub>2</sub>	4,5	4,9	7,9	4,0	3,9	4,5
8	VO	8,4	9,8	15,8	13,7	8,4	10,4
9	AlCl	9,3	10,7	17,1	15,0	10,1	11,0
10	Zn	11,9	15,0	18,7	15,9	14,2	14,1
11	InCl	14,5	17,1	22,2	18,0	16,3	16,2
12	GaCl	14,3	19,3	23,2	19,6	18,2	18,5
13	[4-Cl] <sub>4</sub> -InCl*	20,1	24,3	32,0	25,8	23,9	22,8
14	[4-Cl] <sub>4</sub> -GaCl*	24,0	31,2	36,0	28,4	26,0	25,7
<b>Тетрафенилпорфирины</b>							
15	Co	0,2	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2
16	Fe	0,5	0,7	1,3	0,7	0,3	0,3
17	Cu	1,5	2,4	2,8	1,9	1,1	1,1
18	Mg	2,9	4,7	5,3	3,0	1,9	1,8
19	H <sub>2</sub>	5,8	6,5	7,0	4,4	3,8	3,7
20	VO	10,3	12,7	14,0	11,3	9,4	8,6
21	AlCl	17,5	19,6	20,7	15,6	14,5	14,3
22	Zn	22,0	22,8	23,9	17,2	17,2	17,0
23	InCl	27,0	28,6	30,5	19,9	19,3	19,3
24	GaCl	26,5	29,4	31,2	18,5	18,0	17,4

Электролит 0,1М KCl + 10<sup>-3</sup>М Ак, где акцепторы электронов Ак: ФМН — флавинмоноклеотид, MV<sup>2+</sup> — метил-виологен, GV<sup>2+</sup> — гептилвиологен, НАД — никотинамиддинуклеотид, АДФ — аденозиндифосфат.

$\eta$  — квантовый выход продукта восстановления.

\* Экстраординированные фталоцианины с тетразамещением Cl в 4 положении бензольных колец макроцикла.

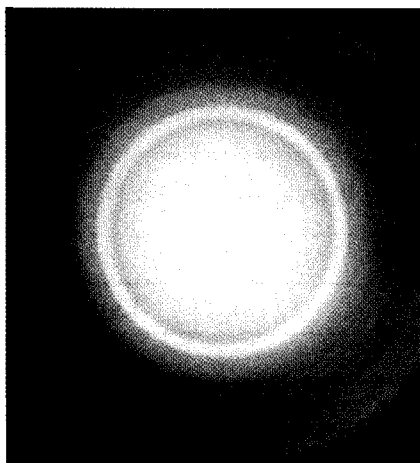


Рис. 11. Дифракция электронов на адсорбированной пленке Mg-тетрафенилпорфирина. Носитель — полая стеклянная сфера диаметром 100 микрон. Облучение электронами с энергией 100 кЭв на электронном микроскопе JEM-100B. Четко видны рефлексные концентрические полосы, свидетельствующие о поликристаллической структуре поверхностной пленки. Стеклянный носитель имеет чисто аморфную структуру

## Заключение

Таким образом, в результате исследования фотоэлектрохимической активности дисперсных систем на основе органических полупроводников из класса тетрапиррольных соединений установлено:

- Порядок следования пигментов в рядах фотоактивности для дисперсных систем полностью соответствует данным, полученным для электродных пигментных систем.
- Квантовый выход реакций восстановления энергоемких соединений в дисперсных системах превышает аналогичные показатели для классических пигментных фотоэлектрохимических преобразователей.
- Для систем на основе органических полупроводников, эффективно работающих только при малых толщинах пигментного слоя (менее 50 нм), наиболее приемлемый способ организации фотоэлектрохимической системы — микроэлектродный, в виде суспензии со средним размером частиц не более 100 микрон.
- В качестве носителей для пигментных пленок пригодны различные по природе образования микронного масштаба (диэлектрики, металлизированные диэлектрики, широкозонные полупроводники).

- На данном этапе исследований наилучшие результаты получены на носителях в виде металлизированных (платиной) полых стеклянных сфер диаметром 100 микрон, покрытых  $[4\text{-Cl}]_4\text{-GaCl-Pc}$  (экстраординированный хлором фталоцианин галлия с тетразамещением хлором в 4 положении бензольных колец макроцикла).
- В реакции фотоэлектрохимического восстановления гептилвиологена, выделяющего в присутствии катализатора 2 атома водорода на 1 восстановленную молекулу, достигнут максимальный квантовый выход 37,3 %.
- Вероятность спонтанного образования подобной фотоэлектрохимической системы преобразования солнечной энергии достаточно высока, причем спектр окислительно-восстановительных реакций на поверхности пигментированных суспензий практически не ограничен, поскольку пленки тетрапиррольных соединений способны развивать фотопотенциал до 0,8 В.

## Литература

- Илатовский В. А., Дмитриев И. Б., Кокорин А. И., Птицын Г. А., Комиссаров Г. Г. (2009) Влияние природы координированного металла на фотоэлектрохимическую активность тонких пленок тетрапиррольных соединений // Хим. физ. Т. 28. № 1. С. 89–96.
- Илатовский В. А., Дмитриев И. Б., Рудаков В. М. и др. (2000) Влияние заместителей в макрокольце тетрапиррольных соединений на параметры пигментированных электродов // Хим. Физ. Т. 19. № 1. С. 90–94.
- Илатовский В. А., Птицын Г. А., Комиссаров Г. Г. (2008) Влияние молекулярной структуры пленок тетрапиррольных соединений на их фотоэлектрохимические характеристики при различных видах сенсibilизации // Хим. физ. Т. 27. № 12. С. 66–70.
- Илатовский В. А., Рудаков В. М., Комиссаров Г. Г. (1993а) Структурная сенсibilизация пленок синтетических аналогов хлорофилла из класса тетрапиррольных соединений // Биофизика. Т. 38. № 3. С. 555.
- Илатовский В. А., Шапошников Г. П., Осипов Ю. М. (1993б) Зависимость фотоактивности пленок экстраординированных фталоцианинов от распределения электронной плотности в молекулах // Биофизика. Т. 38. № 3. С. 554.
- Комиссаров Г. Г. (2003) Фотосинтез: физико-химический подход. М.: URSS. 224 с.
- Комиссаров Г. Г. (1980) Химия и физика фотосинтеза. М.: Знание. 64 с.

- Онлайн-энциклопедия fizrast.ru. (2010–2011) «Физиология растений».
- Рудаков В. М., Илатовский В. А., Дмитриев И. Б. и др. (1985) Влияние модификации молекул порфиринов на фотовольтаическую активность тонких пигментных пленок // Док. АН СССР. Т. 284. № 6. С. 1427–1429.
- Столоницкий Ю. М., Шкурюпатов А. Я., Евстигнеев В. Б. и др. (1974) Фотохимические и фотоэлектронные свойства компонентов фотосинтетического аппарата // Биофизика. Т. 19. С. 820.
- Теренин А. Н. (1967) Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений // Л.: Наука. 616 с.
- Ханова Л. А., Тарасевич М. Р. (1977) Электрохимическое поведение адсорбированных пленок хлорофилла // Док. АН СССР. Т. 234. С. 211.
- Ernzerhof M., Perdew J. P., Burke K. (1997) // Int. J. Quantum Chem. V. 64. P. 285.
- Ernzerhof M., Scuseria G. E., Chem J. (1999) // Phys. V. 110. P. 5029.
- Harriman A. (1983) The role of porphyrins in natural and artificial photosynthesis // Energy resources through photochemistry and catalysis / Eds. M. Gratzel. N. Y.: Academic Press. P. 163–218.
- Scholz S., Corten C., Walzer K., Kuckling D., Leo K.. (2007) Photochemical reactions in organic semiconductor thin films // Organic Electronics. V. 8. Iss. 6. P. 709–717.
- Shannon Hughes Organelles Project ([www.google.com/images](http://www.google.com/images)).
- The porphyrins (1978) // Eds. D. Dolphin. N. Y.: Acad. Press.

---

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНИОНЫ И ИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОН-ТРАНСПОРТНЫХ ЦЕПЕЙ, СОПРЯЖЕННЫХ С СИНТЕЗОМ АТФ

---

*О. С. Неделина, О. Н. Бржевская, Е. Н. Дегтярев,  
А. С. Зубков, Л. А. Чернозатонский*

*Институт биохимической физики им. Н. Н. Сеченова РАН.  
olga.nedelina@gmail.com*

Для превращения и запасаения солнечной энергии в энергию химической связи как в абиогенезе, так и в биокатализе всегда необходима макросистема, функции которой состоят в улавливании фотонов, разделении зарядов, включая транспорт электрона, и в химической либо электрохимической генерации активированных интермедиатов непосредственно для синтеза макромолекул. В такой электрон-транспортной системе (ЭТЦ) поток электронов (электронный каскад) от фотодонора Д передается по системе переноса электронов В (электронная тропа) от одного акцептора (А) к другому:  $D \rightarrow V \rightarrow A$ . Перенос электрона между дистанционно разделенными Д и акцептором А, лежащий в основе функционирования многих химических и биологических систем, активируется разнообразными сопрягающими факторами и катализаторами, выполняющими тонкую подстройку донорно-акцепторного взаимодействия.

В настоящей работе в роли такого катализатора, промежуточного акцептора электрона, выявлены молекулярные анионы МОН с функциональными группами ОН. Степень взаимодействия ОН-группы с электроном определяется ее кислотностью в водной среде.

Формирование ЭТЦ на поздних стадиях абиогенеза становится реальным событием благодаря накоплению в водной среде потенциальных фотодоноров (флавины, порфирины) и гетерогенных катализаторов в виде электронпроводящих ОН-содержащих минеральных матриц (глины, алюмосиликаты, фосфаты, силикаты).

В соответствии с моделью возникновения жизни академика Э. М. Галимова, утверждающей, что «молекула аденозинтрифосфата (АТФ) находится в истоке химического эволюционного процесса, приводящего к возникновению живого» (Галимов, 2001), главным событием абиогенеза должно полагать формирование и запуск постоянно действующего энергогенератора, вырабатывающего АТФ.

В живой клетке таким устройством служит электронтранспортная цепь, присущая только живой клетке регулируемая ферментативная конструкция для донорно-акцепторного транспорта электронов, экономно выделяющего, запасающего и транспортирующего энергию биологического окисления, а главное, работающего в режиме «здесь и сейчас». Термодинамической движущей силой процесса переноса электронов в цепи электронного транспорта является разность окислительно-восстановительных потенциалов донорно-акцепторных пар  $\Delta G^{\circ'} = -n F \Delta E^{\circ'}$ .

Основной путь использования энергии, освобождающейся при переносе электрона от донора к акцептору — биосинтез катализаторов образования и распада химических связей, обеспечивающих весь объем метаболизма и являющихся сущностью ферментативных реакций. В живой клетке поток электронов, передающихся по системе переноса, служит главным источником такого катализатора как АТФ, соединения с высоким потенциалом переноса групп (Klotz, 1986). При окислении одного моля глюкозы до  $CO_2$  и  $H_2O$  выделяется 686 ккал/моль, и потенциально может образоваться тридцать восемь молекул АТФ (277 ккал/моль) (Tzagoloff, 1982).

В общем случае электронтранспортная цепь — система структурно и функционально связанных трансмембранных белков и переносчиков электронов, которая позволяет запасти энергию, выделяющуюся в ходе окисления НАД·Н и ФАД·Н<sub>2</sub> молекулярным кислородом (в случае аэробного

дыхания) или иными донорами электронов (в случае анаэробного) в форме трансмембранного протонного потенциала за счет последовательного переноса электрона по цепи, сопряженного с перекачкой протонов через мембрану, и преобразуемого АТФ-синтетазой в АТФ.

Изучение механизма реакций переноса электронов, лежащего в основе функционирования ферментативной электронтранспортной цепи (ЭТЦ), важно как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В контексте происхождения жизни выявление всех участников (интермедиатов) процесса позволяет проследить их свойства на соответствие условиям их возникновения в абиогенезе.

Прообразы ЭТЦ в абиогенезе, т. е. молекулярные структуры, использующие энергию окислительно-восстановительных процессов для синтеза биомолекул, возникают на поздних этапах химической добиологической эволюции в условиях значительного запаса абиогенных неорганических и органических соединений, в том числе гетерогенных катализаторов в виде минеральных матриц. Важно отметить, что синтезированные молекулы могут выполнять функции не только строительных блоков в биогенезе, но будучи «квантово-механическим остовом, в котором могут двигаться электроны» (Сент-Дьердьи, 1971), могут служить потенциальными донорами и акцепторами, а минеральная матрица (глины, алюмосиликаты, фосфаты, силикаты) электронпроводящим элементом, как это часто бывает в окислительно-восстановительном гетерогенном катализе.

Конкретные данные о прообразах абиогенных ЭТЦ получены в результате модельных экспериментов, в ходе которых удалось получить сложные органические молекулы при имитации различных типов донорно-акцепторного переноса на различных матрицах (Wächtershäuser et al., 1988; 1990; 1997; 1998; 2006; Ferris et al., 1996).

Транспорт электрона в ферментативной ЭТЦ происходит на относительно большие расстояния и независимо от поступательных движений молекул донора и акцептора, что отличает эти процессы от окислительно-восстановительных реакций в растворе.

В механизме переноса электрона между дистанционно разделенными донором (D) и акцептором (A), лежащем в основе функционирования мно-

гих химических и биологических гетерогенных систем, активация осуществляется разнообразными сопрягающими факторами и катализаторами (B), выполняющими тонкую подстройку донорно-акцепторного взаимодействия  $D \rightarrow B \rightarrow A$  (Gray, Winkler, 2005; Marcus, 2007).

Включение сопряженной каталитической системы электронпереноса медиаторов, способных захватить и передать дальше донорный электрон, активирует донорно-акцепторное взаимодействие (Closs, Miller, 1988). Для выяснения механизма переноса электрона по электронной тропе важно учесть все одноэлектронные состояния промежуточных электрон-аддуктов.

В роли таких электрон-аддуктов, иначе говоря, промежуточных переносчиков, выявлены атомы переменной валентности (Piera, Backvall, 2008), свободные радикалы разнообразной природы (Stubbe et al., 2003), формирующие электронтранспортные цепи (электронную тропу) и/или проводящий слой между донором и акцептором в сценариях гетерогенного и гомогенного катализа, включая биокатализ, а также молекулярные анионы (Gohlke et al., 2003).

Хотя наличие таких одноэлектронных интермедиатов показано для различных химических и биохимических систем, механизмы их образования в элементарном акте взаимодействия электрона с акцептором, включая ферментативный катализ подстройки соответствующего предшественника к захвату электрона и последующего встраивания его в электронтранспортную последовательность, не всегда очевидны.

Перенос (квантовый перескок) электрона между донором и акцептором обеспечивается последовательным перекрыванием молекулярных орбиталей донора с молекулярными звеньями ЭТЦ (переносчиками), а через них — с молекулярными орбиталями акцептора, и связан с конкретными путями движения электрона внутри отдельных молекул.

Чтобы мог произойти скачкообразный перенос электрона от донора к акцептору, необходимо предварительно так реорганизовать среду и реагенты, чтобы уровни электрона в доноре и акцепторе оказались одинаковыми. Величина орбитального взаимодействия тем больше, чем больше интеграл перекрывания и чем ближе друг к другу энергетические уровни взаимодействующих орбиталей фрагментов молекул (Рубин, 1978).

Электронная тропа в ферментативной ЭТЦ может быть представлена как активная поверхность, главная функция которой состоит в создании напряжения в реагентах и их благоприятной ориентации относительно друг друга, причем ферменты при воздействии на реагент могут использовать для этого энергию слабых взаимодействий, в том числе энергию нековалентного связывания активатора, например, металла в активном центре фермента, энергию ионных и водородных связей, а также гидрофобного взаимодействия между неполярными группами. Эти слабые взаимодействия легко регулируются изменением pH, ионной силы, физическими воздействиями. В биологических системах энергия водородной связи составляет от 3 до 7 ккал/моль, а энергия ионной связи обычно равна 5 ккал/моль, поэтому уже умеренное воздействие может активировать некоторые из этих связей.

В то же время в исследовании биомиметических моделей показано, что флуктуации молекулярного растворителя могут как стимулировать, так и тормозить перенос электрона посредством нековалентных взаимодействий (Rice, 1980).

Особенно явно выражено влияние водородных связей, всегда присутствующих в водных растворах и обусловленных склонностью молекул воды к образованию полярных связей с полярными функциональными группами разнообразных соединений X-H (Rustad et al., 2000). Наиболее распространенной является водородная связь с молекулами, содержащими гидрофильные полярные функциональные группы: гидроксильную — OH, amino — NH<sub>2</sub>, тиольную — SH, карбоксильную — COOH. Водородная связь образуется также и между различными частями одной и той же молекулы (внутримолекулярная водородная связь).

Водородная связь увеличивает длину связи X-H субстрата X, что приводит к смещению соответствующей полосы валентных колебаний в ИК спектре в сторону более низких частот. При образовании водородной связи полярность связи X-H возрастает, что приводит к повышению дипольного момента. Связанные протоны, участвующие в водородной связи, характеризуются более низкой электронной плотностью и, соответственно, большей кислотностью, т. е. склонностью к ионизации.

Известно, что кислотность связанных протонов, регулируемая различными факторами, в том

числе водородными связями, определяет скорость многих редокс-реакций (Sastre et al., 2000). Оценить влияние среды на ход химического процесса, в том числе переноса электрона, часто становится возможным лишь с учетом образования водородных связей.

Отметим высокое содержание X-H-групп в каталитических электронпроводящих системах, в том числе в абиогенных матрицах. Нам представляется, что именно им принадлежит основная роль в формировании оптимальных энергетических конформаций предшественников первичных электрон-аддуктов в реализации захвата и последующего переноса электрона.

Экспериментальные доказательства непосредственного участия OH-групп как промежуточного переносчика в транспорте электрона получены нами в исследовании биомиметической фотомодели переноса низкоэнергетического электрона, соответствующей условиям переноса электрона в активных центрах редокс-ферментов, когда донор и акцептор закреплены на значительном удалении друг от друга, и скорость переноса электрона определяется их фундаментальными свойствами, расстоянием между ними, наличием однокислотного интермедиата и влиянием среды.

В качестве промежуточного переносчика электрона нами в фотохимической модели переноса электрона в водной замороженной среде (77 K) между дистанционно удаленными донором D и акцептором A впервые выявлен ранее неучитываемый (спектроскопически немой) короткоживущий молекулярный анион  $[MO^{\delta-}-H^{\delta+}]$ , вступление которого в одноэлектронную цепь задается легко регулируемой (pH-зависимостью) кислотностью связанного электрофильного протона в OH-группах оксикислот, в том числе фосфата.

Триггерный захват электрона кислотным связанным протоном группы OH с образованием молекулярного аниона обнаруживается по появлению спектра ЭПР атома водорода в результате характерной фрагментации молекулярного аниона  $e^- + MOH \rightarrow [MO-H] \rightarrow MO^- + H^+$  в реакции диссоциативного захвата низкоэнергетического электрона (ДЗЭ) оксикислотами АОН в областях наибольшей кислотности, т. е. электрофильности, связанного протона. В наших экспериментах pH-зависимость выделяет область существования подготовленных к ионизации предшественников  $AO^{\delta-}-H^{\delta+}$  вблизи



$pK_a$  оксикислот с повышенным сродством к электрону и проявляется в наблюдаемом повышении интенсивности сигнала ЭПР атома Н. Для моноаниона фосфата  $H_2PO_4^-$  максимум ЭПР сигнала атома Н приходится на  $pH = 4,45$ .

Для этой области облегчено образование водородных связей с участием молекул воды (например,  $P-O(H)\cdots OH_2$ ,  $P-O(H)\cdots H-OH$ ) и характерно высокое содержание кислотных связанных протонов в группах ОН (*Smiechowski et al.*, 2009).

Наблюдаемое наличие изотопного эффекта в низкотемпературной области означает, что перенос электрона лимитируется участием водородсодержащих ОН групп в акте электронной перестройки донора и акцептора электронов. Фактически, речь идет об элементарном акте взаимодействия донорной и акцепторной групп, где роль акцептирующей моды состоит в обеспечении необратимого характера переноса электрона между ними (*Рубин*, 1997).

Совокупность выявляемых методом ЭПР парамагнитных продуктов и их динамика в  $pH$  зависимом переносе низкоэнергетического электрона иллюстрируют поэтапную трансформацию фотоинжектированного электрона в триаде донор  $\rightarrow$  электронный интермедиат  $\rightarrow$  акцептор и полностью соответствует основным каналам диссипации короткоживущих молекулярных анионов (фрагментации:  $e^- + MOH \rightarrow [MOH]^* \rightarrow MO^- + H^+$ ; автоотщепления:  $[MOH]^* + A \rightarrow MOH + A^*$ ). Следует отметить, что и захват электрона, и его перенос молекулярными анионами  $[MOH]^*$  показаны для газовой фазы (*Simons*, 2005). Особенностью нашей работы представляется выявление  $[MOH]^*$  в исследовании  $pH$ -зависимого фотопереноса низкоэнергетического электрона между биологическими донорами и акцепторами в водном замороженном растворе по обнаружению спектра ЭПР атома Н как продукта характерной фрагментации реакции ДЗЭ оксикислотами, в том числе фосфатом (*Неделина О. С. и др.*, 2009; *Бржевская и др.*, 2008). В условиях низкоэнергетического облучения эта известная реакция (*Neta, Schuler*, 1972) — единственный источник атома Н, не осложненный реакциями разложения воды и прямым фотолизом связи —ОН, т. е. побочными реакциями, в которых может образовываться атом водорода.

Таким образом, сформулирован кислотно-основной механизм межмолекулярного переноса низ-

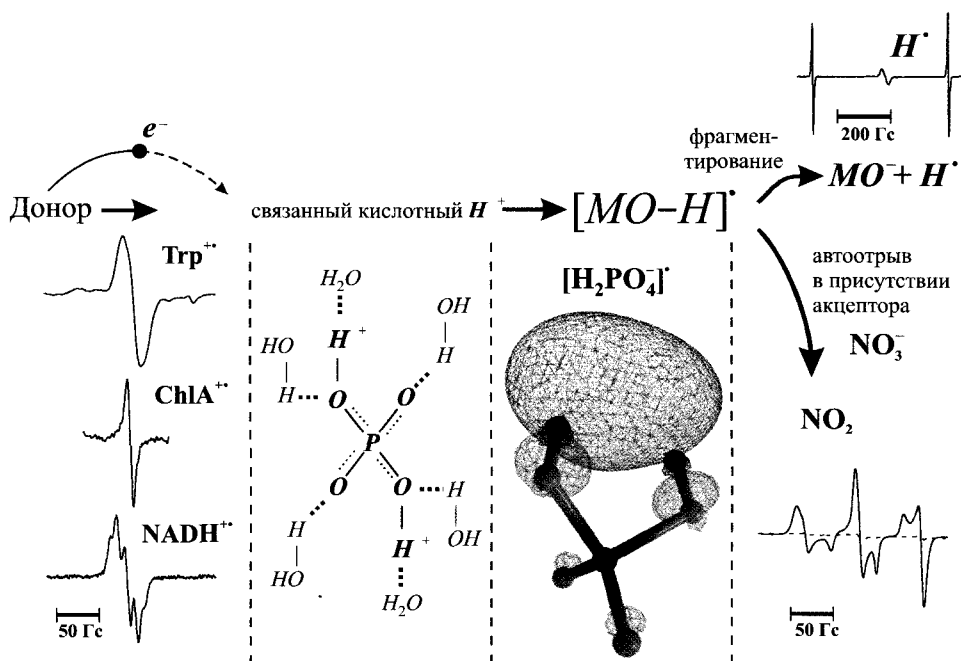
коэнергетического электрона  $D \rightarrow [MO^{\delta-}H^{\delta+}]^* \rightarrow A$ , в котором промежуточным переносчиком является молекулярный анион с поляризованной связью (схема 1).

Предлагаемая модель показывает, что межмолекулярный одноэлектронный транспорт осуществляется через последовательное акцептирование электрона кислотным протоном  $-H^{\delta+}$ , индуцированным образованием водородных связей с МОН (на схеме с моноанионом фосфата), предшественником первичного электрон-аддукта в пороговой концентрации  $\geq 0,1$  М. При такой концентрации среднее расстояние между донором и предшественником не превышает 2 нм, что способствует образованию молекулярного аниона. Таким образом, снимаются дистанционные ограничения одноэлектронного транспорта от донора к удаленному акцептору, взятыми в низких концентрациях (менее 0,01 М — расстояния порядка 20 нм). Тогда все молекулы удаленного акцептора, не взаимодействующие непосредственно с донором, оказываются в сфере обменных взаимодействий с молекулярным анионом-интермедиатом и способны воспринимать переносимый им донорный электрон.

В исследованиях образования молекулярных анионов отмечено, что в полиатомных молекулах мишенью низкоэнергетических электрона часто служат функциональные группы —ОН, —NH<sub>2</sub>, причем наблюдается корреляция между присоединением электрона и доступностью вакантной орбитали молекулы, т. е. электронной конфигурацией, позволяющей включение добавочного электрона (*Prabhudesai et al.*, 2005).

Для подтверждения ключевой роли ОН-группы в переносе низкоэнергетического электрона нами был произведен квантово-химический расчет некоторых свойств связи в группе О-Н и термодинамических параметров в водном растворе для таких оксикислот, как  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HSO_4^-$ ,  $B(OH)_4^-$ , и для  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ .

Теоретическое изучение многозарядных молекулярных анионов требует особой аккуратности в выборе метода вычислений (*Simons*, 2008). В данной работе мы использовали приближение теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка (MP2) (*Head-Gordon, et al.*, 1988) для геометрической оптимизации строения молекул и вычисления энергий молекул в их основном состоянии. В этом приближении более точно учитывается корреляция



**Схема 1.** Кислотно-основная модель межмолекулярного одноэлектронного переноса в водной среде с участием молекулярного аниона фосфата  $[MOH]^\bullet$ . Представлены спектры ЭПР фигурантов фотохимического переноса электрона — катион-радикалов доноров (триптофана, хлорофилла А,  $NADH^{+\bullet}$ ) — и атома водорода, продукта фрагментации аниона  $[MOH]^\bullet$  в отсутствие акцептора, а также продукта одноэлектронного восстановления акцептора нитрата,  $NO_2$ . В центре — расчетная структура молекулярного аниона  $[MOH]^\bullet$ , избыточный электрон локализован вблизи кислотного протона

в движении электронов, чем в широко используемой (Gupta, et al., 2007; Gu, et al., 2006; Li, et al., 2003; Vasil'ev, et al., 2006; Kurinovich, et al., 2000; Nguyen, et al., 1998; Sun, et al., 2007; Burrow, et al., 2008) теории функционала плотности (DFT). В нашем случае это особенно важно, поскольку молекулярные анионы зачастую содержат делокализованные занятые молекулярные орбитали, расчет которых требует точного учета электронной корреляции на больших расстояниях от атома. Проведенные нами тестовые расчеты с использованием теории возмущения четвертого порядка MP4 дали близкие результаты: отклонение не превышало 0,02 эВ по абсолютной величине, из чего мы сделали вывод, что выбранное нами приближение является достаточно точным.

Для построения молекулярных орбиталей использовался базис атомных орбиталей aug-cc-pVDZ (Dunning, 1989) — двухэкспонентный базис гауссовых функций с поляризационными и диффузными функциями. Добавление диффузных орбиталей в базис играет важную роль при изучении анионов, поскольку эти орбитали необходимы для учета «разбухания» электронной плотности при добавлении в систему избыточного электрона. Тестовые

расчеты с использованием более полного базиса aug-cc-pVTZ дали близкие результаты: отклонение не превышало 0,09 эВ по абсолютной величине. Также очень близкие результаты дали тестовые расчеты с использованием аналогичного (Simons, 2008) базиса 6–311++G(3df,3pd) (Krishnan et al., 1980) из другого семейства: отклонение не превышало 0,04 эВ по абсолютной величине. Из этого можно сделать вывод, что семейство базиса не играет важной роли, а выбранный уровень полноты базиса вполне достаточен для наших расчетов.

Для учета влияния водного окружения была использована модель поляризуемой среды PCM (Cossi, et al., 1996) с атомными радиусами из набора параметров UFF (Rappe, et al., 1992), в том числе и для всех атомов водорода. Мы выбрали простую модель растворителя, чтобы подчеркнуть, что это лишь первый шаг на пути точного неэмпирического учета влияния водной среды и что получаемые результаты будут носить скорее качественный характер до тех пор, пока в расчетах не начнут фигурировать молекулы воды в достаточном количестве (больше 10). На данный момент наши вычислительные ресурсы не позволили нам провести такие расчеты.

Адиабатическое сродство к электрону АЕА, или просто сродство к электрону ЕА частицы  $A^n$ , где  $n$  — заряд частицы, вычислялось как разница свободных энергий между нижним вращательно-колебательным уровнем основного электронного состояния частицы  $A^n$  и нижним вращательно-колебательным уровнем основного электронного состояния частицы  $A^{n-1}$ , образующейся в результате добавления электрона:

$$EA(A^n) \equiv AEA(A^n) = G(A^n) - G(A^{n-1}), \quad (1)$$

где  $G(A^n)$  — свободная энергия Гиббса частицы  $A^n$ . Энергия адиабатического захвата электрона ААЕ — величина, противоположная АЕА:

$$AAE(A^n) = -AEA(A^n).$$

Кислотность молекулы  $АН^n$  вычислялась как изменение свободной энергии Гиббса при отрыве протона от этой молекулы:

$$\Delta G_{H^+} = G(H^+) + G(A^{n-1}) - G(АН^n). \quad (2)$$

Аналогичным образом вычислялась энергия отрыва атома водорода от молекулы  $АН^n$ :

$$\Delta G_{H\cdot} = G(H\cdot) + G(A^{n*}) - G(АН^n). \quad (3)$$

Для органических кислот с целью сравнения с доступными экспериментальными и справочными данными вычислялась также энергия диссоциативного захвата электрона с последующим отрывом атома водорода. Для ее расчета в каждом отдельном случае предпочтение отдавалось той формуле, по которой эту энергию можно было вычислить не только на основании результатов наших расчетов, но и на основании доступных экспериментальных или справочных (Mallard, et al., 1998) данных (при условии их наличия). В соответствии с законом Гесса, результат не зависит от выбора. Всего было использовано три различных формулы.

1. Энергия ДЗЭ равна разности свободных энергий Гиббса продуктов и реагентов, то есть для процесса  $ABH^n + e^- \rightarrow AB^{n-1} + H\cdot$ , где В — атом, с которым был связан атом водорода (кислород О или углерод С), имеем:

$$\Delta G_{DEA(B-H)} = G(H\cdot) + G(AB^{n-1}) - G(ABH^n). \quad (4)$$

2. Энергия ДЗЭ равна сумме энергий двух процессов: захвата электрона и отрыва атома водорода от образующейся молекулы:

$$\Delta G_{DEA(B-H)} = AAE(ABH^n) + \Delta G_{H\cdot}(ABH^{n-1}) = \Delta G_{H\cdot}(ABH^{n-1}) - EA(ABH^n). \quad (5)$$

Для вычисления величин  $\Delta G_{H\cdot}(ABH^{n-1})$  и  $EA(ABH^n)$  можно использовать формулы (3) и (1), соответственно.

3. Энергия ДЗЭ равна сумме энергий двух процессов, отрыва протона и захвата им электрона:

$$\Delta G_{DEA(B-H)} = \Delta G_{H^+}(ABH^n) + AAE(H^+) = \Delta G_{H^+}(ABH^n) - EA(H^+). \quad (6)$$

Для вычисления величины  $\Delta G_{H^+}(ABH^n)$  можно использовать формулу (2).

При использовании каждой формулы нужно быть уверенным в стабильности всех упомянутых в ней частиц по отношению к автоотрыву электрона, т. к. вычисленное значение свободной энергии  $G(A^n)$  нестабильной частицы  $A^n$  может быть некорректным. Во всех случаях нами проводилась соответствующая проверка.

Свободная энергия протона в газовой фазе была принята равной нулю  $G^{gp}(H^+) = 0$  эВ, а свободная энергия протона в водной среде для температуры 298,15 К была взята из работы по расчету кислотности карбоновых кислот

$$G^{as}(H^+) = 11,66 \text{ эВ (Liptak, et al., 2001)}.$$

Под вертикальным захватом электрона понимался такой захват, при котором не меняется пространственное строение молекулы и не меняется распределение заряда в полости вокруг нее, создаваемой в рамках модели РСМ (для случая водной среды). Изменяется только количество электронов в молекуле, т. е. это мгновенный захват электрона. Для вычисления энергий вертикального захвата электрона использовался метод внешних валентных функций Грина (OVGF) (Niessen von et al., 1984), основанный на приближении MP2, но использующий пертурбативные операторы для описания свойств возбужденных состояний.

Заряды на атомах рассчитывались методом Малликена (Mulliken, 1955). Все расчеты были выполнены в пакете программ Gaussian 03 (Frisch et al., 2004). Для визуализации результатов использовалась программа Chemcraft 1.6.

Большинство вычислений термодинамических величин выполнено для температуры 298,15 К, что соответствует стандартным условиям и близко к температуре живых систем. Для сравнения с данными вышеупомянутых экспериментов была

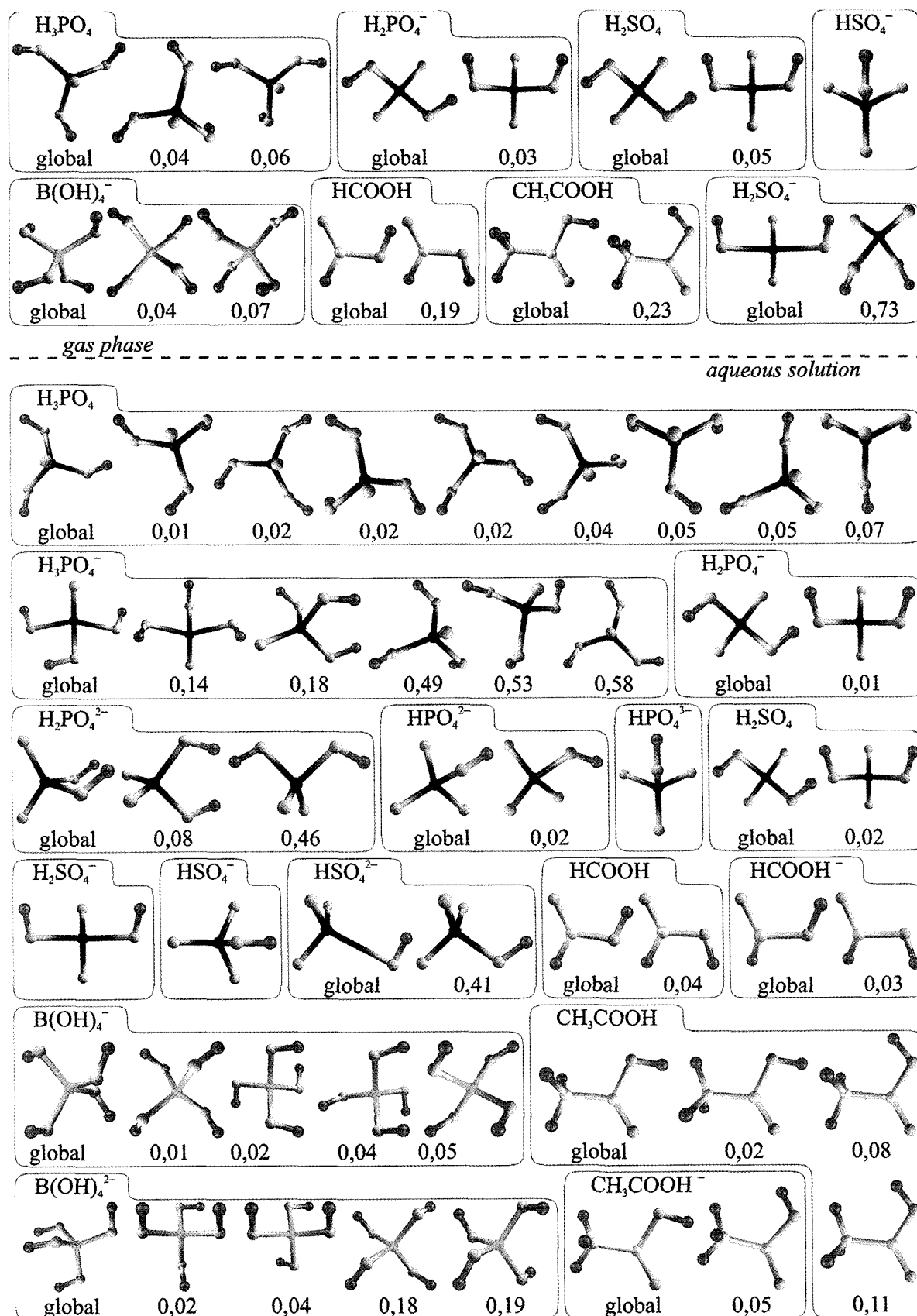


Рис. 1. Конформации, соответствующие глобальным и локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии для изученных молекул; для локальных минимумов указано отличие от глобального по энергии в эВ

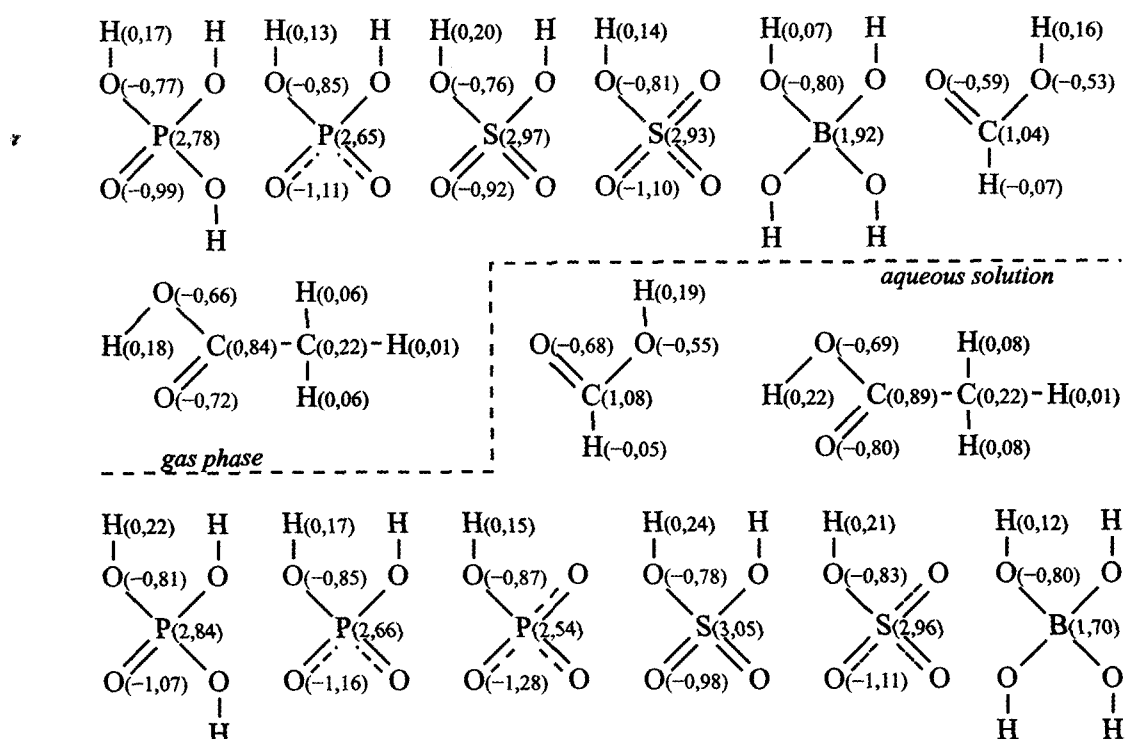


Рис. 2. Атомные заряды для изученных оксикислот. Среди эквивалентных атомов заряд указан только у одного

проведена коррекция результатов на температуру 77 К путем подстановки в формулу

$$G = H - TS = E_{et} + kT - TS$$

значения  $T = 77$  К. При этом использовались значения  $E_{et}$  и  $S$ , полученные для температуры 298,15 К. Это грубое приближение, но, как показали тестовые расчеты, его ошибка составляет порядка 0,05 эВ. С учетом того, что использовалась простая модель растворителя, не позволяющая достичь высокой численной точности расчетов, мы сочли эту ошибку допустимой.

Полученные результаты расчета показали, что почти для каждой из рассмотренных молекул было обнаружено несколько локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии. Конформации, соответствующие таким минимумам для молекул, стабильных по отношению к автоотрыву электрона, приведены на рис. 1. Для каждой молекулы основное внимание уделялось глобальному минимуму, как наиболее устойчивой форме. Атомные заряды для соответствующих конформаций приведены на рис. 2.

Основным типом взаимодействия между электроном и заряженной частицей является кулоновское взаимодействие: всеми остальными взаимодействиями можно пренебречь. В случае электро-

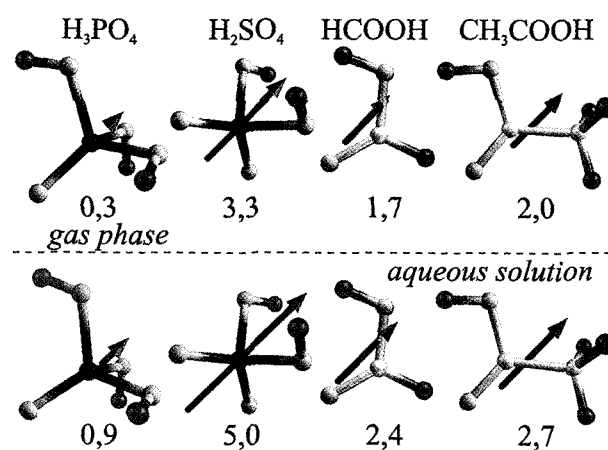


Рис. 3. Вектора и значения (в дебаях) электрического дипольного момента  $\mu$  рассмотренных электронейтральных оксикислот

нейтральных молекул основным является заряд-дипольное взаимодействие. Векторы дипольных моментов для незаряженных рассмотренных молекул указаны на рис. 3.

Наименьшая энергия захвата электрона в связанное состояние соответствует захвату электрона на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь (LUMO). Строение таких орбиталей (а также близких по энергии орбиталей LUMO+1 в некоторых случаях) для стабильных рассмот-

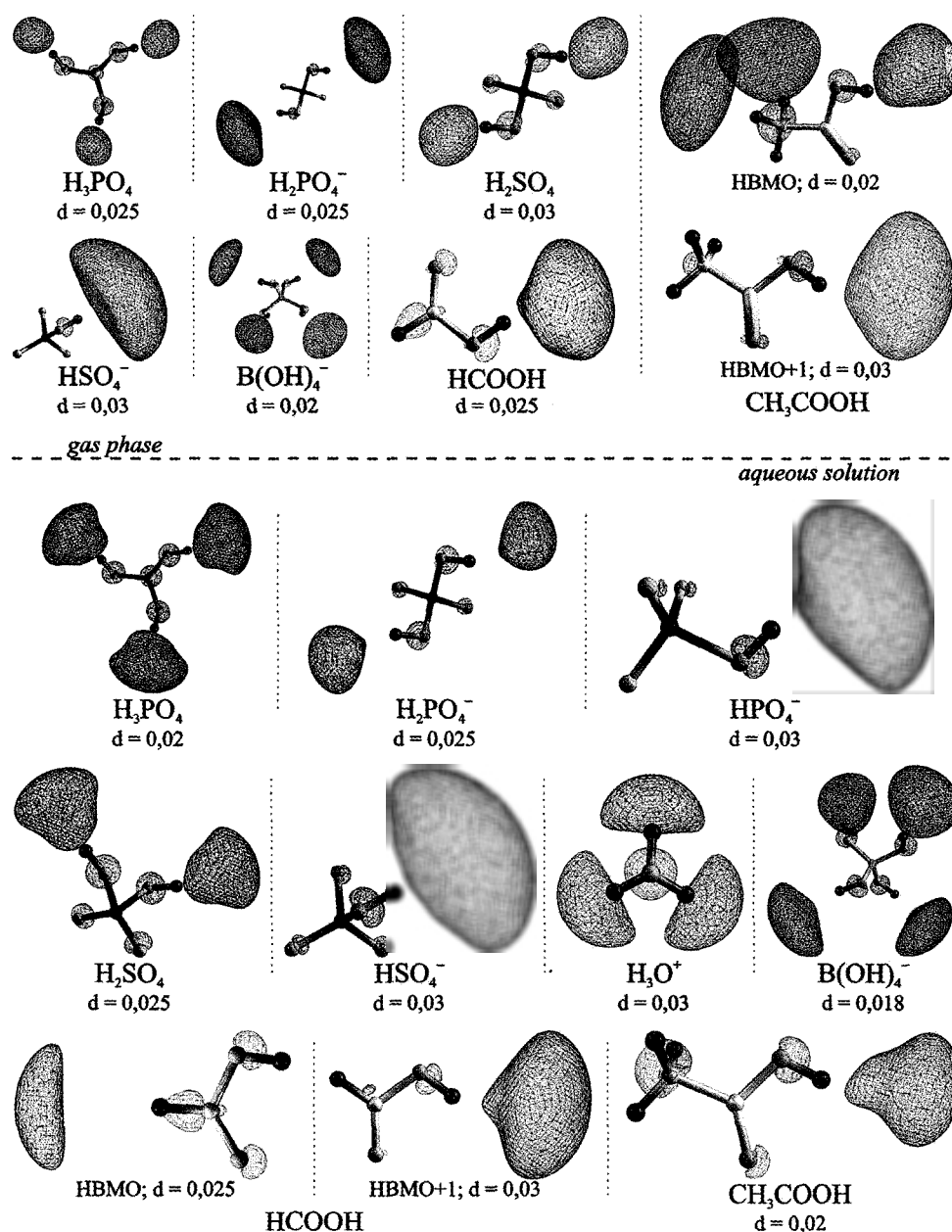


Рис. 4. Границы нижних вакантных молекулярных орбиталей изученных оксикислот при указанном значении плотности  $d$  (в а. е. м.)

ренных молекул приведено на рис. 4. Соответствующие энергии вертикального захвата электрона на эти орбитали собраны в табл. 1, наряду с энергиями адиабатического захвата электрона перечисленными молекулами для обеих температур: 298,15 К и 77 К.

Распределение спиновой плотности, отражающее локализацию захваченного электрона, приведено на рис. 5 для молекул с избыточным электроном, стабильных по отношению к его автоотрыву. Для тех же молекул в табл. 2 собраны значения изменения свободной энергии Гиббса при отрыве ато-

ма водорода для обеих температур, 298,15 К и 77 К. Для органических оксикислот (муравьиной и уксусной) энергии других видов (по типу разрываемой связи) диссоциативного захвата электрона указаны в табл. 3. Также в этой таблице для сравнения указаны значения тех же величин, вычисленные на основе справочных (Mallard, *et al.*, 1998) данных для температуры 298,15 К. Справочные значения приведены для всех величин, для которых они доступны.

На рис. 6 собраны графики зависимости от сродства к электрону в водной среде показателя

Таблица 1

Энергии  $E$  нижних вакантных молекулярных орбиталей, а также энергии вертикального VAE и адиабатического AAE захвата электрона (в эВ) для рассмотренных молекул. Значения AAE приведены для двух температур: 298,15 К и 77 К

Среда	Молекула	Орбиталь	$E$	VAE	AAE <sup>298,15</sup>	AAE <sup>77</sup>
Газовая фаза	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	LUMO	0,78	0,50	≈ 0	≈ 0
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	LUMO	4,03	3,89	> 0	> 0
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	LUMO	0,68	0,41	- 0,60	- 0,58
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	LUMO	4,11	3,99	> 0	> 0
	B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	LUMO	4,05	3,92	> 0	> 0
	HCOOH	LUMO	1,00	0,85	> 0	> 0
	CH <sub>3</sub> COOH	LUMO	0,90	0,70	> 0	> 0
		LUMO+1	1,28	1,14		
Водный раствор	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	LUMO	1,00	0,73	- 1,71	- 1,70
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	LUMO	1,15	0,91	- 0,96	- 0,95
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	LUMO	1,43	1,18	- 0,64	- 0,63
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	LUMO	2,25	1,75	≈ 0	≈ 0
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	LUMO	1,04	0,78	- 2,87	- 2,86
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	LUMO	1,33	1,10	- 1,93	- 1,91
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	LUMO	2,35	1,87	≈ 0	≈ 0
	B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	LUMO	1,08	0,85	- 0,76	- 0,75
	HCOOH	LUMO	1,17	1,04	- 1,38	- 1,37
		LUMO+1	1,47	1,36		
	CH <sub>3</sub> COOH	LUMO	1,05	0,85	- 1,23	- 1,21
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	LUMO	0,80	0,58	- 1,96	- 1,94

Таблица 2

Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{H^+}$  при отрыве атома водорода из OH-группы (в эВ) для рассмотренных молекул. Значения  $\Delta G_{H^+}$  приведены для двух температур, 298,15 К и 77 К

Среда	Молекула	$\Delta G_{H^+}^{298,15}$	$\Delta G_{H^+}^{77}$
Газовая фаза	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,07	0,29
Водный раствор	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- 0,54	- 0,31
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	- 0,41	- 0,18
	HPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	- 0,07	0,16
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,05	0,28
	HSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,13	0,35
	B(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,67	0,91
	HCOOH <sup>-</sup>	- 0,53	- 0,31
	CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup>	- 0,52	- 0,29
	H <sub>3</sub> O	- 1,51	- 1,31

кислотности  $pK_a$  рассмотренных оксикислот, а также таких параметров O–H связи, как длина связи  $R$ , частота ее колебаний  $\nu$  и заряд атома водорода  $\delta$  при температуре 298,15 К.

Наконец, на рис. 7 приведена зависимость расчетного значения свободной энергии Гиббса

электролитической диссоциации (отрыва протона) в водном растворе для рассмотренных оксикислот от аналогичного значения, вычисленного из соответствующей табличной величины показателя кислотности  $pK_a$ . В основу также легли данные для температуры 298,15 К.

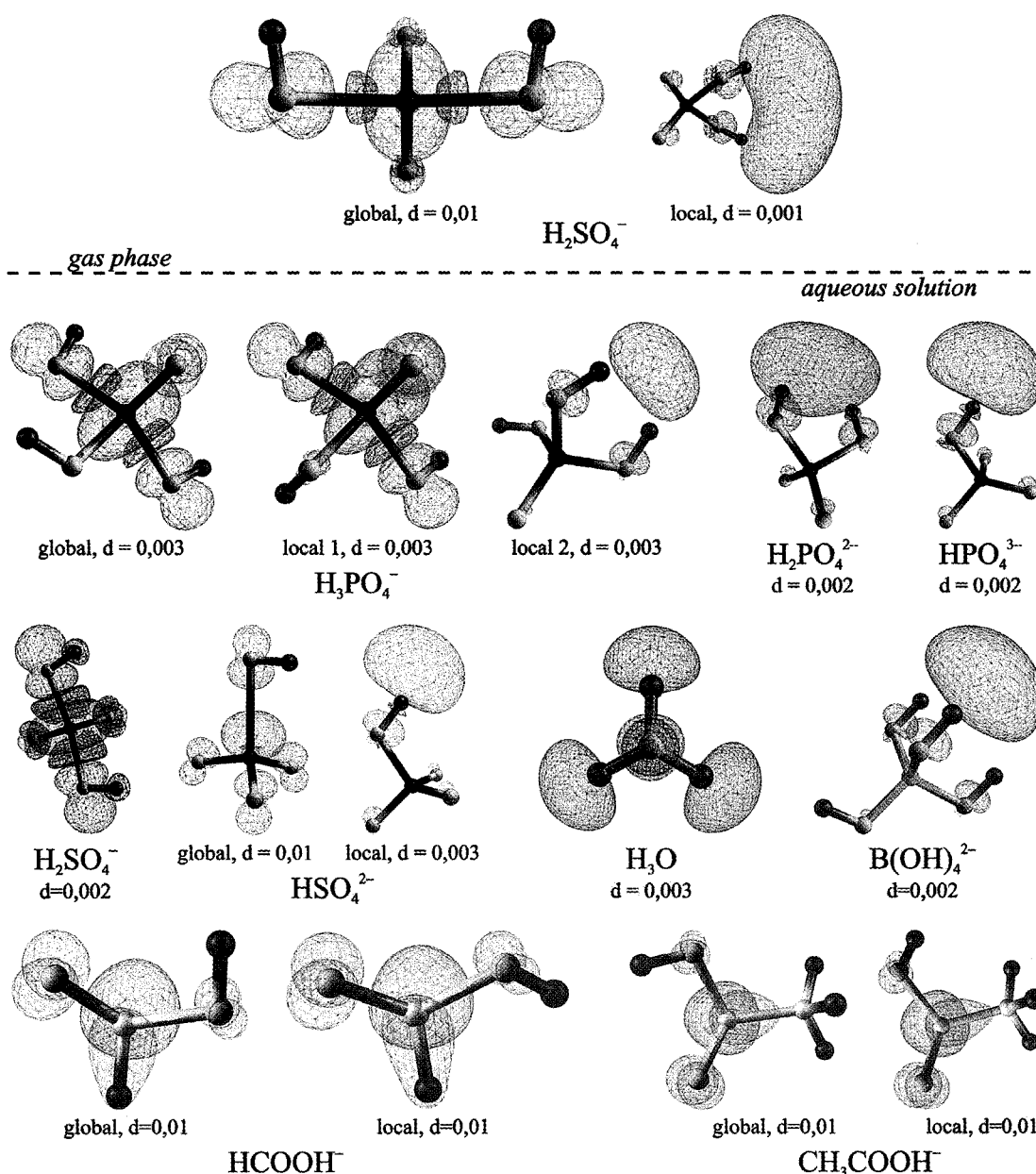


Рис. 5. Распределение спиновой плотности для глобальных (и некоторых локальных) минимумов изученных оксикислот; изоповерхности для указанных значений плотности  $d$  (в а. е.)

Для каждой из исследуемых кислот рассматривался процесс захвата электрона низкой энергии и последующей диссоциации в газовой фазе и в водной среде. Для неорганических кислот рассматривалась только диссоциация с отрывом атома водорода из ОН-группы. Для органических кислот внимание уделялось также отрыву атома водорода, связанного с атомом углерода.

Все исследованные оксикислоты, а также их формы с захваченным (или избыточным) электроном, в водной среде стабильны по отношению к

автоотрыву электрона, чего нельзя сказать про газовую фазу (см. рис. 1). Это соответствует явлению стабилизации заряженных молекул в водном растворе. Положительно заряженные и нейтральные частицы стабильны в обеих средах из-за кулоновского притяжения между электроном и остальной частью частицы. В однозарядных анионах многое зависит от атомных зарядов и от дипольного момента соответствующей электронейтральной частицы. Подавляющее большинство многозарядных анионов в газовой фазе нестабильны из-за куло-



Таблица 3

Значения величин, связанных с различными видами (по типу разрываемой связи) диссоциативного захвата электрона муравьиной и уксусной кислотами в газовой фазе и в водной среде для двух температур, 298,15 К и 77 К. Справочные данные для температуры 298,15 К приведены для тех величин, для которых они доступны

№	Величина	Значение, эВ		
		Справочные данные (298,15 К)	Данные работы (298,15 К)	Данные работы (77 К)
1	$\Delta G_{H^+}^{rf}(HCOO - H)$	$14,71 \pm 0,07$	14,68	14,68
2	$EA^{rf}(H^+)$	13,60	13,88	13,63
3	$\Delta G_{DEA(O-H)}^{rf}(HCOOH)$	$1,11 \pm 0,07$	0,81	1,04
4	$\Delta G_{H^+}^{rf}(H - COOH)$	—	16,22	16,22
5	$\Delta G_{DEA(C-H)}^{rf}(HCOOH)$	—	2,35	2,59
6	$\Delta G_{DEA(O-H)}^{bp}(HCOOH)$	—	-1,91	-1,68
7	$\Delta G_{DEA(C-H)}^{bp}(HCOOH)$	—	-0,27	-0,04
8	$\Delta G_{H^+}^{rf}(CH_3COO - H)$	$14,81 \pm 0,09$	14,86	14,85
9	$\Delta G_{DEA(O-H)}^{rf}(CH_3COOH)$	$1,21 \pm 0,09$	0,98	1,22
10	$\Delta G_{H^+}^{rf}(H - CH_2COOH)$	$15,66 \pm 0,13$	15,87	15,87
11	$\Delta G_{DEA(C-H)}^{rf}(CH_3COOH)$	$2,06 \pm 0,13$	1,99	2,23
12	$\Delta G_{DEA(O-H)}^{bp}(CH_3COOH)$	—	-1,75	-1,50
13	$\Delta G_{DEA(C-H)}^{bp}(CH_3COOH)$	—	-0,53	-0,29

новского отталкивания между электроном и остальной частью частицы (Simons, 2008). В водном растворе, благодаря экранированию поляризуемыми молекулами воды и образованию водородных связей между этими молекулами и молекулой кислоты, многозарядные анионы могут быть стабильны. В выбранной модели растворителя учитывается только первый из этих двух эффектов.

С идеей стабилизации оксикислот водным окружением согласуется также тот факт, что для многих молекул в водной среде обнаружено больше локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии, чем в газовой фазе (см. рис. 1). Стоит помнить, однако, что поверхность потенциальной энергии чувствительна к выбору метода вычислений (Zakharenko et al., 2008), и такое обилие минимумов может объясняться спецификой выбранной нами модели учета растворителя и не наблюдаться при другом способе описания водного окружения. Кроме того, в реальной среде тепловое движение молекул будет вызывать частые переходы между близкими по энергии минимумами (как минимум, в пределах  $\sim 0,03$  эВ, т. е.  $\sim kT$  при температуре  $\sim 300$  К). Разница энер-

гий между глобальным минимумом и локальным в водной среде заметно меньше соответствующей разницы в газовой фазе (см. рис. 1). Наблюдаемый эффект согласуется с описанным ранее другими авторами явлением уменьшения разницы энергий между изомерами депротонированного урацила при переходе от случая газовой фазы к случаю водного раствора (Kurinovic, et al., 2000).

Как уже упоминалось, при сольватации оксикислоты образуются водородные связи между ней и молекулами воды. Фосфорная кислота, к примеру, образует в среднем от 11 до 16 таких связей, в зависимости от степени ее протонирования (Smiechowski et al., 2009). Каждый атом кислорода OH-группы в оксикислоте может иметь до двух водородных связей  $P-O(H)\cdots H-OH$  с молекулами воды, а депротонированный атом кислорода — до трех (Bickmore, et al., 2006). Перетягивая на себя часть электронной плотности, эти связи ослабляют ковалентные связи O-H в молекуле кислоты. В результате длины связей O-H оксикислоты увеличиваются. Увеличение длин связей приводит к увеличению атомных зарядов на атомах водорода, что, в свою очередь, приводит к увеличению ди-

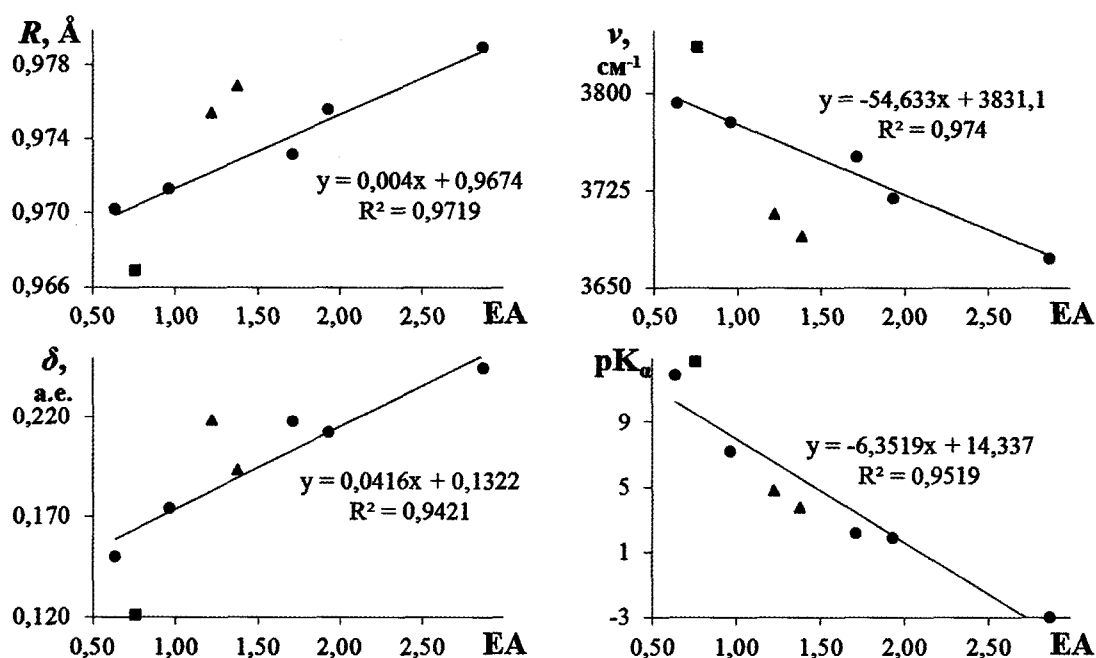


Рис. 6. Зависимость от сродства к электрону EA (эВ), длины  $R$  связи O–H, частоты ее колебаний  $\nu$ , заряда на атомах водорода  $\delta$ , значений  $pK_a$ . Точки соответствуют кислотам  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2SO_4$  и  $HSO_4^-$ , треугольники —  $HCOOH$  и  $CH_3COOH$ , квадрат —  $B(OH)_4^-$

полного момента. Выбранная модель растворителя не учитывает такие эффекты специфической сольватации, как образование водородных связей с молекулами воды. Тем не менее, вышеописанные его последствия прослеживаются и в наших данных: атомные заряды на протонах (см. рис. 2) и дипольные моменты молекул (см. рис. 3) в водной среде выше. Отметим, что минимальное значение дипольного момента, необходимое для возможности существования диполь-связанного состояния с электроном, составляет 1,6 Д (Simons, 2008; Tonzani, et al., 2006). Такое состояние, по некоторым данным (Aflatoon, et al., 2006), может привести к захвату электрона на  $\sigma^*$ -орбиталь связи O–H.

Именно из  $\sigma^*$ -орбиталей связей O–H преимущественно состоят нижние вакантные молекулярные орбитали (LUMO) всех рассмотренных неорганических кислот в обеих средах (см. рис. 4). В случае органических кислот, если в какой-то среде про орбиталь LUMO нельзя сказать, что она состоит преимущественно из  $\sigma^*$ -орбитали связи O–H, то это можно сказать про близкую по энергии (см. табл. 1) орбиталь LUMO+1 (см. рис. 4).

В газовой фазе для электронейтральных частиц энергия VAE вертикального захвата электрона на орбиталь LUMO (или LUMO+1) достаточно

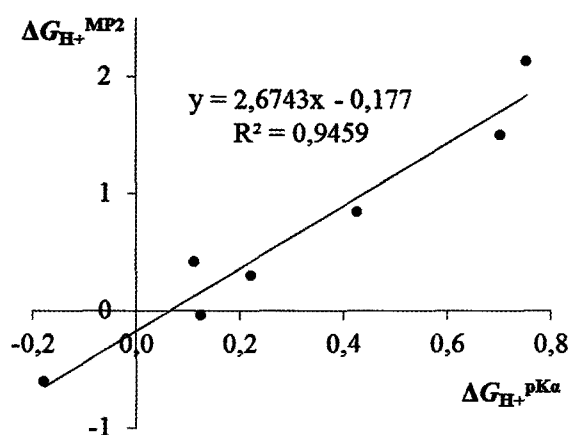


Рис. 7. Линейная корреляция величин  $\Delta G_{H^+}^{MP2}$  и  $\Delta G_{H^+}^{pKa}$  (см. текст)

низка (см. табл. 1) для захвата электрона низкой энергии (до 2 эВ). Для отрицательно заряженных частиц из-за кулоновского отталкивания эта энергия значительно выше. В водной среде энергия VAE достаточно низка для всех рассмотренных молекул. Причем для молекул  $PO_4^{3-}$  и  $SO_4^{2-}$  эта величина принимает наибольшее значение, что объясняется отсутствием протонов в их строении. Этот факт указывает на значительную роль связанных протонов в захвате электрона оксикислотой. Отметим, что в случае электронейтральных

молекул при переходе от газовой фазы к водной среде величина энергии VAE немного увеличивается (см. табл. 1). Это является результатом экранирования зарядов протонов благодаря поляризуемости среды. В случае отрицательно заряженных молекул при гидратации энергия VAE существенно уменьшается из-за экранирования общего отрицательного заряда аниона. Экранирование протонов также должно иметь место и для анионов, увеличивая VAE, однако этот эффект намного слабее, чем экранирование некомпенсированного отрицательного заряда.

В газовой фазе из рассмотренных оксикислот только серная способна захватить электрон в стабильное состояние, о чем говорит отрицательное значение энергии ААЕ адиабатического захвата электрона. В водной среде практически все рассмотренные молекулы, кроме полностью депротонированных форм фосфорной и серной кислот, обладают отрицательным значением ААЕ. Этот факт вновь указывает на то, что именно связанный протон выступает локусом захвата электрона. Во всех рассмотренных случаях значения энергии адиабатического захвата электрона для температуры 298,15 К и для температуры 77 К отличаются не более, чем на 0,02 эВ, т. е. практически совпадают. Таким образом, температура не оказывает сильного эффекта на захват электрона.

Распределение спиновой плотности (см. рис. 5), отражает локализацию захваченного электрона. В некоторых молекулах избыточный электрон стабилизирован протонами вблизи молекулы, причем в стабилизации могут участвовать сразу несколько ОН-групп (до трех в случае аниона борной кислоты), что способствует отрыву атома водорода, т. к. электрон фактически занимает пересечение  $\sigma^*$ -орбиталей связей О–Н.

Изменение свободной энергии Гиббса при отрыве атома водорода из ОН-групп рассмотренных молекул достаточно низко, а во многих случаях даже отрицательно (см. табл. 2). В результате почти во всех случаях, кроме случая аниона борной кислоты при температуре 77 К, энергия диссоциативного захвата электрона с образованием атома водорода, вычисленная по формуле 5, отрицательна. Таким образом, процесс ДЗЭ экзотермический, хотя и может иметь активационный барьер для диссоциации. Отметим, что во всех рассмотренных случаях изменение свободной

энергии Гиббса  $\Delta G_H^\circ$  при отрыве атома водорода для температуры 298,15 К ниже соответствующего значения для температуры 77 К на 0,20–0,24 эВ (см. табл. 2). Это соответствует разнице расчетных энергий атома водорода при этих температурах: –13,88 эВ для температуры 298,15 К и –13,64 эВ для температуры 77 К (в обеих средах значения одинаковые). Таким образом, как и в случае с адиабатическим захватом электрона, разница между энергиями соответствующих форм кислот практически не зависит от температуры (см. формулу 3).

Полученные результаты позволяют объяснить ряд экспериментальных наблюдений. При  $pH < 2,12$  преобладающей формой фосфата в растворе является  $H_3PO_4$ , при  $2,12 < pH < 7,20$  —  $H_2PO_4^-$ , а при  $7,20 < pH < 11,90$  —  $HPO_4^{2-}$  (Бржевская, и др., 2008; Nedelina, et al., 2008; Nedelina, et al., 2009; Smiechowski, et al., 2009). В экспериментах с фосфорной кислотой (Бржевская, и др., 2008; Nedelina, et al., 2008; Nedelina, et al., 2009) максимум интенсивности сигнала ЭПР атома водорода наблюдался при  $3,5 < pH < 5,5$ . Результаты вычислений позволяют это объяснить. В конформациях глобального минимума молекул  $H_2PO_4^-$  и  $HPO_4^{2-}$ , в отличие от молекулы  $H_3PO_4$ , избыточный электрон локализован вблизи протонов (см. рис. 5), что способствует дальнейшему отрыву атома водорода. Энергия диссоциации возрастает с уменьшением количества протонов в молекуле кислоты (см. табл. 2), что, согласно правилу Поляни–Семенова, указывает на увеличение активационного барьера для отрыва атома водорода. Судя по экспериментальным данным, этот фактор менее существенен, чем локализация захваченного электрона, что и приводит к образованию вышеупомянутого максимума.

При  $-3,00 < pH < 1,90$  преобладающей формой серной кислоты в растворе является  $HSO_4^-$ . В конформации глобального минимума молекулы  $HSO_4^{2-}$ , в отличие от молекулы  $H_2PO_4^{2-}$ , избыточный электрон локализован на центральных атомах, а не вблизи протонов (см. рис. 5), что не способствует дальнейшему отрыву атома водорода. Изменение свободной энергии Гиббса при отрыве атома водорода от молекулы  $HSO_4^{2-}$  в водной среде положительно при обеих рассмотренных температурах (см. табл. 2), что также неблагоприятно для диссоциации. С учетом вышесказанного,

можно ожидать, что сигнал ЭПР атома водорода в экспериментах с серной кислотой при  $\text{pH} < 1$ , когда основной формой оксикислоты в растворе является  $\text{HSO}_4^-$ , будет слабее, чем в экспериментах с фосфорной кислотой при  $\text{pH} \approx 5,5$ , когда основная форма кислоты в растворе —  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Но экспериментальные данные (Бржевская, и др., 2008; Nedelina, et al., 2008; Nedelina, et al., 2011) указывают на обратное.

Мы объясняем это активным участием гидроксония в диссоциативном захвате электрона. При  $\text{pH} < 1$  в растворе содержится достаточно большое количество ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а именно  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 0,1 \text{ М}$ . В этой молекуле атомы водорода имеют относительно большой (см. рис. 2 для сравнения) положительный атомный заряд  $+0,37 \text{ а. е.}$ , а атом кислорода практически нейтрально заряжен ( $-0,10 \text{ а. е.}$ ). Нижняя вакантная молекулярная орбиталь локализована на протонах (см. рис. 4), для нее энергия вертикального захвата электрона в водной среде самая низкая среди рассмотренных молекул (см. табл. 1). Энергия адиабатического захвата электрона также относительно низка (см. табл. 1), а избыточный электрон в молекуле  $\text{H}_3\text{O}$  расположен преимущественно вблизи протонов (см. рис. 5). Изменение свободной энергии Гиббса при отрыве атома водорода от молекулы  $\text{H}_3\text{O}$  приведено в табл. 2: реакция диссоциации сильно экзотермична. Полученные данные указывают на то, что среди рассмотренных молекул гидроксоний обладает свойствами, наиболее способствующими диссоциативному захвату электрона. При высоких  $\text{pH}$  его концентрация в растворе настолько мала, что результат его участия в изучаемых процессах находится за пределами чувствительности приборов, а при  $\text{pH} < 1$  гидроксоний может вносить существенный вклад, например, в образование атомов водорода, что помогает объяснить вышеупомянутую высокую интенсивность сигнала ЭПР атома водорода в экспериментах (Бржевская, и др., 2008; Nedelina, et al., 2008; Nedelina, et al., 2011) с серной кислотой при  $\text{pH} < 1$ .

Тот факт, что в водной среде только для аниона борной кислоты при температуре  $77 \text{ К}$  энергия диссоциативного захвата электрона с отрывом атома водорода положительна, позволяет объяснить низкую интенсивность сигнала ЭПР атома водорода в экспериментах с борной кислотой при

$\text{pH} > 10$  (Бржевская, и др., 2008; Nedelina, et al., 2008; Nedelina, et al., 2011).

Энергия диссоциативного захвата электрона муравьиной кислотой в газовой фазе с отрывом атома водорода из ОН-группы  $\Delta G_{\text{DEA(O-H)}}^{\text{rф}}(\text{HCOOH})$  вычислялась по формуле 6. Необходимые данные приведены в первых двух строках табл. 3, а результат — в третьей. Также для сравнения приведены соответствующие справочные данные (Mallard, et al., 1998) для температуры  $298,15 \text{ К}$ . Во-первых, отметим хорошую точность выбранного метода вычислений. Во-вторых, результат согласуется с положением соответствующего экспериментального пика  $E_{\text{DEA}}^{\text{max}}(\text{H}^*) = 1,2 \text{ эВ}$  (Scheer et al., 2007).

Поскольку муравьиная и уксусная кислоты, в отличие от рассмотренных неорганических оксикислот, содержат по два типа атомов водорода (связанный с атомом кислорода и связанный с атомом углерода), стоит проверить, какой именно отрывается в результате ДЗЭ. В литературе (Scheer et al., 2007) есть упоминания того, что в муравьиной кислоте энергии связей О–Н и С–Н, а также сродства к электрону образующихся при их гомолитическом разрыве радикалов (обозначим их  $\text{HCOO}^{\bullet}$  и  $\text{COOH}^{\bullet}$  соответственно) указывают на то, что атом водорода образуется именно в результате диссоциации связи О–Н. Для расчета энергии ДЗЭ с отрывом атома водорода, связанного с атомом углерода, мы также использовали формулу 6. Необходимые данные приведены во второй и четвертой строках табл. 3, результат — в пятой. При этом

$$\Delta G_{\text{DEA(O-H)}}^{\text{rф}}(\text{HCOOH}) < \Delta G_{\text{DEA(C-H)}}^{\text{rф}}(\text{HCOOH}),$$

что согласуются с тезисом о том, что атом водорода образуется из связи О–Н. В водной среде ситуация аналогична. Соответствующие данные приведены в строках 6 и 7 табл. 3.

Для уксусной кислоты в газовой фазе известен четкий пик ДЗЭ с образованием атома водорода  $E_{\text{DEA}}^{\text{max}}(\text{H}^*) = 1,5 \text{ эВ}$  (Sailer et al., 2003). Его связывают с захватом электрона на орбиталь  $\text{LUMO}+1$ , с чем согласуются результаты наших вычислений (см. табл. 1). Энергия ДЗЭ с образованием  $\text{H}^{\bullet}$  при разрыве связи О–Н вычислялась по формуле 6. Необходимые данные приведены в строках 2 и 8 табл. 3, результат расчета — в строке 9. Энергия

ДЗЭ с образованием  $H^\bullet$  при разрыве связи C–H вычислялась по той же формуле. Необходимые данные приведены в строках 2 и 10 табл. 3, результат — в строке 11. Полученные данные указывают на то, что пику ДЗЭ при  $E_{DEA}^{max}(H^\bullet)$  соответствует диссоциация именно связи O–H. В водной среде также предпочтительным путем ДЗЭ уксусной кислотой с образованием  $H^\bullet$  является тот, в котором разрывается связь O–H. Соответствующие данные приведены в строках 12 и 13 табл. 3.

Что касается общих закономерностей, то для рассмотренных неорганических кислот (кроме аниона борной  $B(OH)_4^-$ ) видна четкая линейная корреляция между сродством к электрону и такими характеристиками оксикислоты, как длина связи O–H, частота ее колебаний, атомный заряд на протоне и значение  $pK_a$  (см. рис. 6). При этом точки, соответствующие органическим муравьиной и уксусной кислотам, лежат вблизи этих прямых. Выпадение аниона борной кислоты из общего ряда тетраэдрических кислот, возможно, связано с тем, что только в нем в стабилизации избыточного заряда в молекуле участвуют сразу три протона, которые в результате перестройки молекулы «собираются» на одной ее стороне (см. рис. 5). Рассмотрение большего количества тетраэдрических кислот позволит ответить на вопрос, разбиваются ли они на два подкласса по количеству протонов, участвующих в стабилизации избыточного электрона или нет.

Обнаруженные линейные корреляции сродства к электрону со свойствами связи O–H и показателем кислотности  $pK_a$  подтверждают тот факт, что в роли активного центра при захвате электрона выступает связанный протон OH-группы. Отметим, что линейная связь сродства к электрону с величиной  $pK_a$  согласуется с озвученным ранее другими исследователями наблюдением о том, что более сильная кислота по Льюису зачастую оказывается более сильной кислотой по Бронстеду (Gupta et al., 2007).

Таким образом, экспериментально и теоретически выявлено прямое участие молекулярного аниона  $[MOH]^-$  в качестве интермедиата одноэлектронного переноса между дистанционно разделенными донором и акцептором, осуществляемое посредством первичного захвата низкоэнергетического фотоэлектрона связанным кислым протоном оксикислоты с последующим его переносом

на терминальный акцептор (донор  $\rightarrow [MO^{\delta-}-H^{\delta+}] \rightarrow$  акцептор) в условиях, когда молекулы оксикислоты посредством водородных связей образуют электронтранспортную сеть, по которой электрон может попасть на вторичный акцептор.

Выявление нашими исследованиями прямого акцептирования электрона группой OH, активированной водородными связями и создающей в среде направляющую тропу связанных кислотных электрофильных протонов  $MO^{\delta-}-H^{\delta+}$ , переносящих электрон, позволяет обсуждать ее непосредственное участие в межмолекулярном переносе электрона в биологических и химических системах. Следует отметить, что на самых ранних этапах добиологической эволюции именно молекулярные анионы являются ведущими реагентами в образовании молекул, необходимых для зарождения жизни, в том числе воды (Thomas, 2008).

Особенно важным является не имеющее пока прецедента обнаружение этого электронного переносчика в водной конденсированной среде, моделирующей абиогенные условия. Это указывает на очень рано сформировавшуюся консервативность строения химических и биологических электронтранспортных цепей, в которых молекулярные анионы выполняют роль одноэлектронных ретрансляторов в гомогенных и гетерогенных (в том числе мембранных) средах.

Введение в поле зрения молекулярного аниона, способного к направленной доставке низкоэнергетического электрона в локус синтеза химических связей, может прояснить как многие механизмы реакций абиогенеза, так и молекулярного механизма действия АТФ-синтетазы.

## Литература

- Бржевская О. Н., Дегтярев Е. Н., Журавлева Т. С., Зубков А. С., Клименко И. В., Шекшеев Э. М., Неделина О. С. (2008) Диссоциативный захват фотоэлектронов как модель акцептирования низкоэнергетических электронов в биохимических реакциях // Докл. Акад. Наук. Т. 420. С. 406–411.
- Галимов Э. М. (2009) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS. 256 с.
- Неделина О. С., Бржевская О. Н., Дегтярев Е. Н. (2009) Неорганические оксикислоты  $AO^{\delta-}-H^{\delta+}$  как одноэлектронный ретранслятор в механизме кислот-

- ного катализа окислительно-восстановительных реакций // Докл. Акад. Наук. Т. 428. № 4. С. 474–479.
- Рубин А. Б. (2004) Т. 1: Теоретическая биофизика: Учебник. Издательство МГУ. 464 с.
- Сент-Дьердьи А. (1971) Биоэлектроника. М.: Мир.
- Aflatooni K., Scheer A. M., Burrow P. D. (2008) Total dissociative electron attachment cross sections for molecular constituents of DNA // J. Chem. Phys. V. 125. P. 054301.
- Bickmore Barry R. (2006) Bond-valence methods for pK<sub>a</sub> prediction. II. Bond-valence, electrostatic, molecular geometry, and solvation effects // Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 70. P. 4057–4071.
- Burrow Paul D., Gallup Gordon A., Modelli Alberto (2008) Are There  $\pi^*$  Shape Resonances in Electron Scattering from Phosphate Groups? // J. Phys. Chem. A. V. 112. P. 4106–4113.
- Closs G. L., Miller J. R. (1988) Intramolecular Long-Distance Electron Transfer in Organic Molecules // Science, New Series. V. 240. № 4851 P. 440–447
- Cossi M. (1996) Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model // Chem. Phys. Lett. V. 255. P. 327–335.
- Drobner E., Huber H., Wächtershäuser G., Rose D., Stetter K. O. (1990) Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions // Nature. V. 346. P. 742–744.
- Dunning T. H. (1989) Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys. V. 90. P. 1007–1023.
- Ferris J. P., Hill A. R., Liu R., Orgel L. E. (1996) Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces // Nature. V. 381. P. 59–61.
- Gohlke S., Abdoul-Carime H., Illenberger E. (2003) Dehydrogenation of adenine induced by slow (<3 eV) electrons // Chemical Physics Letters. V. 380. P. 595–599.
- Gray H. B., Winkler J. R. (2005) Long-range electron transfer // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V. 102. P. 3534–3539.
- Gu Jiande, Xie Yaoming, Schaefer Henry F. (2006) Near 0 eV Electrons Attach to Nucleotides // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 1250–1252.
- Gupta K. (2007) Are Strong Brønsted Acids Necessarily Strong Lewis Acids? // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. V. 812. P. 13–24.
- Head-Gordon M., Pople J. A., Frisch M. J. (1988) MP2 energy evaluation by direct methods // Chem. Phys. Lett. V. 153. P. 503–506.
- Huber C., Wächtershäuser G. (1997) Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe, Ni)S under primordial conditions // Science. V. 276. P. 245–247.
- Huber C., Wächtershäuser G. (2006) Hydroxy and amino acids under possible Hadean, volcanic origin-of-life conditions // Science. V. 314. P. 630–632.
- Huber C., Wächtershäuser G. (1998) Peptides by activation of amino acids with CO: implications for the origin of life // Science. V. 281. P. 670–672.
- Klotz I. M. (1986) Introduction to Biomolecular Energetics. N. Y.: Acad. Press. 138 p.
- Krishnan R. (1980) Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions [Journal] // J. Chem. Phys. V. 72. P. 650–654.
- Kurinovich Mary Ann and Lee Jeehiun K. (2000) The Acidity of Uracil from the Gas Phase to Solution: The Coalescence of the N1 and N3 Sites and Implications for Biological Glycosylation // J. Am. Chem. Soc. V. 122. P. 6258–6262.
- Li Xifeng, Sevilla Michael D., Sanche Léon (2003) Density Functional Theory Studies of Electron Interaction with DNA: Can Zero eV Electrons Induce Strand Breaks? // J. Am. Chem. Soc. V. 125. P. 13668–13669.
- Liptak Matthew D., Shields George C. (2001) Accurate pK<sub>a</sub> Calculations for Carboxylic Acids Using Complete Basis Set and Gaussian-n Models Combined with CPCM Continuum Solvation Methods // J. Am. Chem. Soc. V. 123. P. 7314–7319.
- Mallard W. G., Linstrom P. J. (1998) NIST Standard Reference Database [Online] // NIST Chemistry WebBook. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology. 1998. [Online] <http://webbook.nist.gov>.
- Marcus R. A. (2007) H and Other Transfers in Enzymes and in Solution: Theory and Computations, a Unified View. 2. Applications to Experiment and Computations // J. Phys. Chem. B. V. 111. P. 6643–6654.
- Mulliken R. S. (1955) Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions // J. Chem. Phys. V. 23. P. 1833–1840.
- Nedelina O. S., Brzhevskaya O. N., Degtyarev E. N. (2011) Atomic Hydrogen trapping as a Probe of Intramolecular photoelectron transfer mediated by bound acidic proton in oxyacid  $\text{AO}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  // Submitted Oxidation Communications.
- Nedelina O. S., Brzhevskaya O. N., Degtyarev E. N. (2009) Inorganic oxyacids  $\text{AO}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  as one-electron relay in acid catalysis of redox reactions // Doklady Chemistry. V. 428. P. 233–237.
- Nedelina O. S., Brzhevskaya O. N., Degtyarev E. N., Zubkov A. S. (2008) Dissociative Attachment of Low-energy Electrons (below Ionisation or Electronic Excitation Thresholds) in Frozen Aqueous Phosphate Solutions // Oxidation Communications. V. 31. P. 786–797.
- Neta P., Schuler R. H. (1972). Effect of Ionic Dissociation of Organic Compounds on their role of reaction with hydrogen atoms // J. Phys. Chem. V. 76. № 19. P. 2673–2678.

- Nguyen Minh Tho, Chandra Asit K., Zeegers-Huyskens (1998) Protonation and deprotonation energies of uracil Implications for the uracil-water complex // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. V.* 94. P. 1277–1280.
- Niessen W. von, Schirmer J., Cederbaum L. S. (1984) Computational methods for the one-particle Green's function // *Comp. Phys. Rep.* V. 1. P. 57–125.
- Prabhudesai V. S., Kelkar A. H., Nandi D., Krishnakumar E. (2005) Functional Group Dependent Site Specific Fragmentation of Molecules by Low Energy Electrons // *Phys. Rev. Lett.* V. 95. P. 143202 (1–4).
- Rappe A. K. et al. (1992) UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations // *V.* 114. P. 10024–10035.
- Rice S. A. (1980) Do Excess Electrons Migrate from Trap to Trap in Low Temperature Molecular Glasses? Some Energetic and Kinetic Considerations // *J. Phys. Chem.* V. 84. P. 1280–1286.
- Rustad J. R., Dixon D. A., Kubicki J. D., Felmy A. R. (2000) Gas-Phase Acidities of Tetrahedral Oxyacids from ab Initio Electronic Structure Theory // *J. Phys. Chem. A.* V. 104. P. 4051–4057.
- Sailer Wolfgang et al. (2003) Dissociative electron attachment to acetic acid // *Chem. Phys. Lett.* V. 378. P. 250–256.
- Sastre G., Lewis D. W., Corma A. (2000) The role of the electrostatic potential, electric field and electric field gradient on the acidity of AFI and CHA zeotypes // *Physical Chemistry Chemical Physics* V. 2. P. 177–185.
- Scheer A. M. et al. (2007) Total dissociative electron attachment cross sections of selected amino acids // *J. Chem. Phys.* V. 126. P. 174301.
- Simons Jack (2008) Molecular Anions // *J. Phys. Chem. A.* V. 112. P. 6401–6511.
- Smiechowski M., Gojdo E., Stangret J. (2009) Systematic Study of Hydration Patterns of Phosphoric (V) acid and its Mono-, Di-, and Tripotassium Salts in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. V.* 113. P. 7650–7661.
- Sun Xuejun and Lee Jeehiun K. (2008) Acidity and Proton Affinity of Hypoxanthine in the Gas Phase versus in Solution: Intrinsic Reactivity and Biological Implications // *J. Org. Chem.* V. 72. P. 6548–6555.
- Thomas R. D. (2008) When electron meet molecular ions and what happens next: dissociative recombination from interstellar molecular clouds to internal combustion engines // *Mass Spectrometry Reviews.* V. 27. P. 485–530.
- Tonzani Stefano, Greene Chris H. (2006) Low-energy electron scattering from DNA and RNA bases: Shape resonances and radiation damage // *J. Chem. Phys.* V. 124. P. 054312.
- Tzagoloff A. (1982) *Mitochondria*. N. Y.: Plenum Press. 342 p.
- Vasil'ev Y. V., Figard B., Voinov V. G., Barofsky D. F., Deinzer M. L. (2006) Resonant electron capture by some amino acids and their methyl esters // *J. Am. Chem. Soc.* V. 128. P. 5506–5515.
- Wächtershäuser G. (1988) Pyrite formation, the first energy source for life: a hypothesis // *Syst. Appl. Microbiol.* V. 10. P. 207–210.
- Zakharenko A. A., Karthikyan S., Kim K. S. (2008) Ab Initio Study of Different Acid Molecules Interacting with H<sub>2</sub>O // [Online] Cornell University Library arXiv.org. <http://arxiv.org/pdf/0802.0625v1>.

---

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ СТАДИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ С УЧАСТИЕМ ПРОЧНОСВЯЗАННЫХ СТЭКИНГ-АГРЕГАТОВ АДЕНИНА И УРАЦИЛА

---

*В. Л. Рапопорт, В. М. Малкин, Е. А. Сафаргалиева,  
К. И. Решетова, В. В. Горючко*

*НИИ физики им. В. А. Фока физического факультета СПбГУ.  
victor.rapoport@paloma.spbu.ru*

Ранее люминесцентным методом нами были обнаружены прочносвязанные стэкинг-агрегаты нуклеиновых оснований в воде, не распадающиеся даже при 85–90 °С [1]. Было предположено, что они могли играть роль предшественников РНК в химической эволюции, и была предложена схема их бесферментного размножения при циклических нагревах и охлаждениях (от 1–2 °С, где образуются Н-связи, до температуры разрыва Н-связей, например, для аденина и тимина 7 °С) смешанных растворов комплементарных оснований [1]. Эта схема экспериментально проверялась для смеси аденина и урацила ( $C = 10^{-3}$  М, pH = 7).

В первоначальном эксперименте использовалось непрерывное освещение смеси для регистрации концентрации стэкинг-димеров по интенсивности их люминесценции. Показано, что в этих условиях можно наблюдать как рост, так иногда и падение концентрации при циклических нагревах и охлаждениях. Обнаружено, что при замене непрерывного освещения на редкие короткие засветки наблюдается только монотонный рост концентрации стэкинг-димеров. Влияние света объяснено в рамках усовершенствованной схемы размножения стэкинг-димеров, включающей точку бифуркации, в которой без света на матрице одного димера из двух комплементарных мономеров образуется новый димер, а при поглощении кванта света димер-матрица диссоциирует в поле двух мономеров, присоединенных к матрице Н-связями.

### Введение

Проблема происхождения жизни является одной из важных проблем естествознания. Основным качеством живых систем является способность к размножению матричным способом на основе комплементарности аденина и тимина (урацила) и гуанина и цитозина. В настоящее время известной простейшей системой, обладающей этим свойством, является молекула РНК («мир РНК»). Однако принято считать, в частности, из-за относительно короткого времени жизни рибозы в предбиотических условиях, что миру РНК предшествовали более простые органические репликативные системы (Joyce *et al.*, 1987). Природа предшественников РНК обсуждается. Предполагалось, что ими могли быть или более простые полимеры с аналогами нуклеозидов с открытым кольцом (Joyce *et al.*, 1987) или полипептидные нуклеиновые кислоты, где сахаро-фосфатные цепи заменены на полипептидные (Nielsen *et al.*, 1991).

Как показано ниже, роль предшественников РНК и первых генетических матриц могли играть прочносвязанные стопочные агрегаты азотистых оснований в воде, обнаруженные нами по люминесценции (Рапопорт *и др.*, 2006).

Известно, что азотистые основания нуклеиновых кислот в воде образуют стопки (стэкинг-агрегаты), но они легко распадаются при нагреве (Zenger, 1987). В нашей работе (Рапопорт *и др.*, 2006) описаны обнаруженные по спектрам люминесценции и ее возбуждения прочносвязанные стопочные агрегаты аденина и аденозина в водных растворах, сохраняющиеся при 85 °С, в то время как обычные стэкинг-агрегаты в динуклеотиде ApA распадаются наполовину по данным УФ- и КД-спектроскопии уже при 27 °С (Powell *et al.*, 1972). Для обнаруженных нами стэкинг-агрегатов характерны полосы люминесценции с максимумами в области 400–500 нм и экситонные спектры возбуждения с расщеплением 3000–4000 см<sup>-1</sup>, что соответствует межплоскостному расстоянию ~ 3 Å (плотная упаковка).



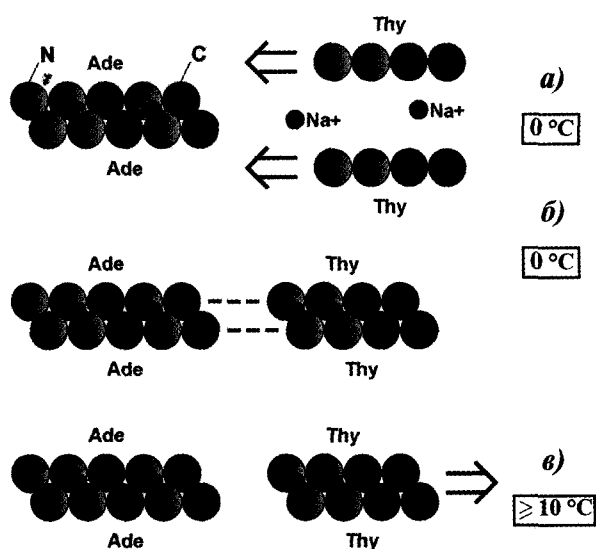


Рис. 1. Образование стэкинг-димера Thy (Ura) из двух мономеров Thy (Ura) на стэкинг-димерах Ade с участием двух ионов Na<sup>+</sup> при T ~ 0 °C с образованием дуплекса и его развалом на два стэкинг-димера при нагреве до T ≥ 6 °C (Рапопорт и др., 2006)

Концентрация прочносвязанных стопочных димеров очень мала, они не дают заметного вклада в спектр поглощения, но видны в люминесценции за счет относительно высокого квантового выхода их люминесценции (квантовые выходы люминесценции азотистых оснований в воде составляют всего  $10^{-4}$ , и такая слабая люминесценция исследуется лишь несколькими группами в мире).

Стабильность флуоресцирующих стэкинг-агрегатов позволяет рассматривать их в качестве предшественников РНК в молекулярной эволюции (прото-РНК) и первых генетических матриц с участием оснований.

Нами был предложен бесферментный механизм размножения стэкинг-агрегатов при циклических нагревах и охлаждениях смешанных водных растворов комплементарных оснований в пределах от 1 °C до температуры разрыва Н-связей (Рапопорт и др., 2006). Механизм основан на предположении, что при низкой температуре на прочносвязанном стопочном димере (или другом агрегате) одного из комплементарных оснований из мономеров может собираться прочносвязанный димер другого комплементарного основания. При этом при низкой температуре образуются Н-связи между комплементарными основаниями, которые рвутся при последующем нагреве, что приводит к освобождению вновь сформированного стэкинг-

димера (рис. 1). Естественно, возможен и обратный процесс: образование на стэкинг-димере тимина (урацила) стэкинг-димера аденина.

В последующей работе нашей группы были обнаружены прочносвязанные стэкинг-димеры других азотистых оснований в воде (тимин, урацил, гуанин), а также цитидина и двух нуклеотидов АМФ и ТМФ (Рапопорт и др., 2008). Их спектры люминесценции и ее возбуждения лежали в тех же областях, что и спектры стэкинг-димеров аденина и аденозина, и они также были устойчивы даже при 85–90 °C.

Затем была начата экспериментальная проверка предложенной схемы размножения прочносвязанных стопочных димеров в системе аденин+урацил в их смешанном водном растворе при циклических охлаждениях и нагревах в пределах 2–10 °C. Были обнаружены два явления, подтверждающие схему размножения. Во-первых, при нагреве смешанного раствора, заранее охлажденного до 2–3 °C и выдержанного при этой температуре 30 мин, вместо температурного тушения наблюдалась вспышка люминесценции при 5–7 °C, что было объяснено разрывом Н-связей между прочносвязанным стопочным димером одного основания (матрица) и вновь образованным из двух мономеров при 2–3 °C стопочным димером комплементарного основания (рис. 2), т. к. известно, что Н-связи тушат люминесценцию. Температура разрыва Н-связей в мини-спирали из стопочных димеров аденина и урацила не противоречит литературным данным по зависимости температуры диссоциации двойных спиралей из олигонуклеотидов аденина и урацила от длины олигонуклеотида. Эта температура падает от 49 °C для полимеров до 10 °C для олигонуклеотидов, состоящих из 8 мономеров (Зенгер, 1987). Для более коротких олигонуклеотидов данных нет.

Во-вторых, при циклических нагревах и охлаждениях (2–10 °C) смешанных растворов аденин+урацил был обнаружен предсказанный рост концентрации стэкинг-димеров по росту интенсивности люминесценции, которая пропорциональна концентрации для неконцентрированных растворов ( $D \leq 0,1$ ). Однако иногда наблюдался не рост, а падение концентрации стэкинг-димеров в тех же условиях эксперимента. Поиск природы этой невоспроизводимости явился содержанием этой работы.

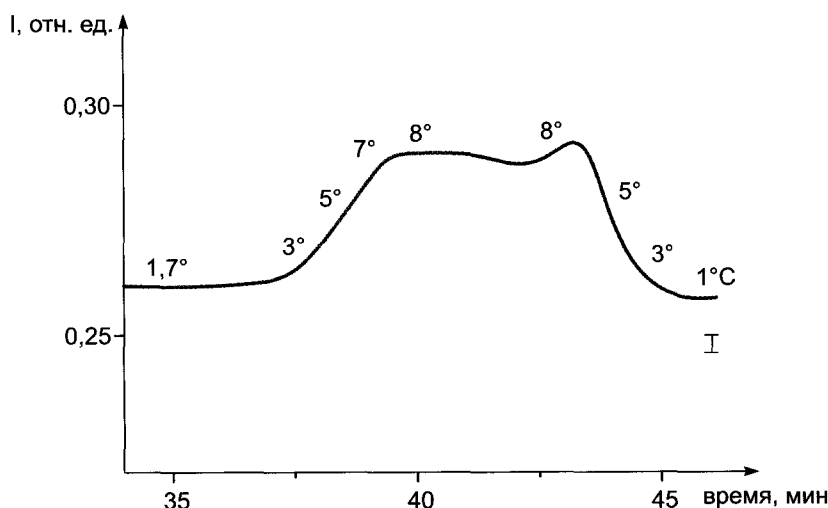


Рис. 2. Кинетика интенсивности люминесценции стэкинг-агрегатов аденина и урацила при нагреве их смешанного раствора.  $C_{\text{Ад}} = C_{\text{Ур}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  М,  $\text{pH} = 7,0$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм,  $\lambda_{\text{рег}} = 410$  нм. Цифры вдоль кривой — температура раствора в  $^{\circ}\text{C}$

## 1. Техника эксперимента

В работе использовались урацил и аденин фирмы «Serva» без дополнительной очистки. В качестве растворителя использовалась вода (бидистиллят), причем интенсивность рамановского рассеяния в ней превосходила люминесценцию примесей в 20–50 раз. При такой чистоте воды интенсивность люминесценции растворителя с фосфатным буфером ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4$  производства фирм «Sigma» и «Calbiochem») для поддержания  $\text{pH} = 7,0$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм была не более  $1/15$ – $1/25$  от интенсивности пика рамановского рассеяния, составляя менее  $1/5$  от интенсивности люминесценции образца при концентрации хромофоров  $5 \cdot 10^{-5}$ – $10^{-2}$  М, и вычиталась из суммарных спектров.

Все спектры люминесценции и их интенсивность были зарегистрированы с помощью спектрофлуориметра «Hitachi-850» (Япония) с ксеноновой лампой в качестве источника света. В приборе использован двойной монохроматор возбуждения, благодаря чему доля рассеянного света не превышает  $0,00001$  от интенсивности света выделенной полосы. Для регистрации люминесценции используется светосильный монохроматор регистрации. Прибор оборудован встроенным процессором, позволяющим получать скорректированные спектры испускания и возбуждения. В процессе измерений проводилась коррекция спектров по методу квантового счетчика (с родамином-Б).

Исследовались смешанные растворы аденина и урацила с концентрациями  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Использо-

вались стандартные фирменные кюветы  $1 \times 1$  см из нелюминесцирующего кварца.

Для изучения температурных зависимостей интенсивности люминесценции использовалась специально изготовленная приставка к прибору, основанная на эффекте Пельтье и позволяющая получать температуры в интервале от  $-50$   $^{\circ}\text{C}$  до  $+90$   $^{\circ}\text{C}$ , работающая в двух режимах. В статическом режиме приставка удерживает заданную температуру кюветы с точностью до  $0,1$   $^{\circ}\text{C}$ . В динамическом режиме кювета может нагреваться либо охлаждаться (до заранее установленной температуры) со скоростью до  $4$   $^{\circ}\text{C}$  в минуту (как правило, использовалась скорость нагрева  $1$   $^{\circ}\text{C}$  в минуту). Основные исследования проведены в интервале температур  $2$ – $10$   $^{\circ}\text{C}$ . Полосы люминесценции стэкинг-димеров аденина и урацила перекрываются, поэтому измерялась их суммарная интенсивность, пропорциональная концентрации. При этом вклад стэкинг-димеров аденина был примерно в 3 раза больше, чем стэкинг-димеров урацила.

## 2. Результаты и обсуждение

Как было сказано выше, при циклических нагревах и охлаждениях ( $2$ – $10$   $^{\circ}\text{C}$ ) смешанных растворов аденин+урацил можно получить рост, падение или неизменность концентрации стэкинг-димеров от цикла к циклу (рис. 3). В этих опытах использовалось непрерывное освещение образца

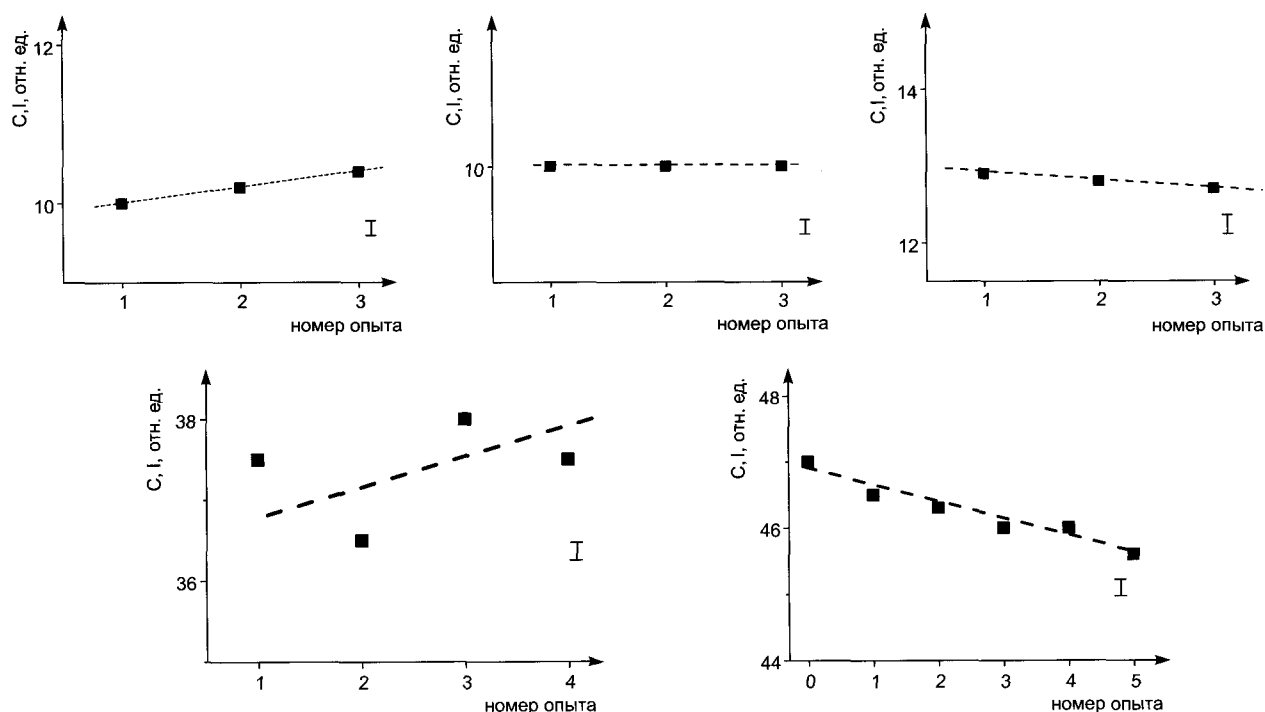


Рис. 3. Изменение концентрации стэкинг-димеров аденина и урацила при циклических нагревах и охлаждениях (2–10 °C) их смешанного раствора (приведены 5 серий с качественно различным поведением концентрации).  $C_{\text{Аде}} = C_{\text{Ура}} = 10^{-3}$  М, без буфера (pH  $\approx$  6,0),  $\lambda_{\text{возб}} = 310$  нм,  $\lambda_{\text{рег}} = 420$  нм, постоянное освещение

светом, возбуждающим люминесценцию. Было показано, что невоспроизводимость знака эффекта наблюдается как в образцах с буфером (pH 7,0) (рис. 4), так и в образцах без буфера (pH 6,0) (рис. 3). Для образцов с буфером была проведена 21 серия измерений, в каждой из которых была определена средняя скорость относительного изменения концентрации стэкинг-димеров в пересчете на один цикл. На рис. 5 приведены данные о частоте наблюдения той или иной скорости изменения концентрации стэкинг-димеров в 21 серии. Из рис. 5 видно, что падение концентрации наблюдается довольно редко (3 серии), как и неизменность концентрации (4 серии), в большинстве серий (14) наблюдался рост концентрации, причем в большинстве случаев относительная скорость роста концентрации составляла 1–3 % за цикл. Обычно в серии было 3–5 циклов, так что общий эффект составлял 3–15 %, что существенно выше погрешности эксперимента  $\approx$  1–2 %.

Нами рассматривались три возможные причины невоспроизводимости результатов: 1) старение образца, 2) влияние буфера и 3) влияние света, возбуждающего люминесценцию. На рис. 6 показана зависимость относительной скорости изменения концентрации стэкинг-димеров от воз-

раста образца. Из рис. 6 видно, что старение образца приводит к падению положительного эффекта примерно в 1,5 раза за 1 месяц хранения образца в холодильнике, но знак эффекта при этом не меняется. Присутствие буфера в растворе также не меняло качественно невоспроизводимости результатов (сравните рис. 3 и 4). Исключение постоянного освещения образца при циклических нагревах и охлаждениях резко повлияло на результаты: исчезли случаи отрицательных эффектов, результаты стали хорошо воспроизводимы. На рис. 7 показана типичная кривая роста концентрации стэкинг-димеров аденина и урацила с числом циклов нагрева и охлаждения (2–10 °C), полученная в опыте, где освещение образца для измерения интенсивности люминесценции производилось короткими засветками (1–2 мин) 5 раз за цикл, длящийся около 1 часа (выдерживание образца 0,5 часа при 2 °C, нагрев до 10 °C и охлаждение до 2 °C). Таким образом, было установлено, что диссоциация стэкинг-димеров требует поглощения света, возбуждающего люминесценцию.

Этот результат позволил нам усовершенствовать схему размножения стэкинг-димеров, представленную на рис. 1. Мы предполагаем, что после образования Н-связей между двумя мономерами

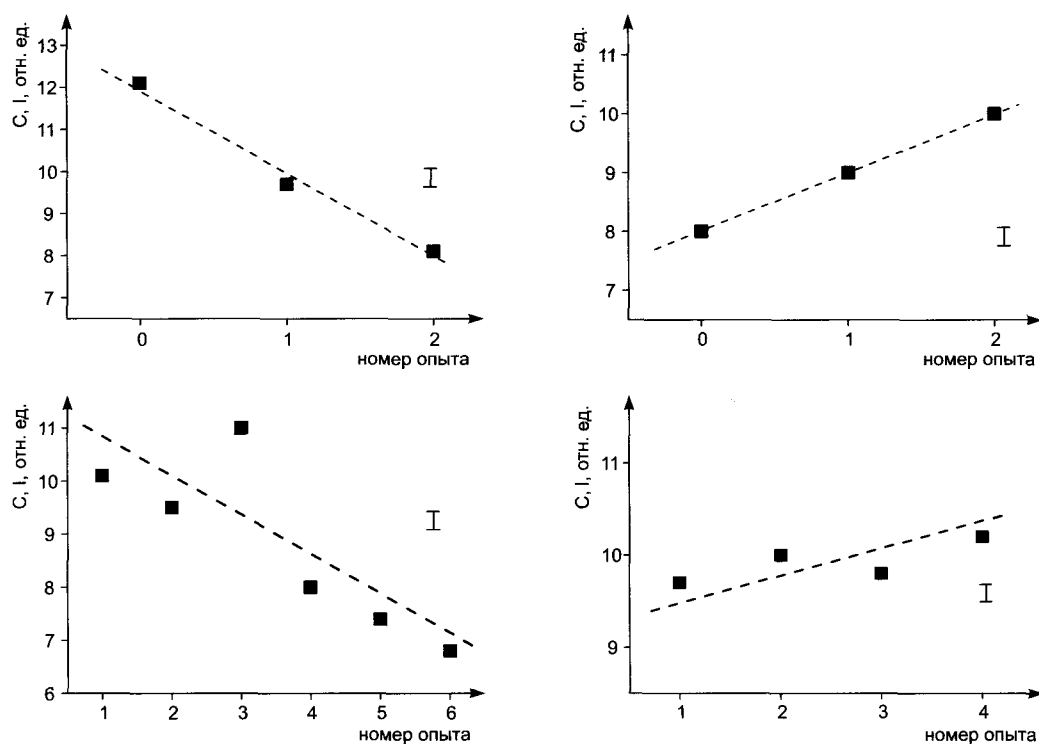


Рис. 4. Изменение концентрации стэкинг-аггатов аденина и урацила при циклических нагревах и охлаждениях (2–10 °C) их смешанного раствора (приведены 4 серии с качественно различным поведением концентрации).  $C_{Ade} = C_{Ura} = 10^{-3}$ , с буфером (pH=7,0),  $\lambda_{возб} = 340$  нм,  $\lambda_{рег} = 530$  нм (большие стэкинг-аггаты)

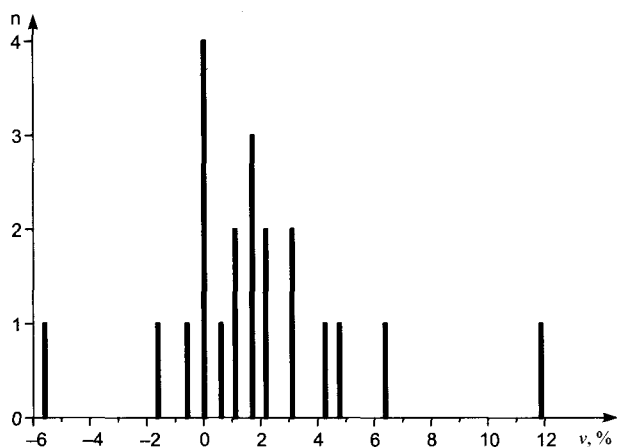


Рис. 5. Число серий ( $n$ ) с данной скоростью изменения концентрации стэкинг-димеров аденина и урацила в зависимости от величины этой скорости, усредненной по серии ( $v$ ) при циклических нагревах и охлаждениях (2–10 °C) их смешанного раствора.  $C_{Ade} = C_{Ura} = 10^{-3}$  М, pH=7,0,  $\lambda_{возб} = 310$  нм,  $\lambda_{рег} = 420$  нм, постоянное освещение

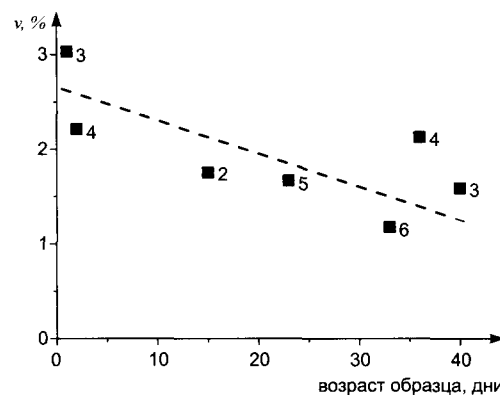
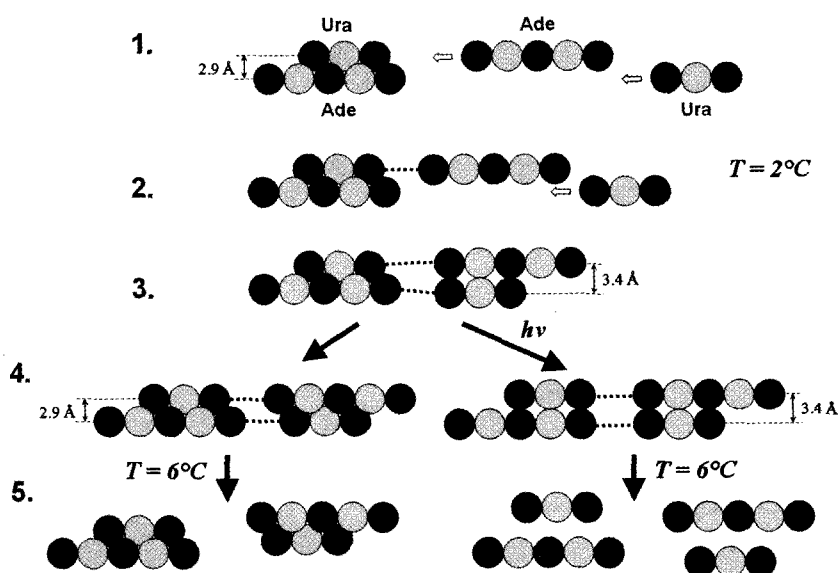


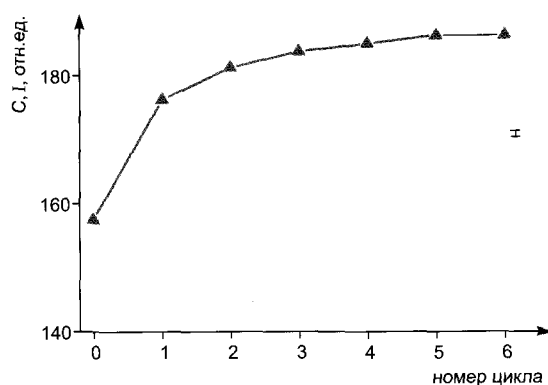
Рис. 6. Зависимость относительной скорости ( $v$ ) изменения концентрации стэкинг-димеров аденина и урацила при циклических нагревах и охлаждениях (2–10 °C) их смешанного раствора от возраста образца с момента растворения. Цифры около точек — число циклов измерений.  $C_{Ade} = C_{Ura} = 10^{-3}$  М, pH=7,0,  $\lambda_{возб} = 310$  нм,  $\lambda_{рег} = 420$  нм, постоянное освещение

аденина и урацила и стэкинг-димером аденина и урацила (рис. 8, 3) система оказывается в точке бифуркации. Если за время перехода в стэкинг-димер двух мономеров аденина и урацила старый стэкинг-димер не поглощает кванта света, то про-

цесс идет по схеме рис. 1 (рис. 8, 4, слева). В случае поглощения кванта света старым стэкинг-димером до перехода в стэкинг-димер двух мономеров аденина и урацила возбужденный старый стэкинг-димер теряет плотную упаковку (рис. 8, 4,



**Рис. 8.** Модифицированная схема процессов в смешанном растворе аденина и урацила: 1, 2 — образование Н-связей двух мономеров аденина и урацила со стэкинг-димером аденина и урацила ( $2^\circ\text{C}$ ), 3 — образование нового стэкинг-димера ( $2^\circ\text{C}$ , без света), 4 — плотная упаковка нового димера при  $2^\circ\text{C}$  без света (слева) или потеря плотной упаковки старым димером при поглощении системой кванта света (справа), 5 — освобождение плотноупакованных стэкинг-димеров друг от друга (разрыв Н-связей) при нагреве ( $\geq 6^\circ\text{C}$ ) (слева) или диссоциация неплотнупакованных стэкинг-димеров на мономеры ( $\geq 6^\circ\text{C}$ ) (справа)



**Рис. 7.** Рост концентрации стэкинг-димеров аденина и урацила при циклических нагревах и охлаждениях ( $2\text{--}10^\circ\text{C}$ ) их смешанного раствора. Регистрация при  $10^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{Ade}} = C_{\text{Ura}} = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 7,0$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 310 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{рег}} = 420 \text{ нм}$ , короткие засветки

справа). Таким образом, в случае без возбуждения светом старый плотноупакованный димер служит матрицей для образования нового, также плотноупакованного, димера. В случае же поглощения кванта света новообразованный димер (без плотной упаковки) может служить матрицей, заставляющей старый димер перейти также в состояние без плотной упаковки. При повышении температуры раствора ( $\geq 6^\circ\text{C}$ ) происходит разрыв Н-связей, плотноупакованные стэкинг-димеры расходятся,

завершая процесс образования нового стэкинг-димера на матрице старого (рис. 8, 5, слева), а стэкинг-димеры в состоянии без плотной упаковки могут диссоциировать на мономеры (рис. 8, 5, справа).

## Заключение

Изучены три возможные причины невоспроизводимости знака эффекта изменения концентрации стэкинг-димеров аденина и урацила при циклических нагревах и охлаждениях ( $2\text{--}10^\circ\text{C}$ ) их смешанного раствора: 1) влияние буфера, 2) влияние возраста образца, 3) влияние постоянного освещения в процессе опыта светом, возбуждающим люминесценцию. Показано, что невоспроизводимость связана с влиянием постоянного освещения и объяснена тем, что поглощение кванта света стэкинг-димером аденина, связанным с двумя мономерами урацила Н-связями, может привести к диссоциации стэкинг-димера аденина. В опытах с короткими редкими засветками для измерения концентрации стэкинг-димеров удалось получить воспроизводимый и монотонный рост их концентрации при циклических нагревах и охлаждениях. Предложена модифицированная схема процессов в смешанном растворе

аденина и урацила, в которой могут протекать два конкурирующих процесса: 1) образование нового стэкинг-димера урацила (без света), 2) диссоциация стэкинг-димера аденина, связанного Н-связями с двумя мономерами урацила, при поглощении им кванта света.

## Литература

- Зенгер В. (1987) Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М: Мир. 584 с.
- Рапопорт В. Л., Малкин В. М., Быков Н. А., Горючко В. В. (2008) Изучение прочносвязанных стэкинг-агрегатов адениловых и тимидиловых нуклеотидов в воде и на поверхности кварца люминесцентным методом в связи с моделированием первичных стадий химической эволюции // Происхождение и эволюция биосферы / Ред. Э. М. Галимов. М: URSS. С. 169–178.
- Рапопорт В. Л., Малкин В. М., Зорина С. В., Комаров С. М., Горючко В. В. (2006) Люминесцентное обнаружение прочносвязанных стэкинг-агрегатов аденина и аденозина в водных растворах — кандидатов на роль первых генетических матриц // ДАН. Т. 406. № 3. С. 402–406.
- Joyce G. F., Schwartz A. W., Orgel I. E., Miller S. L. (1987) The case for an ancestral genetic system involving simple analogues of the nucleotides // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. V. 84. № 13. P. 4398–4402.
- Nielsen P. E., Egholm M., Berg R. H., Buchardt O. (1991) Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide // Science. 254. № 5037. P. 1497–1500.
- Powell J.R., Richards E.G., Gratzer W.B. (1972) The nature of stacking equilibria in polynucleotides // Biopolymers. V. 11. P. 235–250.

---

## ВЛИЯНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

---

И. А. Наговицын<sup>(\*)</sup>, <sup>(\*\*)</sup>, Г. К. Чудинова<sup>(\*)</sup>,  
Г. В. Синько<sup>(\*\*\*)</sup>, Г. Г. Комиссаров<sup>(\*\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> Центр естественно-научных исследований  
Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН.  
*langmuir@rambler.ru, galkon@list.ru*

<sup>(\*\*)</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН.  
*komiss@chph.ras.ru, gkomiss@yandex.ru*

<sup>(\*\*\*)</sup> Российский федеральный ядерный центр —  
Всероссийский научно-исследовательский институт  
технической физики им. Е. И. Забабахина.  
*g.v.sinko@vniitf.ru*

Пероксид водорода рассматривается как фактор, влиявший на формирование фотоактивных макромолекулярных систем в абиотический период эволюции Земли и на формирование оксигенного фотосинтеза. Исследовано изменение свойств модельных пигмент-содержащих систем в растворах и пленках Ленгмюра под действием пероксида водорода. Проведены расчеты энергетических параметров ассоциатов хлорофилла *a* с водой и пероксидом водорода с использованием программы Gaussian 03.

### Введение

В настоящей работе исследования проводили в соответствии с новой концепцией фотосинтеза, где пероксид водорода (ПВ) является источником кислорода (водорода) в природных процессах (Комиссаров, 2003). ПВ мог играть существенную роль в формировании гомохиральности биоорганического мира, участвуя в абиогенном синтезе органических соединений (Комиссаров, 2003). Проведенный нами анализ показывает, что ПВ является несомненным участником процессов, исследованных в тех многочисленных экспериментах, которые моделируют условия образования органических соединений на Земле в абиотический период (Комиссаров, 2003).

В последние годы большое внимание уделяется сигнальной роли активных форм кислорода в биохимических процессах животных и растительных организмов. В отличие, например, от синглетного кислорода и супероксид анион радикала, сигнальная роль ПВ, из-за его большей стабиль-

ности, наиболее исследована. Активные формы кислорода действуют как вторичные мессенджеры, необходимые для адекватного ответа растительных клеток, в том числе и на уровне генной экспрессии (Полесская, 2007). Логично предположить, что ПВ мог существенно влиять на фотохимические характеристики фотоактивных систем в абиогенный период эволюции, а также оказывать регулирующее действие на биохимические процессы первичных одноклеточных организмов. Однако в ряде работ (например, в работе (Rothschild, 2008)) роль ПВ сводится к вызыванию окислительного стресса, приводящего к разрушению мембран, белков и пигментов. Тем не менее, в настоящее время роли ПВ в эволюции биосферы уделяется все большее внимание. ПВ мог быть донором электрона для фотосистемы II на ранних этапах эволюции (Bader, 1994; McKay, Hartman, 1991; Rutherford, Nitschke, 1996; Samuilov, 1997). Бланкеншип и Хартман полагают, что ПВ играл решающую роль в происхождении оксигенного фотосинтеза (Blankenship R. E., Hartman, 1998).

Оледенения в архее и раннем протерозое могли быть причиной интенсивной фотохимической продукции ПВ и его депонирования в толще льда. Таким образом, ПВ мог быть одним из решающих факторов в эволюции оксигенного фотосинтеза (Liang *et al.*, 2006). Дополнительный интерес представляет недавнее обнаружение ПВ в межзвездном пространстве (Bergman *et al.*, 2011). Также ПВ, по-видимому, образовывался в самый ранний период истории Земли при метеоритной бомбардировке (Managadze, 2009).

Нами исследованы комплексы сывороточных альбуминов и порфиринов, которые рассматриваются как модельные системы природных пигмент-белковых комплексов. Проведены расчеты энергетических параметров ассоциатов хлорофилла *a* с водой и пероксидом водорода.

## 1. Методика эксперимента

Использовали без дополнительной очистки мезотетрафенилпорфирин (ТФП), его цинковый комплекс (ZnТФП), фуллерен-С60, сывороточные альбумины быка (САБ) и человека (САЧ) компании Aldrich.

Комплексы с белками готовили перемешиванием при комнатной температуре водно-солевого (0,1 М NaCl) раствора альбумина ( $10^{-5}$  М) и раствора пигмента в хлороформе (для спектроскопии, Uvasol) до испарения последнего, растворы отфильтровывали. Получали мольные соотношения САЧ : ТФП = 10 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 6 и комплексы САБ : ТФП = 1 : 2. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu UV-1800, спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре SHIMADZU RF-5300рс.

Ленгмюровские пленки готовили на установке молекулярного наслаивания Joysе Loeb (Великобритания). Использовали раствор САБ-ТФП с концентрацией САБ равной  $10^{-5}$  М в 0,1 М NaCl; субфаза — 0,05 М KCl. Раствор ПВ добавляли к САБ-ТФП таким образом, чтобы его концентрация составляла  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  М. Для приготовления пленок порфиринов их растворы в хлороформе с концентрациями 0,6 мг/мл наносили на водную субфазу, не содержащую солей. Смеси ZnТФП и фуллерена-С60 готовили в хлороформе, навеску фуллерена-С60 в хлороформе предварительно об-

рабатывали ультразвуком в течение 45 минут на установке Branson 1510. Пленки переносили на кварцевые подложки и SnO<sub>2</sub> — оптически прозрачные электроды (SnO<sub>2</sub>-ОПЭ) — методом Ленгмюра—Шефера при поверхностном давлении 15 мН/м.

Измерение фотовольтаических характеристик проводили на компьютеризированной установке, собранной в лаборатории фотобионики ИХФ РАН, в режиме реального времени при различных сопротивлениях нагрузки ( $R_H$ ) (от  $10^3$  до  $10^7$  Ом). Схема установки приведена в (Наговицын и др., 2004а). SnO<sub>2</sub>-ОПЭ и хлорсеребряный электрод сравнения находились в двух кюветах, связанных солевым мостиком, содержащих 0,1 М раствор KCl. Для освещения использовали источник белого света с мощностью светового потока 80 мВ/см<sup>2</sup>. Представленные ниже значения фотопотенциала являются средним арифметическим измерений на 3–5 SnO<sub>2</sub>-ОПЭ электродах.

## 2. Влияние пероксида водорода на оптические свойства комплексов мезотетрафенилпорфирина и сывороточных альбуминов

Адсорбция порфириновых молекул на поверхности или образование агрегированных структур приводит к смещению красной границы активного излучения в длинноволновую область, следовательно, по сравнению с газовой фазой увеличивается доля солнечного излучения, которая могла быть использована в абиогенном синтезе. Получены комплексы САЧ : ТФП при различных мольных соотношениях компонентов. Для комплексов САЧ : ТФП = 10 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 6 максимум полосы Соре ТФП смещается батохромно с 419 до 423 нм при увеличении количества ТФП, нанесенного на САЧ. Полосы в спектрах уширены по сравнению с полосами в спектре ТФП в хлороформе. Форма спектров поглощения (рис. 1) незначительно изменяется с увеличением количества ТФП, нанесенного на альбумин; взаимодействие (агрегация) порфириновых молекул выражено значительно слабее, чем в пленках Ленгмюра—Шефера. Так, в хлороформе максимум полосы Соре располагается при 418 нм и смещается до



437 нм в однокомпонентных пленках ТФП (Наговицын и др., 2005). Зависимости оптической плотности в области полосы Сорс и интенсивности флуоресценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм,  $\lambda_{\text{em}} = 658$ –660 нм) от количества ТФП близки к линейным; оптическая плотность увеличивается от 0,004 до 0,027, интенсивность флуоресценции от 1,66 до 5,11 отн. ед. (для растворов, разбавленных до содержания САЧ  $10^{-7}$  М). Зависимости интенсивности флуоресценции белка ( $\lambda_{\text{ex}} = 280$  нм,  $\lambda_{\text{em}} = 340$  нм) от количества нанесенного ТФП нелинейны, интенсивность флуоресценции белка с увеличением количества ТФП изменяется незначительно.

Поскольку в исследованном интервале соотношений САЧ : ТФП изменение количества ТФП не приводит к качественным изменениям оптических характеристик комплексов, для исследования влияния ПВ было выбрано только одно соотношение. Комплексы ТФП готовили с бычьим сывороточным альбумином. Исследования влияния ПВ проводили с растворами комплексов САБ : ТФП = 1 : 2. Регистрировали изменение флуоресценции комплексов САБ : ТФП ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм,  $\lambda_{\text{em}} = 658$  нм) в растворе в течение 20 минут после добавления ПВ ( $10^{-6}$ – $10^{-2}$  М). Полученные зависимости (не показаны) во всех случаях немонокотны и отличаются для различных концентраций ПВ. Максимальные наблюдаемые изменения интенсивности флуоресценции для раствора САБ : ТФП без добавления ПВ и при добавлении ПВ  $10^{-6}$  М близки и составляют около 25 %. При увеличении концентрации ПВ явно выражено снижение интенсивности флуоресценции, величина которого составляет 34–46 %. Примеры зависимостей относительной интенсивности флуоресценции комплексов САБ : ТФП в водно-солевом растворе (0,1 М NaCl) от концентрации ПВ приведены на рис. 2. Добавление ПВ даже в низких концентрациях, близких к физиологическим, приводит к заметному изменению интенсивности флуоресценции комплексов. По мере хранения растворов (+ 4 °C) происходят незначительные изменения в спектрах поглощения. Так, величина оптической плотности в максимуме полосы Сорс контрольного образца САБ : ТФП = 1 : 2 (без добавления ПВ) за 23 дня уменьшалась всего на 1,9 %, а изменение интегральной оптической плотности (площадь под кривой спектра поглощения) составило 4,7 %.

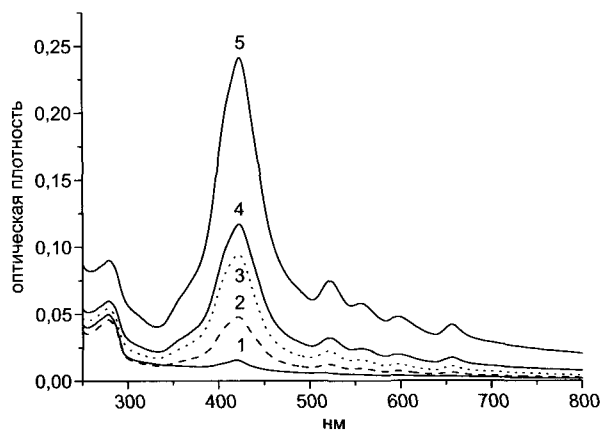


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов САЧ : ТФП в 0,1 М NaCl. [САЧ] =  $10^{-6}$  М. Мольное соотношение компонентов в исходном растворе для приготовления комплекса САЧ : ТФП = 10 : 1 (кривая 1), 1 : 1 (кривая 2), 1 : 2 (кривая 3), 1 : 3 (кривая 4) и 1 : 6 (кривая 5)

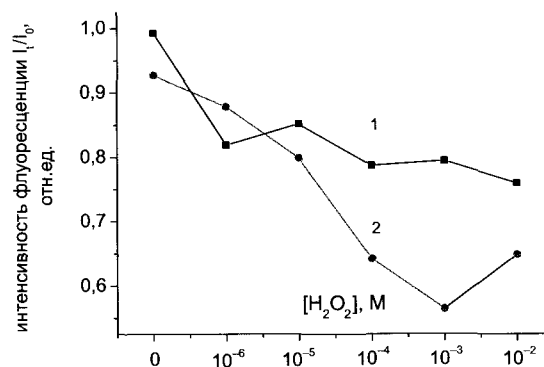


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции комплексов САБ : ТФП  $10^{-7}$  М в водно-солевом растворе (0,1 М NaCl) от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе через 200 с (1) и через 1000 с (2) после добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$

### 3. Влияние пероксида водорода на поведение лентмюровских монослоев комплексов мезотетрафенилпорфирина и сывороточного альбумина

Активные формы кислорода, в том числе ПВ, могут оказывать различные действия на функционирование пигмент-белковых комплексов, механизмы которого в настоящее время изучены слабо. Предполагается, во-первых, прямое воздействие и окисление белков, во-вторых, образование вторичных мессенджеров как результат реакций окисления активными формами кислорода других соединений, и, в третьих, регуляция работы ферментных

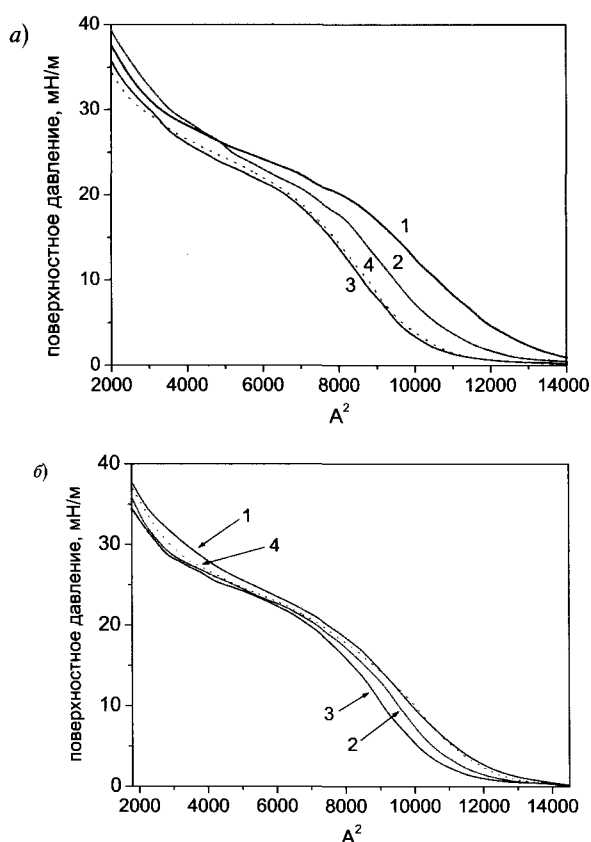


Рис. 3. Изотермы сжатия комплексов САБ : ТФП  $10^{-5}$  М: (а) — сразу после добавления пероксида водорода (ПВ) в раствор комплекса; (б) — через трое суток без повторного добавления ПВ. 1 — без добавления ПВ; 2 —  $10^{-6}$  М ПВ; 3 —  $10^{-5}$  М ПВ; 4 —  $10^{-4}$  М ПВ

систем изменением редокс-статуса клетки, который зависит от концентрации активных форм кислорода (Полесская, 2007). Перераспределение энергии в фотосинтетической мембране зависит от зарядового состояния пигмент-белковых комплексов и электростатических взаимодействий между ними, регулирующих конформационное состояние мембраны. Приведенные ниже результаты показывают, что ПВ в физиологических концентрациях может оказывать влияние на конформационное состояние белка.

При исследовании монослойных пленок Ленгмюра комплексов САБ : ТФП = 1 : 2 при добавлении ПВ в наносимый на субфазу (0,05 М КСl) раствор во всех случаях наблюдали уменьшение величин молекулярной площади. На рис. 3 приведены изотермы сжатия комплексов, на рис. 4 молекулярные площади, полученные для растворов с добавлением различных концентраций ПВ. Так, сразу после приготовления растворов при поверхностном давлении 15 мН/м молекулярная площадь комплексов САБ : ТФП составляет 9505, 8556, 7914, 7806  $\text{\AA}^2$

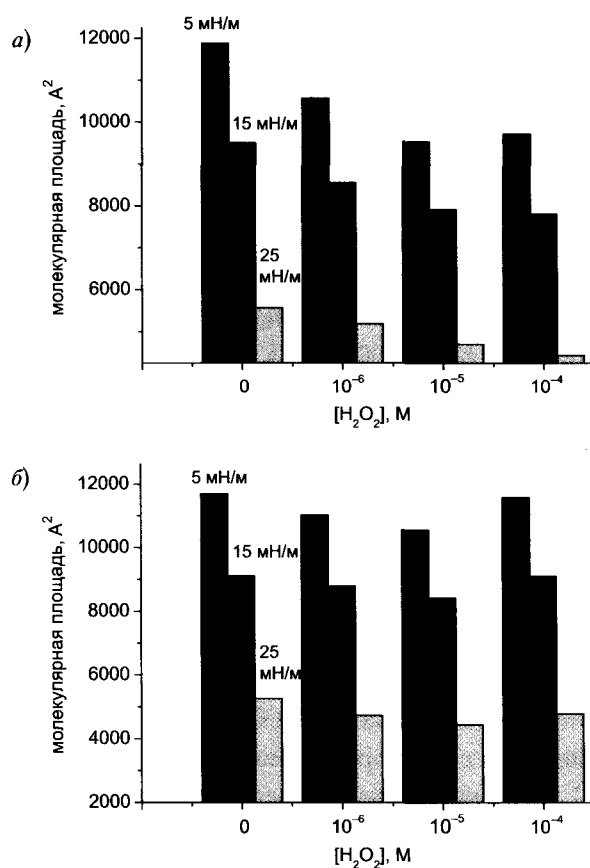


Рис. 4. Молекулярные площади комплексов САБ : ТФП в монослое: (а) — сразу после добавления пероксида водорода (ПВ) в раствор комплекса; (б) — через трое суток без повторного добавления ПВ.

для растворов с концентрацией ПВ 0,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  М соответственно (рис. 3а). Такое уменьшение молекулярной площади может быть связано с конформационными изменениями белковой глобулы. Через трое суток (рис. 3б) разница в значения молекулярной площади нивелируется и для растворов с концентрацией ПВ 0,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  М молекулярная площадь комплексов САБ : ТФП составляет 8811, 8487, 8146, 8812  $\text{\AA}^2$ , соответственно.

#### 4. Влияние пероксида водорода на фотовольтаические свойства пленок смеси Zn комплекса мезотетрафенилпорфирина и фуллерена-С60

С девяностых годов прошлого века большое количество работ посвящено исследованию ковалентно связанных диад и триад фотоактивных со-

единений, содержащих фуллерены, причем авторы многих работ считают, что такая постановка задачи может способствовать выяснению механизмов первичных процессов фотосинтеза (Kuciauskas et al., 1996; Kodis et al., 2004; Deviprasad et al., 2006; Zhan et al., 2010). В 2010 г. фуллерены были обнаружены в космическом пространстве (Cami et al., 2010). Г. Г. Манагадзе, моделируя воздействие метеоритных ударов, продолжавшихся в течение 500–600 млн лет на ранних этапах эволюции Земли, обнаружил образование фуллеренов-С60, фуллеренов-С70 и более тяжелых углеродных структур (Манагадзе, 2009). Таким образом, можно считать весьма вероятным наличие фуллеренов в добиотический период эволюции на Земле. Фуллерены могли являться частью фотоактивных кластеров — предшественников современных фотосинтетических структур. В связи с этим нами предприняты попытки исследовать оптические и фотовольтаические характеристики комплексов Zn комплекса мезотетрафенилпорфирина и фуллере-на-С60 в присутствии пероксида водорода.

Исследовано поведение пленок смеси ZnТФП: фуллерен-С60 на поверхности раздела фаз вода—воздух. Молекулярная площадь ZnТФП в однокомпонентной пленке уменьшается от 36,9 до 19,5 Å<sup>2</sup> при повышении поверхностного давления (ПД) от 1 до 20 мН/м. В аналогичных условиях молекулярная площадь безметалльного ТФП составляет 6–10 Å<sup>2</sup>, по-видимому, образование Zn комплекса существенно снижает склонность пигмента к агрегации. На рис. 4 приведены зависимости величин молекулярной площади смесей ZnТФП: фуллерен-С60 от массового соотношения компонентов. Линия, которую можно провести между значениями молекулярной площади однокомпонентных пленок (пример — рис. 5 б, смесь ZnТФП: фуллерен-С60, сплошная линия, ▲ — 5 мН/м) соответствует гипотетическому отсутствию взаимодействия компонентов в смеси. Большие значения молекулярной площади в пленках смеси по сравнению со значениями этой линии говорит о том, что взаимодействие компонентов в пленке происходит с образованием комплекса, молекулярная площадь которого больше суммы площадей индивидуальных веществ. Максимумы полос поглощения ZnТФП незначительно изменяются при добавлении фуллере-на-С60 (табл. 1), и только при избытке (75 % масс.) нано-

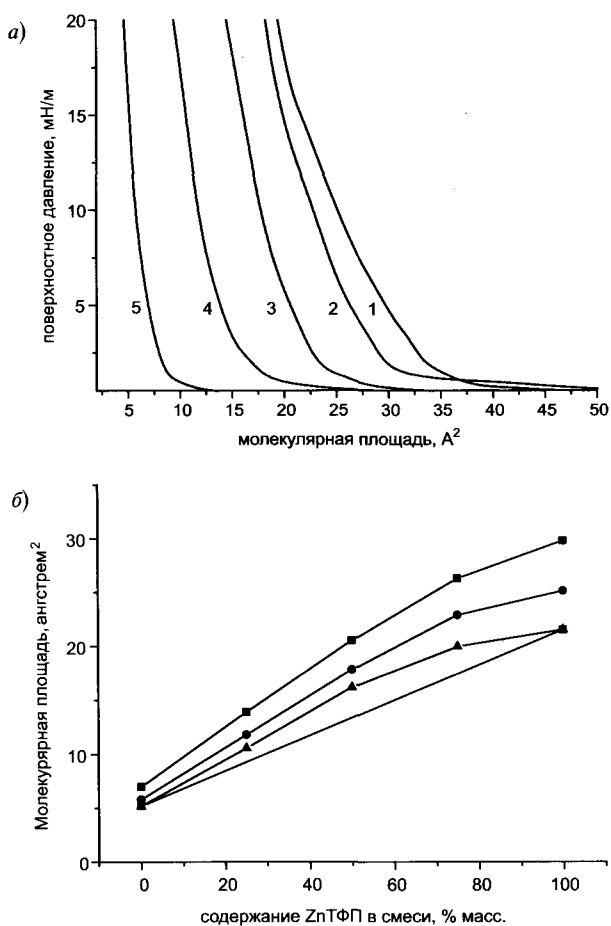


Рис. 5. (а) — изотермы сжатия пленок ZnТФП: фуллерен-С60 = 1 : 0 (кривая 1), 3 : 1 (кривая 2), 1 : 1 (кривая 3), 1 : 3 (кривая 4), 0 : 1 (кривая 5); (б) — зависимость молекулярной площади от массового соотношения компонентов в пленке Ленгмюра—Шефера смесей ZnТФП: фуллерен-С60. ▲ — 5 мН/м; ● — 10 мН/м; ■ — 15 мН/м

Таблица 1

Положение максимумов в спектре поглощения  
монослойных пленок Ленгмюра—Шефера  
ZnТФП: фуллерен-С60

Массовое соотношение компонентов в смеси ZnТФП: фуллерен-С60	Положение максимумов в спектре поглощения, нм
1 : 0	437, 555, 588
3 : 1	438, 554, 589
1 : 1	437, 555, 587
1 : 3	439, 555

структур наблюдали для пленок смеси ZnТФП: фуллерен-С60 батохромное смещение полосы Core на 2 нм. Предварительные эксперименты показали увеличение фотопотенциала (ФП) в 2 и более раза при избытке фуллере-на-С60 (75 % масс.) по срав-

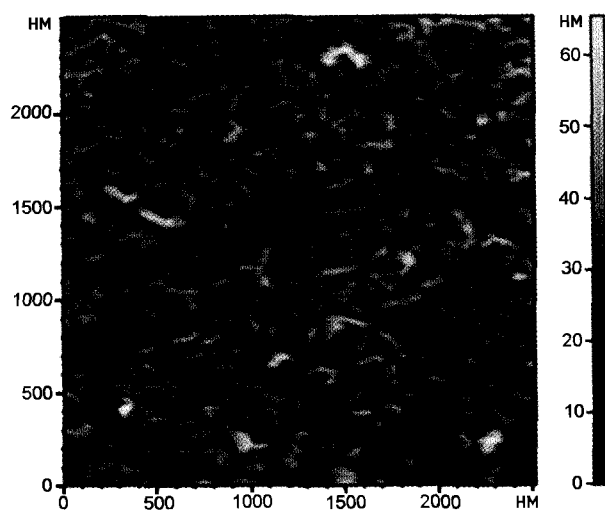


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности пленок смеси ZnТФП : фуллерен-С60 в массовом соотношении 4 : 1

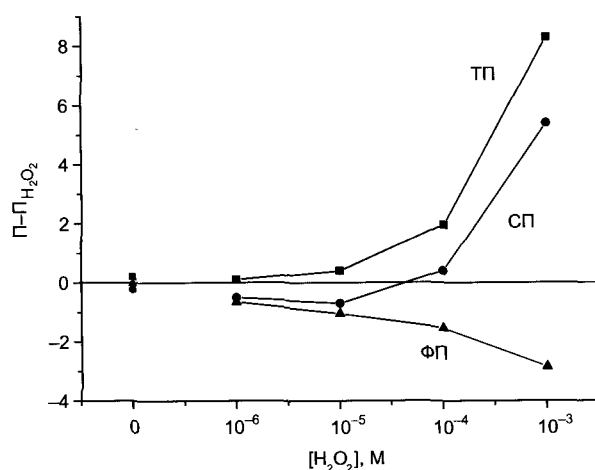


Рис. 7. Приращение темного (ТП), светового (СП) и фотопотенциала (ФП) пленок Ленгмюра—Шефера смеси ZnТФП : фуллерена-С60 = 3 : 1

нению с ФП однокомпонентных пленок порфирина. Структуру пленок контролировали методом атомно-силовой микроскопии (рис. 6).

Исследовано влияние ПВ на величину потенциала пленок смеси ZnТФП : фуллерен-С60 в массовом соотношении 3 : 1 (рис. 7). При измерении ФП в кювету (20 мл) добавляли последовательно по 200 мкл раствора ПВ высокой концентрации таким образом, чтобы его концентрация в кювете составляла  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  М. Во всех случаях наблюдали падение ФП при добавлении ПВ. Например, при добавлении ПВ в концентрации  $10^{-3}$  М изменение ФП составляет  $-2,85$  мВ, т. е. 31 % от усредненной величины ФП без добавления ПВ.

## 5. Исследования равновесных положений молекул воды и пероксида водорода в ассоциации с молекулами хлорофилла *a*

Использованные нами ранее порфириновые соединения рассматриваются нами как синтетические аналоги природных фотосинтетических пигментов — хлорофиллов (Комиссаров, 2003). Фотохимические свойства порфириновых соединений и хлорофиллов сравнимы (Ханова, Тарасевич, 1977; Рудаков и др., 1985; Теренин; Илатовский и др., 1993). Использование порфиринов в большей части нашего исследования объясняется их более высокой стабильностью, дешевизной и большими значениями фототоков и фотопотенциалов в пленках при одинаковых условиях приготовления по сравнению с хлорофиллами. Задачей исследования было выявления степени воздействия ассоциированного с пигментами ПВ по сравнению с водой на энергетические параметры ассоциатов.

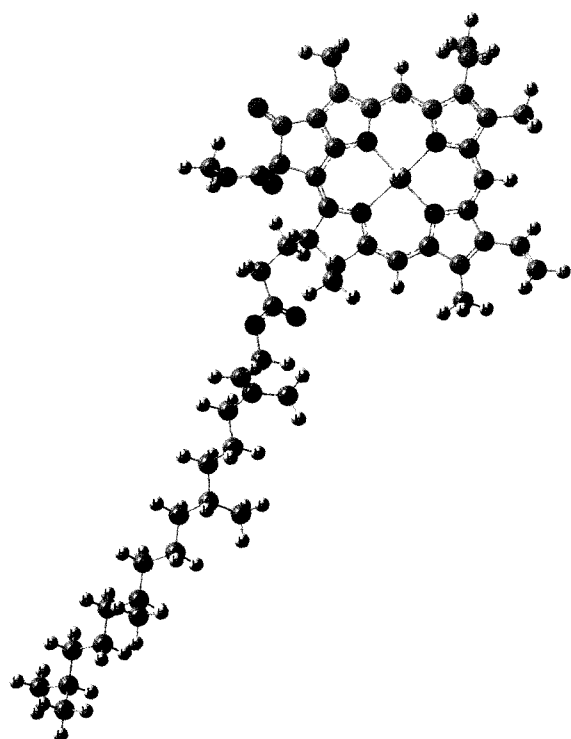
Изучение взаимодействия хлорофилла *a* с молекулами воды и ПВ проводилось с использованием программы Gaussian 03. Расчеты выполнены с набором базисных функций 6–31G в DFT приближении, с использованием обменно-корреляционного функционала PBE1PBE. На рис. 8 приведена структура молекулы хлорофилла *a*, на рис. 9 — ассоциаты хлорофилла *a* с водой (*a*) и ПВ (*b*). Полная энергия и энергия связи молекул воды и ПВ в ассоциатах даны в табл. 2. Как видно из данных табл. 2, энергия связи хлорофилла *a* с водой больше, чем с ПВ примерно на 2,2 ккал/моль (0,095 эВ).

В исследованных нами ленгмюровских пленках порфирины находятся в агрегированном состоянии (Наговицын и др., 2004а; Наговицын и др., 2005; Наговицын и др., 2004б). В природном фотосинтетическом аппарате растений пигменты также находятся в составе агрегатов (Amerongen et al., 2000); первичный донор фотосистемы II представляет собой димер хлорофилла *a* (Renger G, Renger T., 2008). Увеличение батохромного сдвига полос в спектре поглощения с ростом количества ТФП, нанесенного на сывороточный альбумин (см. выше) также говорит об образовании ассоциатов ТФП. Было решено провести расчеты параметров ассоциатов димеров хлорофилла *a* с водой и ПВ.

Таблица 2

Полные энергии  $E$  и энергии связи  $\Delta E$  хлорофилла  $a$  с молекулой воды и пероксида водорода

	$E$ (Hr)	$\Delta E$ (ккал/моль)	$\Delta E$ (эВ)
Хлорофилл $a + H_2O$	-3007,8090934	19,42	0,843
Хлорофилл $a + H_2O_2$	-3082,8527245	17,19	0,746
Димер хлорофилла $a + H_2O$	-5939,2928333	12,42	0,539
Димер хлорофилла $a + H_2O_2$	-6014,3451925	15,30	0,664

Рис. 8. Рассчитанная структура молекулы хлорофилла  $a$ 

Из двух молекул хлорофилла  $a$  возможно построить ряд различных комплексов. Рассмотрев несколько конфигураций димеров хлорофилла  $a$ , мы выбрали для дальнейших исследований одну, имеющую максимальную энергию связи, равную

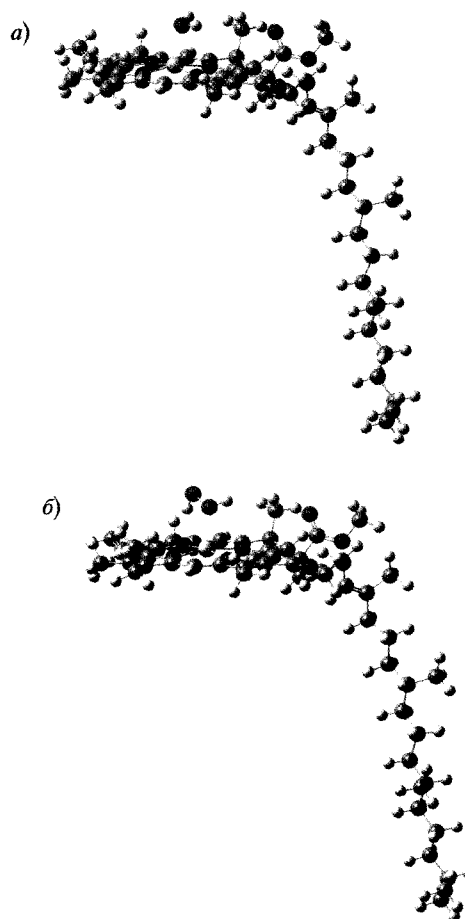
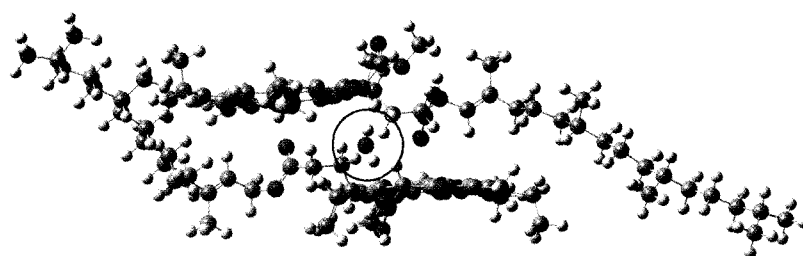


Рис. 9. Комплексы хлорофилла  $a$ : (а) — с водой; (б) — с пероксидом водорода. Молекулы воды (на рисунке а) и пероксида водорода (на рисунке б) расположены в окрестности атомов магния

33,8 ккал/моль (1,467 эВ). Структура этого комплекса показана на рис. 10. Полная энергия комплекса равна -5862,9 Hr. Полные энергии и энергии связи ассоциатов димеров с водой и ПВ приведены в табл. 2. В противоположность мономерному хлорофиллу  $a$  большая энергия связи наблюдается у димера с ПВ. Таким образом, образование агрегатов качественно влияет на фотохимические свойства пигментов. Отметим также уменьшение энергии

Рис. 10. Структура димера хлорофилла  $a$ , ассоциированного с молекулой воды

связей как воды, так и ПВ с димерными формами хлорофилла *a* по сравнению с мономерами.

Итак, присутствие пероксида водорода на ранних этапах эволюции биосферы как в добиотический период, так и в период существования первичных клеточных форм жизни в настоящее время не вызывает сомнений. Пероксид водорода мог оказывать существенное влияние на фотохимические характеристики пигментов, их ассоциатов с белками и, таким образом, являться одним из решающих факторов, влиявших на возникновение и эволюцию кислородного фотосинтеза на Земле.

## Литература

- Илатовский В. А., Шапошников Г. П., Осипов Ю. М. (1993) Зависимость фотоактивности пленок экстраординированных фталоцианинов от распределения электронной плотности в молекулах // *Биофизика*. Т. 38. № 3. С. 554.
- Комиссаров Г. Г. (2003) Фотосинтез: физико-химический подход. М.: URSS. 224 с.
- Манагадзе Г. Г. (2009) Плазма метеоритного удара и добиологическая эволюция. М.: Физматлит. 352 с.
- Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Савранский В. В., Комиссаров Г. Г. (2004) Фотовольтаические свойства ленгмюровских пленок хлорофилла *a* и  $\beta$ -каротина // *Биофизика*. Т. 49. №. 4. С. 646–651.
- Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Щербаков Д. Ю., Савранский В. В., Комиссаров Г. Г. (2005) Фотовольтаические свойства двухкомпонентных ленгмюровских пленок  $\beta$ -каротина и мезотетрафенилпорфирина // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. № 4. С. 15–25.
- Наговицын И. А., Щербаков Д. Ю., Чудинова Г. К., Савранский В. В., Комиссаров Г. Г. (2004) Влияние пероксида водорода на фотовольтаические свойства ленгмюровских пленок порфиринов // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. № 2. С. 3–10.
- Полесская О. Г. (2007) Растительная клетка и активные формы кислорода: учебное пособие / Ред. И. П. Ермаков. М.: КДУ. 140 с.
- Рудаков В. М., Илатовский В. А., Дмитриев И. Б. и др. (1985) Влияние модификации молекул порфиринов на фотовольтаическую активность тонких пигментных пленок // *ДАН СССР*. Т. 284. № 6. С. 1427–1429.
- Теренин А. Н. (1967) Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений // Л.: Наука. 616 с.
- Ханова Л. А., Тарасевич М. Р. (1977) Электрохимическое поведение адсорбированных пленок хлорофилла // *ДАН СССР*. Т. 234. С. 211.
- Amerongen H. van, Valkunas L., Grondelle R. van (2000) *Photosynthetic Exciton*. Singapore: World Scientific.
- Bader K. P. (1994) Physiological and evolutionary aspects of the  $O_2/H_2O$ -cycle in cyanobacteria // *Biochim. Biophys. Acta*. V. 1188. P. 213–219.
- Bergman P., Parise B., Liseau R., Larsson B., Olofsson H., Menten K. M., Güsten R. (2011) Detection of interstellar hydrogen peroxide // *Astronomy & Astrophysics*. V. 531. L8.
- Blankenship R. E., Hartman H. (1998) The Origin and Evolution of Oxygenic Photosynthesis // *Trends Biochem. Sci.* V. 23. P. 94–97.
- Cami J., Bernard-Salas J., Peeters E., Malek S. E. (2010) Detection of C60 and C70 in a Young Planetary Nebula // *Science*. V. 329. №. 5996. P. 1180–1182.
- Deviprasad G. R., Smith P. M., Zandler M. E., Rogers L. M., D'Souza F. (2006) Fluorophore(s) appended fullerene dyads and triads for probing photoinduced energy transfer: syntheses, electronic structure, and fluorescence studies // *Photosynth. Res.* V. 87(1). P. 105–114.
- Kodis G., Liddell P. A., Moore A. L., Moore T. A., Gust D. (2004) Synthesis and photochemistry of a carotene-porphyrin-fullerene model photosynthetic reaction center // *Journal of Physical Organic Chemistry*. V. 17. №. 9. P. 724–734.
- Kuciauskas D., Lin S., Seely G. R., Moore A. L., Moore T. A., Drovetskaya T., Reed C. A., Boyd D. W. (1996) Energy and Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyads // *J. Phys. Chem.* V. 100. №. 39. P. 15926–15932.
- Liang M.-C., Hartman H., Kopp R. E., Kirschvink J. L., Yung Y. L. (2006) Production of hydrogen peroxide in the atmosphere of a Snowball Earth and the origin of oxygenic photosynthesis // *PNAS*. V. 103. № 50. P. 18896–18899.
- McKay C. P., Hartman H. (1991) Hydrogen peroxide and the evolution of oxygenic photosynthesis // *Origins Life Evol. Biosphere*. V. 21. P. 157–163.
- Renger G., Renger T. (2008) Photosystem II: The machinery of photosynthetic water splitting // *Photosynth. Res.* V. 98. №. 1–3. P. 53–80.
- Rothschild L. J. (2008) The evolution of photosynthesis... again? // *Phil. Trans. R. Soc. B*. V. 363. P. 2787–2801.
- Rutherford A. W., Nitschke W. (1996) / Eds. H. Baltscheffsky. *Origin and Evolution of Biological Energy Conversion*. N. Y.: VCH Publishers. P. 143–175.
- Samuilov V. D. (1997) Photosynthetic oxygen: the role of  $H_2O_2$ : a review // *Biochemistry (Moscow)*. V. 62. P. 451–454.
- Zhan W., Jiang K., Smith M. D., Bostic H. E., Best M. D., Auad M. L., Ruppel J. V., Kim C., Zhang X. P. (2010) Photocurrent Generation from Porphyrin/Fullerene Complexes Assembled in a Tethered Lipid Bilayer // *Langmuir*. V. 26. №. 19. P. 15671–15679.

---

## АССОЦИАЦИЯ ОЛИГОГЛИЦИНОВ НА СЛЮДЕ

---

С. В. Цыганкова, А. А. Формановский, А. А. Чинарев,  
А. Б. Тузилов, Н. В. Бовин

Институт биоорганической химии  
им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН.  
bovin@carb.ibch.ru

В гипотезе самопроизвольного зарождения жизни на Земле важное место занимает стадия обособления пребиотического вещества от окружающей среды. Мы предполагаем, что про-клетка могла быть построена из супрамолекулярных полиглициновых везикул, так как для полиглицина характерна активная и минерал-промотированная самосборка и возможность селективной адсорбции АТФ, глицин же является широко распространенной пребиотической молекулой. Показано, что движущая сила самоассоциации глициновых олигомеров резко возрастает, если молекулы организованы в так называемые антенные структуры, где две, три или четыре коротких молекулы (Gly<sub>7</sub>) олигоглицина ковалентно соединены в одной точке. В то же время, на широко распространенном минерале — слюде — возможна сборка значительно более коротких олигомеров глицина, в том числе линейных. Эти данные свидетельствуют о разнообразии путей и механизмов формирования полиглициновой везикулы, то есть, значительно более широких возможностях, чем предполагалось ранее. В данной работе с помощью атомно-силовой микроскопии исследованы серии антенных и линейных олигоглицинов, представлены сравнительные данные по их способности к ассоциации в самопроизвольном режиме, а также роли слюды в формировании ассоциатов.

### Введение

Ключевую роль в гипотезе самопроизвольного зарождения жизни на Земле играет стадия первоначального обособления от окружающей среды того пребиотического вещества, из которого в дальнейшем формировалась про-клетка. Первичный вариант клеточной оболочки мог быть совершенно непохож на фосфолипидную мембрану современных клеток, достаточно вспомнить строение оболочек простейших вирусов, которые состоят исключительно из белка. Пример вирусов наталкивает нас на построение гипотезы о том, как скорее всего формировалась первичная оболочка. Вероятно, это должен был быть высоко-

кооперативный процесс самосборки из относительно простых и широко распространенных пребиотических молекул. Самой простой и наиболее распространенной аминокислотой пребиотической Земли был глицин. Олигомеры глицина, образующиеся в результате термической конденсации аминокислоты-мономера в водных растворах, способны собираться в везикулы микрометровых размеров, которые как раз и могли бы быть прототипом пребиотической клеточной оболочки. Самоассоциация глициновых олигомеров резко возрастает, если молекулы организованы в так называемые антенные структуры, где две, три или четыре коротких молекулы олигоглицина ковалентно соединены в одной точке. Антенные олигоглицины способны образовывать как плоские, так и полые везикулярные агрегаты, называемые *тектомерами*, процесс ассоциации может идти как самопроизвольно, так и при каталитическом влиянии поверхности. Наиболее интересным в связи с обозначенной выше проблемой представляется резко ускоренная сборка тектомеров на широко распространенном минерале — слюде. В нашей работе

---

Авторы выражают благодарность И. Гороховой, И. Зайцеву, Д. Клинову, В. Прохорову (ИБХ РАН), а также Н. Северину (Plasmachem GmbH, Germany) за методологическую и консультативную поддержку данного исследования.

Работа была выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 25 «Происхождение биосферы и эволюция геобиологических систем», а также программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология».

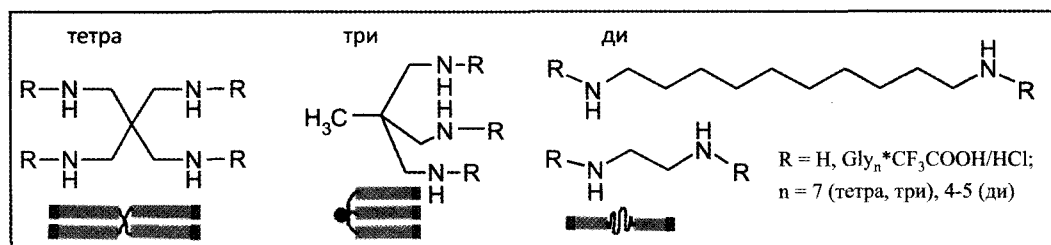


Рис. 1. Структуры исходных тетра-, три-, диантенных аминов и их производных

представлены данные по синтезу и способности к ассоциации нескольких классов антенных олигоглицинов, а также роли слюды в формировании тектомеров.

Антенные олигоглицины мы синтезировали методом активированных эфиров (Chinarev *et al.*, 1999), пошаговое наращивание глициновых цепей осуществляли по N-концу с помощью N-оксисукцинимидных эфиров (BocGlyONs или BocGly<sub>2</sub>ONs, ONs — N-оксисукцинимид). В качестве исходного соединения брали соответствующий тетра-, три-, или диамин (рис. 1). Вос-группы (трет-бутилокси-карбонильная защитная группа) количественно удаляли трифторуксусной кислотой, после чего освобожденную аминогруппу снова вводили в реакцию наращивания цепи.

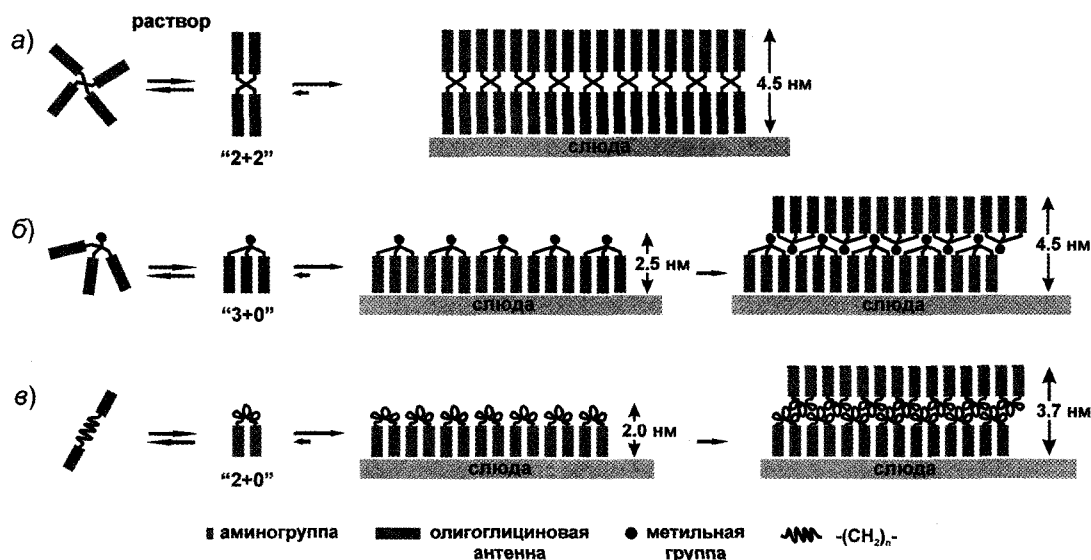
## 1. Изучение ассоциации олигоглицинов с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ)

Процесс формирования ассоциатов (тектомеров), движущей силой которого служит образование высоко-кооперативной системы водородных связей, проходит как в растворе, так и на поверхности. Сопоставление результатов измерения светорассеяния в растворе и наблюдения роста тектомеров на поверхности слюды методом АСМ показало, что поверхность может промотировать ассоциацию, увеличивая ее скорость многократно. В спектрах комбинационного рассеяния (КР) тектомеров в твердой фазе и в водном растворе содержатся характеристические полосы 884, 1382, 1424, 1654 см<sup>-1</sup>, отвечающие структуре полиглицина II (Krimm, Bandekar, 1986). Молекулярное моделирование в совокупности с данными, полученными с помощью методов КР и АСМ, позволили предложить модель пространственной организации антенных олиго-

глицинов в тектомерном слое (рис. 2) (Бовин и др., 2008). Сборка на поверхности слюды приводит к формированию слоя, в котором олигопептидные цепи, образуя структуру полиглицина II, расположены нормально к поверхности. Случаи горизонтально лежащих молекул в экспериментах на слюде встречались только с моно- и трехантенными гликопроизводными при использовании очень разбавленных растворов на поверхности (в данной работе рассматриваться не будут) (Prokhorov *et al.*, 2011). Сборка тектомерного слоя, как уже отмечалось выше, протекает на поверхности, хотя формирование небольших ассоциатов, «зародышей», в растворе исключать нельзя. Процесс роста включает в себя образование островковых структур, их рост в горизонтальном направлении и постепенное заполнение всей поверхности.

Ассоциация антенных олигоглициновых структур была исследована в режимах постоянного (contact mode) и прерывистого контактов (tapping mode) на поверхности слюды, а также, для сравнения, высоко-ориентированного пирографита (НОРГ); в условиях реального времени (в динамике) результаты получали в жидкостной ячейке, в то время как в экспериментах на воздухе (без жидкости) удавалось наблюдать только конечный результат. АСМ-изображения ассоциатов на слюде в жидкостной ячейке были получены только в режиме постоянного контакта. На основании АСМ-исследований показано, что в зависимости от природы и концентрации пептида в водном растворе, а также значения pH среды, продолжительности выдерживания в растворе (период времени после приравления основания к раствору соли до нанесения полученной смеси на поверхность) и на поверхности ( $t_{\text{exp}}$ , период времени от начала нанесения смеси на поверхность и до момента удаления жидкости) получают разные по морфологии тектомеры; в то же время, при точном воспроизведении условий хорошо воспроизводится и морфология





**Рис. 2.** Модели сборки антенных олигоглицинов на поверхности слюды: (а) — тетраантенные молекулы образуют монослой, в котором мономерные цепи представлены в конформации «2 + 2» (две антенны направлены в одну сторону, а две другие — в противоположную); (б) — триантенные молекулы формируют моно- и бислойные тектомеры с конформацией мономеров «3 + 0» (все антенны направлены в одну сторону); (в) — диантенные молекулы способны образовывать моно- и бислой с конформацией мономеров «2 + 0» (антенны ориентированы в одну сторону). Измеренные высоты (АСМ) соответствуют рассчитанным для пептидных цепей в конформации полиглицин-II (Бовин и др., 2008)

тектомеров. Подробно синтез и условия проведения АСМ-экспериментов рассмотрены в работах (Tuzikov et al., 2003; Tsygankova et al., 2011; Chugunov et al., 2009; Gorokhova et al., 2006).

## 2. Четырехантенный олигоглицин [H-Gly<sub>7</sub>-NHCH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>C

Необходимо отметить, что производные общей формулы  $[H-(Gly)_n-NHCH_2]_4C$  с короткими глициновыми антеннами ( $n < 7$ ) тектомеров на поверхности слюды и в водных растворах не образуют. Только при  $n$ , равном или больше 7 происходит ассоциация, а движущая сила ее столь велика, что даже протонированная, то есть заряженная форма мономеров, легко ассоциирует, преодолевая электростатическое отталкивание молекул-мономеров (Tuzikov et al., 2003). Наиболее яркие и однозначно интерпретируемые результаты с точки зрения изучения влияния поверхности на процесс самосборки получены в случае тетраантенного пептида  $[H-Gly_7-NHCH_2]_4C$ . С помощью экспериментов в жидкостной ячейке АСМ мы показали, что ассоциация происходит как в растворе, так и на поверхности слюды благодаря соучастию ми-

нерала. Поверхность свежесколотой слюды несет отрицательный заряд, а N-концы пептидов — частичный положительный заряд. Таким образом, ожидалось, что электростатическое взаимодействие будет способствовать первичной адсорбции, то есть промотировать ассоциацию мономерных пептидов на поверхности.

Действительно, было показано, что в присутствии  $Na_2CO_3$  четырехантенный олигоглицин  $[H-Gly_7-NHCH_2]_4C$  ассоциирует на слюде с образованием тектомерного слоя или слоев непосредственно на поверхности. В условиях эксперимента в жидкостной ячейке (в динамике) удалось проследить за образованием небольших тектомеров островкового типа, размеры которых постепенно увеличиваются, и, в конце концов, они сливаются друг с другом, покрывая всю поверхность ровным слоем. Высота тектомерного слоя составляет ~4,5 нм, что соответствует длине одной вытянутой молекулы и хорошо коррелирует с данными, полученными ранее (Tuzikov et al., 2003). Таким образом, образуется монослойный тектомер, в котором молекулы имеют нормальную к поверхности ориентацию (см. рис. 2).

При выборе небольшой области сканирования (до  $1 \times 1$  мкм) в результате усиления воздействия

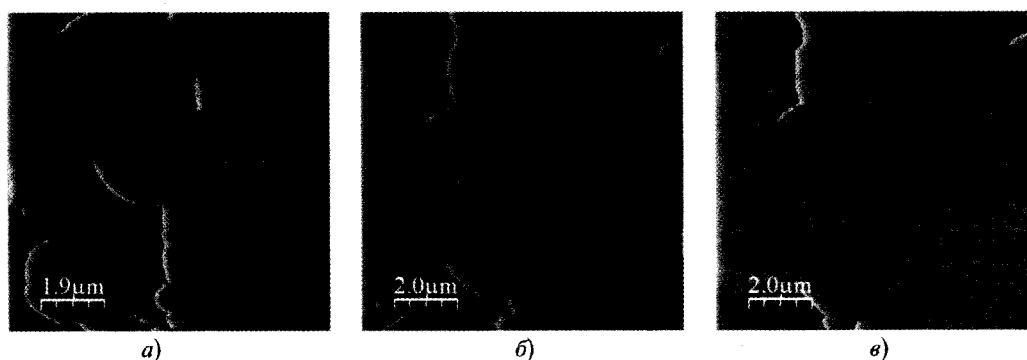


Рис. 3. Разрушение и восстановление тектомерного слоя  $[\text{H}-(\text{Gly})_7-\text{NHCH}_2]_4\text{C}$ .

Фазовые АСМ-изображения, измерение в жидкостной ячейке:

(а) — частично разрушенный действием кантилевера слой, выделен участок сканирования  $1 \times 1$  мкм;

(б) — частичное восстановление разрушенного тектомерного слоя (3 мин после разрушения);

(в) — полное восстановление тектомерного слоя (5 мин после разрушения);

Т — мономерный тектомер; С — непокрытые участки слюды

АСМ-зонда происходит локальное разрушение и удаление тектомерного слоя (эффект разрушения исследуемой поверхности при замедлении скорости сканирования); при сканировании большего кадра (при увеличении скорости сканирования) можно визуализировать полученный дефект в слое, размеры и форма которого совпадают с участком предварительного сканирования (рис. 3а); при отмене действия зонда, в течение 5 минут слой восстанавливается (рис. 3в), скорее всего, за счет мономеров, находящихся в растворе. Для большей наглядности на рис. 3 приведены фазовые АСМ-изображения.

Данные из экспериментов на воздухе в режиме прерывистого контакта позволили нам оценить влияние природы прибавляемого основания, времени инкубации в растворе и времени инкубации на поверхности слюды ( $t_{\text{exp}}$ ). При добавлении  $\text{NaHCO}_3$  к водному раствору соли пептида, в зависимости от продолжительности выдерживания на слюде  $t_{\text{exp}}$ , на поверхности получают моно-, би- или мультислойные тектомеры (высота первого слоя составляет  $\sim 4,5$  нм). Интересно, что при использовании в качестве основания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  воспроизводимо формируются только монослойные тектомеры (рис. 4). В обоих случаях планарные размеры полученных островковых тектомеров достигают нескольких микрометров, а шероховатость не превышает 0,2 нм. Увеличение  $t_{\text{exp}}$  приводит к тому, что постепенно вся поверхность оказывается под тектомерным слоем; при  $t_{\text{exp}}$  больше 60 минут результатом является бесформенная поверхность, анализировать которую не

представляется возможным. Было замечено, что независимо от природы основания, время инкубации в растворе почти не влияет на структуру формирующихся тектомеров, то есть мы видим одинаковые АСМ-представления для образцов с инкубационным временем в растворе от 0 до 120 минут. Это доказывает, что в данных экспериментах тектомерные слои растут на поверхности слюды, а не выпадают ранее сформировавшимися из раствора. Определяющим в данном случае фактором является время инкубации на поверхности слюды ( $t_{\text{exp}}$ ), а также природа прибавляемого основания. Таким образом, на слюде идет поверхность-промотируемая ассоциация, так как максимальное время необратимой ассоциации с появлением аморфного осадка в растворе почти в два раза больше, чем на поверхности слюды.

Сравнивая результаты, полученные в экспериментах в жидкостной ячейке и в экспериментах на воздухе, можно сделать следующие выводы. В обоих случаях в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на слюде образуются монослойные тектомеры, в то время как использование  $\text{NaHCO}_3$  приводит к образованию мультислоев. Рост тектомера происходит в первую очередь на поверхности слюды, а не в растворе, хотя нельзя исключить механизм, когда сначала в растворе образуются небольшие первичные (еще легко диффундирующие) тектомеры, которые затем адсорбируются на поверхности, после чего начинается рост островкового тектомера (с нормальной ориентацией), его разрастание в горизонтальном направлении и, наконец, заполнение всей поверхности слюды.

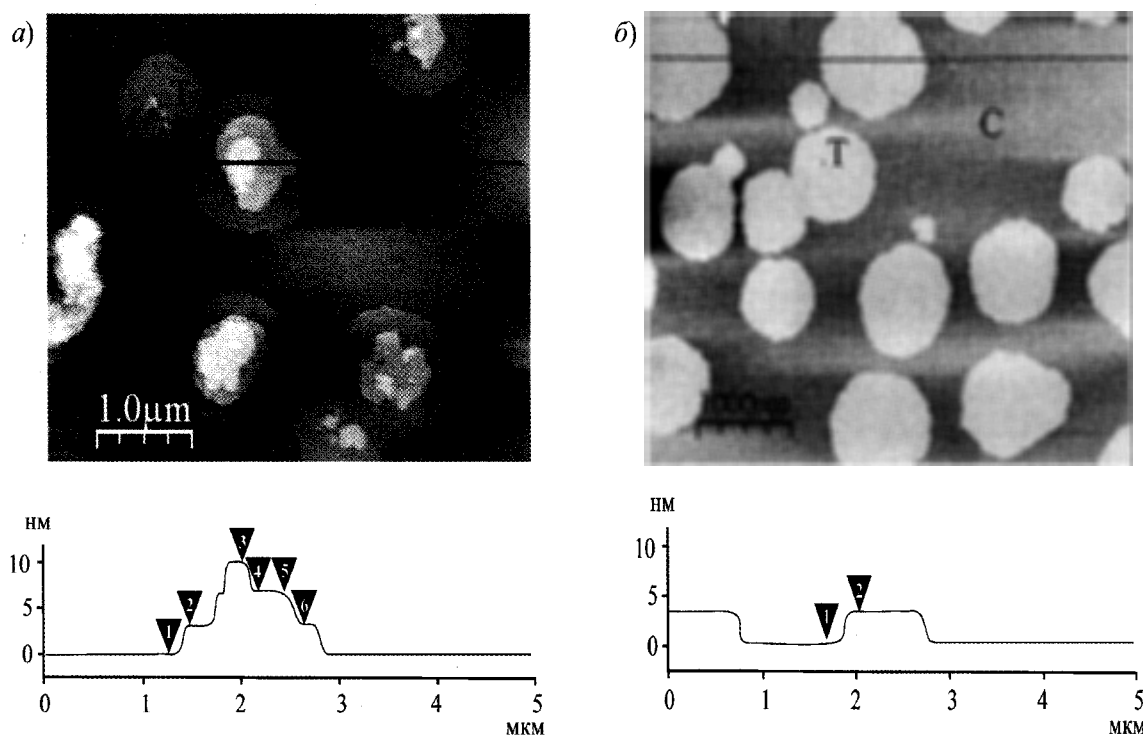


Рис. 4. Морфология островковых тектомеров  $[H-Gly_7-NHCH_2]_4C$  на поверхности слюды. АСМ-представления в режиме прерывистого контакта на воздухе:

(а) — ассоциация в присутствии  $NaHCO_3$  (1 экв. на  $NH_2$ -группу),  $t_{exp} = 30$  сек;

(б) — ассоциация в присутствии  $Na_2CO_3$  (1 экв. на  $NH_2$ -группу),  $t_{exp} = 10$  сек;

расстояния 1–2, 2–3 и 3–4 составляют 4,5 нм;

Т — монослойный тектомер, С — непокрытые участки слюды

### 3. Трехантенный олигоглицин $[CF_3COOH \cdot Gly_7-NHCH_2]_3CCH_3$

Ассоциация трехантенного олигоглицина на поверхности слюды протекает не столь однозначно, как выше описано для четырехантенного аналога. За процессом наблюдали в контактном режиме в жидкостной ячейке. Здесь, в отличие от четырехантенного олигоглицина, как таковой динамики роста слоя (слоев) на поверхности слюды/в растворе зафиксировать не удалось, но показано, что ассоциация начинается с формирования «зародышей» (небольших ассоциатов) в растворе. Формирование последних явно отображается в АСМ-изображениях, как без добавления, так и в присутствии основания (рис. 5а), где на поверхности присутствуют округлые структуры примерно одинаковых размеров с высотой  $\sim 2$ – $2,5$  нм и планарными размерами  $\sim 50$ – $100$  нм; в ряде случаев сразу после добавления основания наблюдаются ассоциаты двойной высоты (рис. 6).

Согласно данным рис. 6, за короткое время  $t_{exp} = 5$ – $10$  минут происходит образование тектомерного слоя. Интересно, что на том участке поверхности, где проводилось непрерывное сканирование, слой из  $[H-Gly_7-NHCH_2]_3CCH_3$  не образуется и не восстанавливается со временем (рис. 5 (б–д)), как это наблюдали для четырехантенного олигоглицина. Высота монослоя составляет  $2,0$  –  $2,5$  нм, согласно предложенной модели.

В отличие от четырехантенного олигоглицина, его трехантенный аналог с семью глициновыми остатками в антенне способен ассоциировать на поверхности слюды и графита даже без основания (рис. 7а), что мы также наблюдали в экспериментах в жидкостной ячейке. Тектомерные округлые структуры высотой  $2,0$ – $2,5$  нм и планарными размерами  $100$ – $150$  нм располагаются на поверхности. При использовании  $NaHCO_3$  получаются гранулярные структуры, образующие рыхлые слои с множеством «дырок» и бесформенных агрегатов (глубина дырок достигает от  $1$  до  $2,5$  нм, планар-

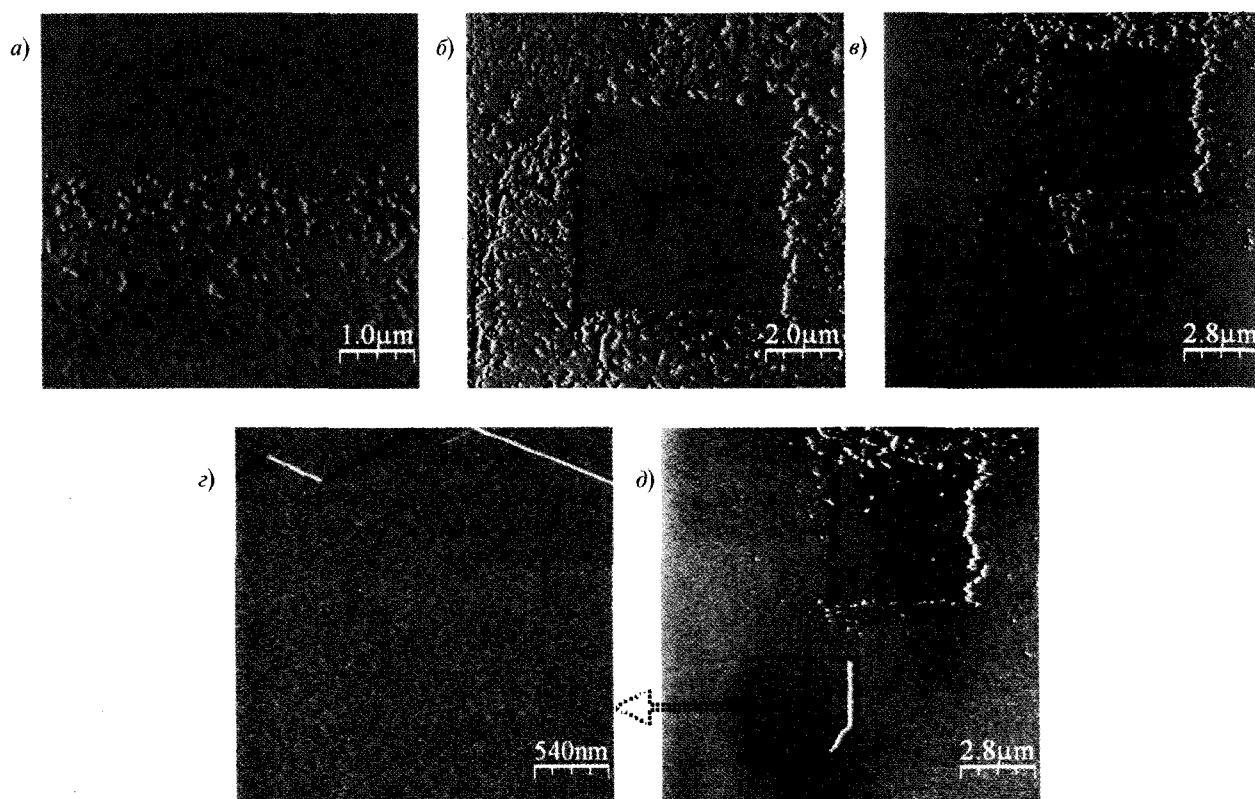


Рис. 5. Ассоциация пептида  $[H-Gly_7NHCH_2]_3CCNH_3$  в присутствии  $Na_2CO_3$  (2 эквивалента на  $NH_2$ -группу) на поверхности слюды в жидкостной ячейке. АСМ-фазовые изображения,  $t_{exp}$ : (а) — 2 мин; (б) — 8 мин; (в) — 23 мин; (г) — 50 мин; (д) — 57 мин после начала эксперимента

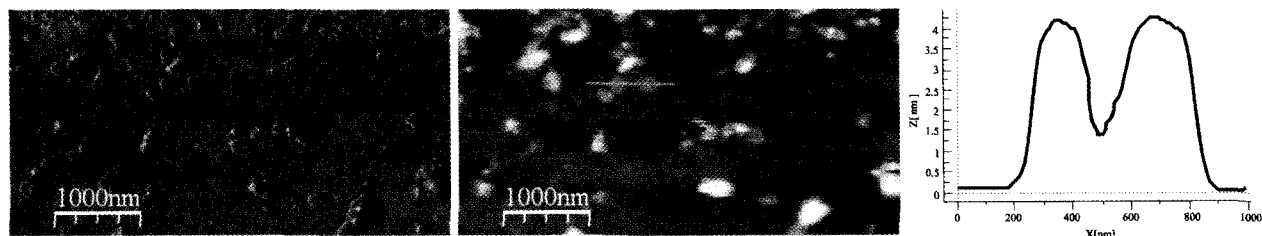
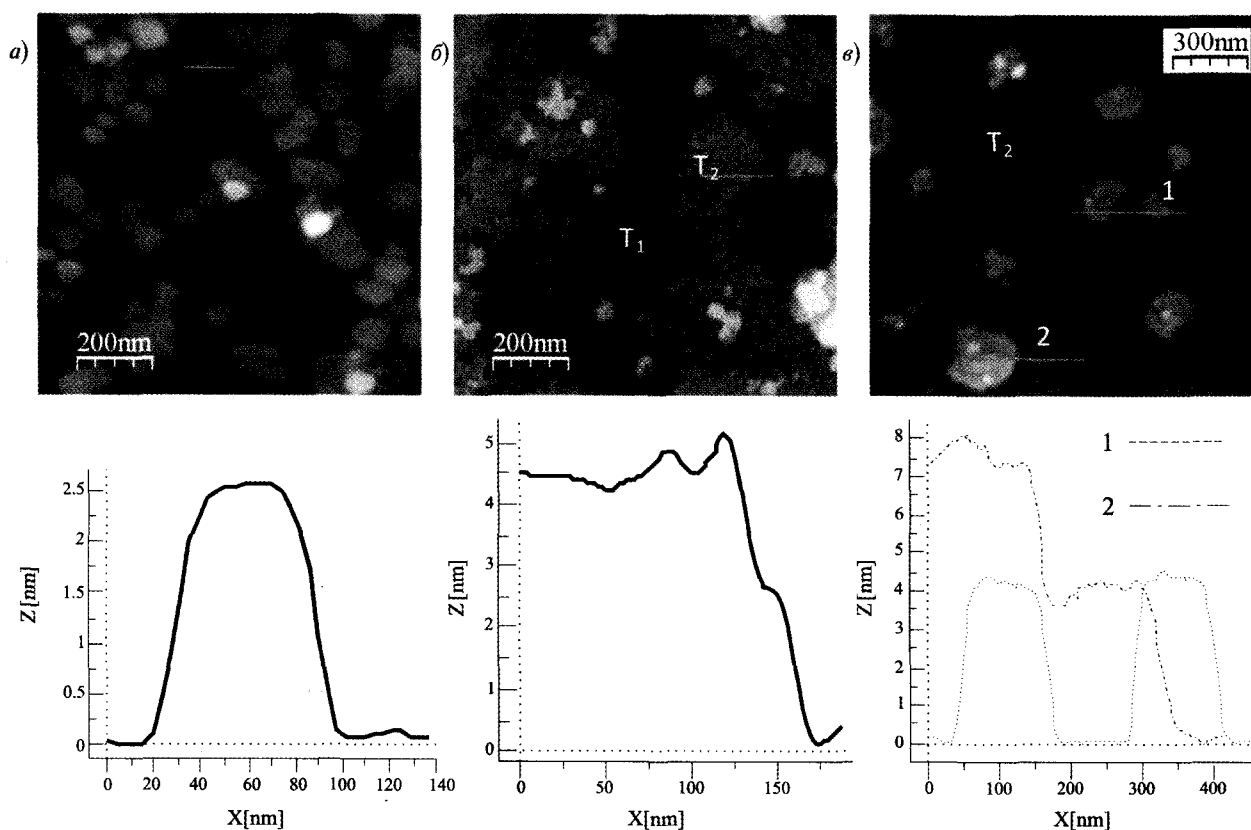


Рис. 6. АСМ-представление пептида  $[H-Gly_7NHCH_2]_3CCNH_3$  в присутствии  $Na_2CO_3$ , контактный режим АСМ в жидкостной ячейке. Двуслойные тектомеры с высотой  $\sim 4-4,5$  нм (слева — фаза, справа — топография)

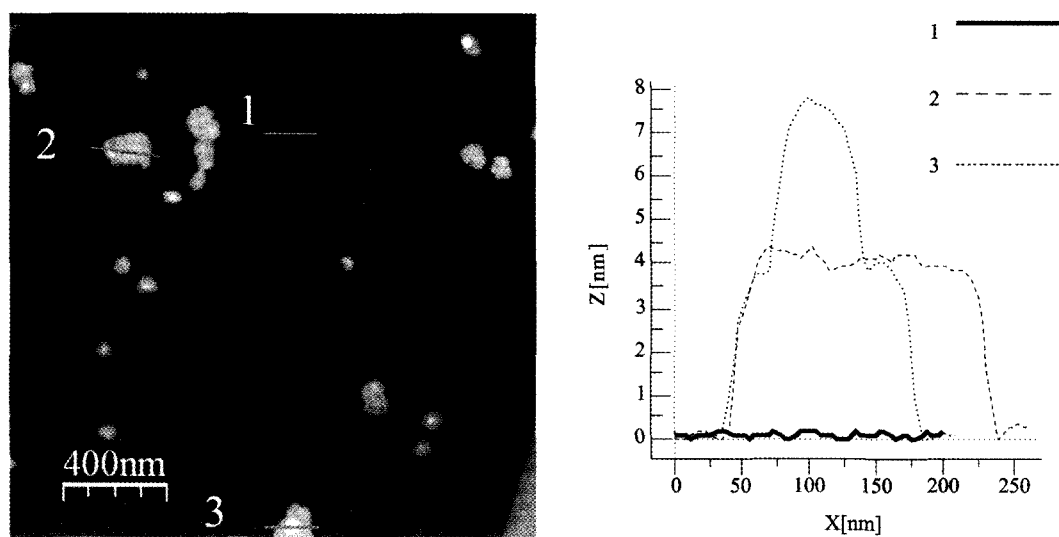
ные размеры дырок — от 10 до 45 нм, рис. 7б). Высота верхнего слоя составляет 2,0–2,5 нм. Уменьшение концентрации пептида в 10 раз не изменяет морфологии полученных тектомеров, уменьшается только количество агрегатов поверх основного слоя, но дырки остаются; то есть образование дырок нельзя объяснить нехваткой пептида в растворе. Замена основания на  $Na_2CO_3$  приводит к другой организации поверхности (рис. 7в). Во-первых, слой менее рыхлый и не содержит дырок. Во-вторых, высота тектомера кратна двум и составляет 4–4,5 нм, что соответствует двойному слою (рис. 2), где мономеры представлены в конформации «3 + 0» (три

антенны направлены в одну сторону). На поверхности двойного тектомерного слоя видно формирование второго двойного слоя (рис. 7в).

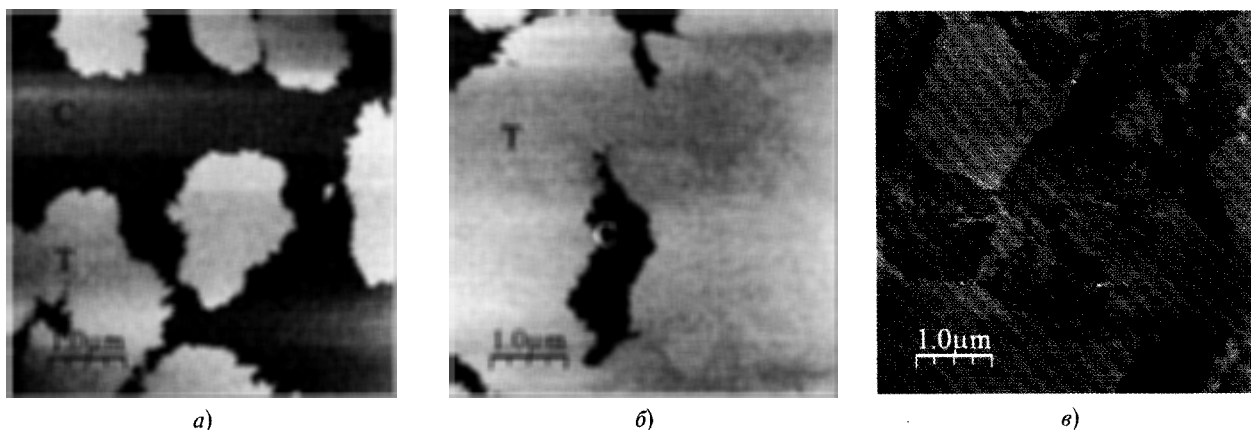
В связи с тем, что молекула трехантенного олигоглицина имеет гидрофобную часть в виде метильной группы, интересным представлялось изучение ассоциации таких пептидов на гидрофобной поверхности графита. Показано, что пептиды без добавления основания способны организовываться в слой, покрывающий всю поверхность графита (не показано). По шероховатости этот слой имеет разброс 5 Å, скорее всего это слоистая структура с параллельной ориентацией молекул. В присутствии



**Рис. 7.** Зависимость морфологии тектомеров  $[H-Gly_7-NHCH_2)_3CCH_3]$ , образующихся на поверхности слюды, от природы основания, режим прерывистого контакта АСМ на воздухе:  
 (а) ассоциация без основания приводит к образованию округлых структур,  
 (б) ассоциация в присутствии  $NaHCO_3$  ведет к формированию не сплошного слоя,  
 (в) ассоциация в присутствии  $Na_2CO_3$  ведет к формированию бислойного тектомера.  
 $T_1$  — монослойный тектомер,  $T_2$  — бислойный тектомер



**Рис. 8.** Островковые тектомеры, образованные из пептида  $[Gly_7-NHCH_2)_3CCH_3]$  в присутствии  $NaHCO_3$ , режим прерывистого контакта АСМ на воздухе



**Рис. 9.** Динамика роста тектомера, образованного из пептида  $[-(\text{CH}_2)_5\text{NHGly}_4]_2$  на слюде в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ , прерывистый режим АСМ на воздухе. Серия образцов была приготовлена через фиксированные промежутки времени: (а) — 30 сек, (б) — 60 сек, (в) — 2 мин;  $h = 3,7$  нм. Т — слой тектомера; С — непокрытые участки слюды

основания помимо сплошного покрытия наблюдается формирование небольших тектомеров островкового типа (рис. 8) высоты 4 и 8 нм, что соответствует двойному и четверному слоям согласно модели на рис. 2 (следует заметить, что ориентация молекул в слое обратная той, что показана на рис. 2, что согласуется с гидрофобными свойствами поверхности графита).

Таким образом, на слюде в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  трехантенный олигоглицин образует двойной молекулярный слой, высота которого составляет 4,0–4,5 нм. В обоих случаях (на воздухе и в жидкостной ячейке), при использовании  $\text{NaHCO}_3$  формируются гранулярные ассоциаты, как в растворе, так и на поверхности, в то время как формирования ровного упорядоченного тектомерного покрытия без дырок в этих экспериментах зафиксировано не было; образование сферических везикул в данных условиях не наблюдалось.

#### 4. Двухантенные олигоглицины

Двухантенные олигоглицины изучались в концентрации 0,1 мг/мл, при использовании более высокой концентрации (1 мг/мл) ассоциация идет настолько быстро, что интерпретация результатов, особенно в динамическом развитии, оказывается затрудненной.

Изучение ассоциации двухантенных пептидов на поверхности слюды в жидкостной ячейке было проведено на примере  $[-(\text{CH}_2)_5\text{NHGly}_4-\text{H}]_2$ .

Даже при использовании указанной низкой концентрации пептида динамику роста слоя на поверхности слюды зафиксировать не удалось. Уже к концу второго сканирования (2 минуты) поверхность слюды была полностью покрыта ровным бездефектным тектомером. По высоте тектомера, равной 2,65 нм, можно предположить формирование монослоя, согласно модели ассоциации (см. рис. 2) с конформацией цепей «2 + 0». Деформаций или разрушений монослоя зондом в жидкостной ячейке не наблюдали, то есть при сканировании малых площадей (от  $200 \text{ nm}^2$  до  $1000 \text{ nm}^2$ ) тектомер либо очень быстро восстанавливался, либо вообще не подвергался влиянию зонда.

На рис. 9 показана серия сканов, отражающих результат ассоциации пептида  $[-(\text{CH}_2)_5\text{NHGly}_4-\text{H}]_2$  (в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ , 1 экв. на  $\text{NH}_2$ -группу) в динамике: для небольших времен  $t_{\text{exp}}$ , характерно образование островковых тектомеров (рис. 9а), которые с течением времени увеличиваются в планарных размерах (рис. 9б), и в конце концов полностью покрывают всю поверхность ровным слоем (рис. 9в). Для больших времен  $t_{\text{exp}}$  характерно появление вторичных структур поверх первичного слоя, по-видимому, как результат быстрой ассоциации на поверхности или осаждения тектомеров, сформировавшихся в растворе и затем выпавших на поверхность (не показано).

Были подобраны оптимальные условия для получения ровного слоя, когда поверхность почти полностью покрыта, а из раствора еще не начали выпадать бесформенные агрегаты. Для получения

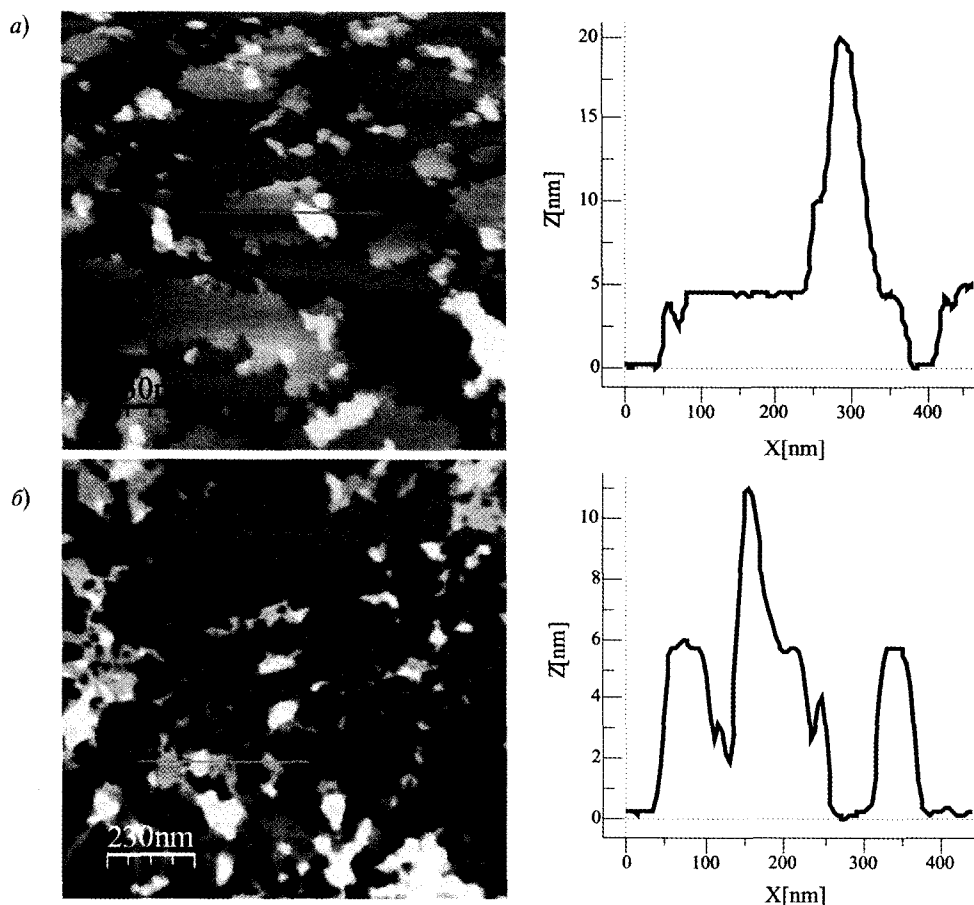


Рис. 10. Морфология тектомеров, образующихся из пептида  $[-(\text{CH}_2)_5\text{NHGly}_5-\text{H}]_2$  на поверхности (а) — слюды; (б) — графита в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ , режим прерывистого контакта ACM на воздухе

ровного тектомера без дефектов оптимальное инкубационное время составляет 1–2 минуты. Высота образующегося слоя равна 3,7–3,8 нм, что соответствует двойному слою при условии, что молекулы сложены пополам («2 + 0»), или монослою, если молекулы ассоциируют в вытянутом состоянии («1+1»). Поверхность тектомера обладает характерным рельефом (рис. 9в), который хорошо воспроизводится. Наличие подобного рельефа на поверхности слюды можно объяснить разной направленностью молекул в верхнем слое бислойного тектомера, шероховатость такого покрытия по разности высот на внешней стороне составляет примерно 0,2 нм.

С точки зрения морфологии, ассоциация  $[-(\text{CH}_2)_5\text{NHGly}_5-\text{H}]_2$  протекает так же, как и  $(\text{CH}_2)_5\text{NHGly}_4-\text{H}]_2$ , но медленнее. Результат — островковые структуры, увеличивающиеся в горизонтальном направлении и постепенно переходящие в ровный слой (рис. 10). Нередко на поверхности первого двойного слоя располагается чет-

верной,  $n$ -й слой (высота первого двойного слоя составляет 5 нм, второго четверного — 10 нм,  $n$ -го —  $5 \times n$  нм).

Аналогичным образом для пептида



были проведены эксперименты по ассоциации на поверхности графита. Предполагалось образование ассоциатов из сложенных пополам молекул, направленных гидрофобной серединой к поверхности графита (предполагаемая ориентация цепей на разных поверхностях приведена на рис. 10 в правом верхнем углу). Как и на поверхности слюды, на графите можно заметить образование многослойных тектомеров с кратной высотой (рис. 10).

Таким образом, ассоциация диантенных молекул идет при низкой концентрации пептида (0,1 мг/мл), слой растет на поверхности слюды (а не в растворе). Скорость ассоциации на поверхности слюды у двухантенных молекул выше, чем у трех- и четырехантенных аналогов.

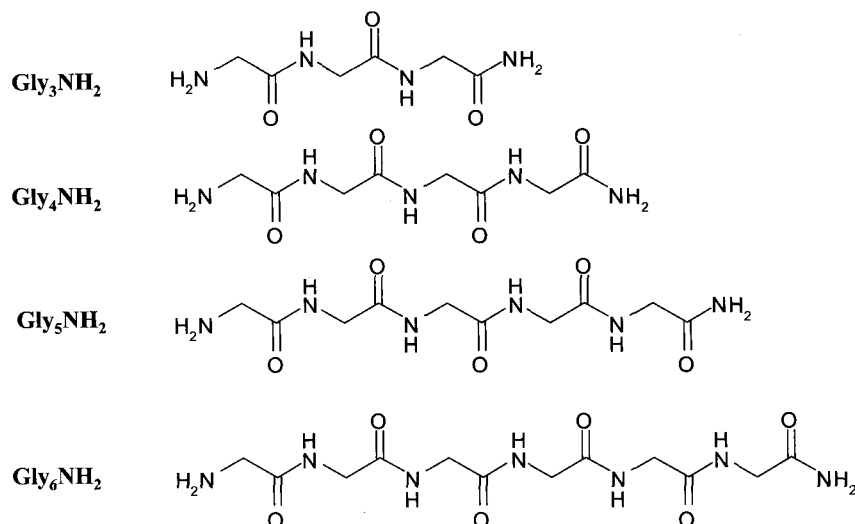


Рис. 11. Структура одноантенных олигоглицинов

## 5. Одноантенные олигоглицины

Для полного описания класса олигоглицинов был синтезирован ряд «одноантенных» пептидов в виде амидов (рис. 11).

Ассоциация «одноантенных» пептидов (концентрация 1 мг/мл) на поверхности слюды (рис. 12) в значительной степени зависит от условий проведения эксперимента, а также от количества остатков глицина в молекуле. Gly<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> при добавлении Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в эквимольных количествах образует на поверхности островковые структуры, похожие на тектомеры ди- и тетраантенных олигоглицинов. Высота одного слоя составляет 2,5–3 нм. Gly<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> и Gly<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> независимо от природы основания образуют трубчатые структуры (в случае с Gly<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> на АСМ-представлениях можно видеть ориентирующее действие подложки (эпитаксию)). Следует отметить, что в случае Gly<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> на поверхности также присутствует слой из молекул, высота которого составляет 1 нм. Пептид Gly<sub>6</sub>NH<sub>2</sub> образует плоские тектомеры высотой 2 нм, что приблизительно соответствует высоте монослоя (длина молекулы H–Gly<sub>6</sub>NH<sub>2</sub> в полностью вытянутой конформации составляет 2,1 нм, а в конформации полиглицина II — 1,8 нм) (Галимов, 2008). На основании данных по ассоциации пептидов, уже описанных выше, предполагается, что моноантенные олигоглицины также должны ассоциировать на поверхности с образованием тектомеров с нормальной ориентацией (аминогруппа направлена в сторону поверхности слюды), но, по-види-

мому, в использованных условиях ассоциация в случае этого класса молекул происходит одновременно по разным механизмам, и необходимы дополнительные исследования для того, чтобы направить процесс селективно в сторону сборки только одного вида тектомеров.

## 6. Гликопроизводные олигоглицинов

Так как в пребиотических условиях есть вероятность модификации олигоглицинов простыми углеводами, мы изучили свойства *гликопептидов*, отличающихся от описанных выше антенных олигоглицинов наличием дополнительного углеводного заместителя 6'SLN (6'-сиалиллактозамин). При изучении трехантенных гликопептидов (структуры представлены на рис. 13) на воздухе в режиме прерывистого контакта АСМ при разных концентрациях на поверхности слюды и графита были получены следующие результаты.

При использовании высоких концентраций (0,1–1 мг/мл) гликопептида наблюдается появление небольших частиц округлой формы с планарными размерами 20–30 нм и высотой около 3,5 нм, располагающихся поверх слоя молекул, не обладающих нормальной ориентацией к поверхности (см. ниже). Вне зависимости от спейсера (выделено серым фоном на рис. 13) тектомерные структуры имеет примерно одинаковые размеры и, согласно расчетам, представляют собой моно-



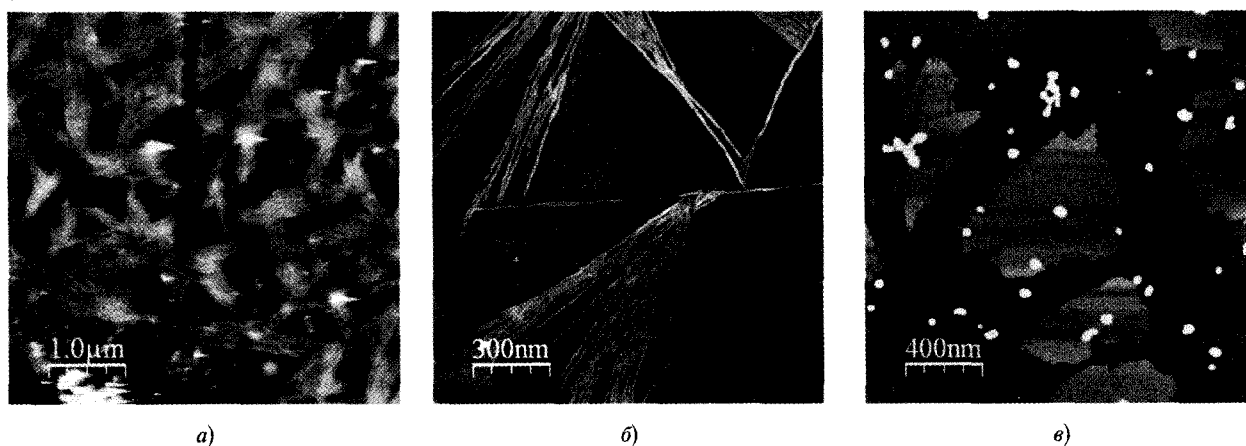


Рис. 12. Ассоциация одноантенных олигоглицинов (1 мг/мл) на поверхности слюды, режим прерывистого контакта ACM на воздухе. (а) — Gly4NH<sub>2</sub>; (б) — Gly5NH<sub>2</sub>; (в) — Gly6NH<sub>2</sub>

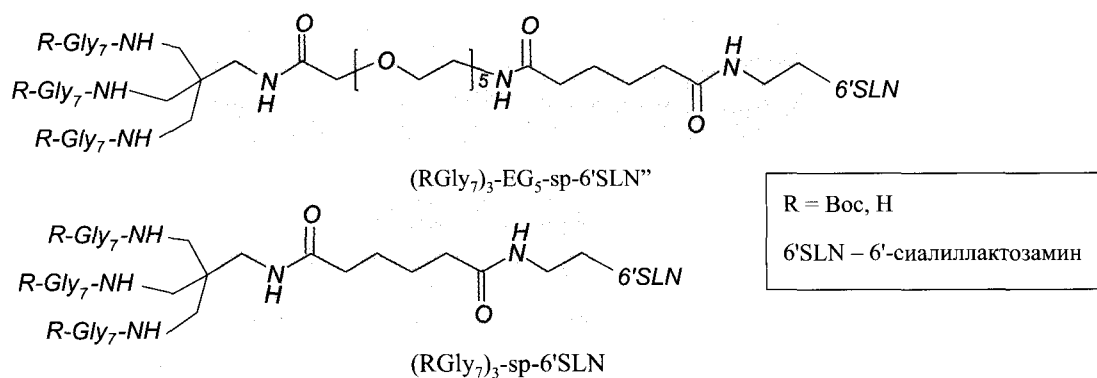


Рис. 13. Структуры трехантенных гликопептидов

слоистые ассоциаты с нормальной ориентацией молекул. Высота тектомеров с разными спейсерами оказалась почти одинаковой, что указывает на компактизацию непептидного фрагмента молекулы. Число ассоциатов с нормальной ориентацией растет с увеличением концентрации гликопептида. При низких концентрациях (0,01–1 мкг/мл) наблюдается слоистая, возможно ламелярная структура (рис. 14).

Тектомерных структур, нормально направленных к поверхности, зафиксировано не было, вероятно, концентрация мономера была низкой. Вследствие того, что слюда, как и графит, имеет гексагональную симметрию, на приведенных изображениях можно встретить углы между направлениями роста ламелей, кратные 60° (рис. 14), так называемую эпитаксию. Высота слоя составляет 0,5–0,7 нм, что соответствует толщине молекулы в «лежачем» положении. Слоистым структурам также присуща гранулярность — возможное существование «элементарных» ассоциатов, формирующихся в растворе и собирающихся на поверхности. Особенно

хорошо она видна на образцах, сделанных на графите. В ряде случаев было зафиксировано образование двойного ламелярного слоя. На рис. 15 для (HGly<sub>7</sub>)<sub>3</sub>-EG<sub>5</sub>-sp-6'SLN хорошо прослеживается формирование второго слоя на первом. Подобная слоистая структура встречается и при высоких концентрациях, именно на таком слое располагаются тектомерные ассоциаты с нормальной ориентацией молекул. При низких концентрациях (менее 1 мкг/мл) на поверхности слюды и графита наблюдаются малые округлые структуры разной высоты (3,0–5,0 нм) (АСМ-представления не приведены).

Гликозилированные диантенные олигоглицины также способны к ассоциации, морфология ассоциатов зависит от числа глициновых звеньев. Так, при величине  $n = 7$  образуются островковые тектомеры с высотой 5,7 нм (планарные размеры 250–400 нм), в то время как более короткий гомолог с шестью глициновыми остатками не образует одновысотных хорошо организованных структур (АСМ изображения не приведены).

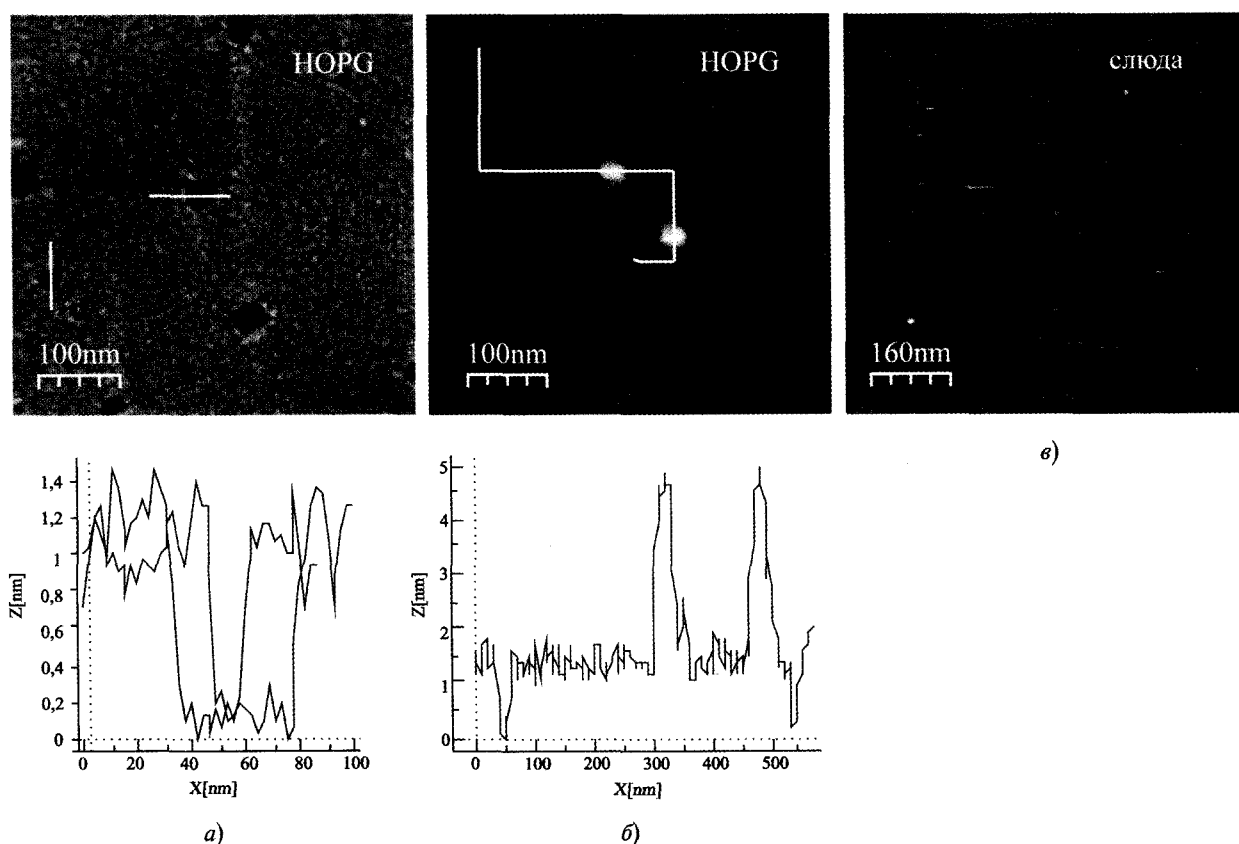


Рис. 14. Морфология ассоциатов, образованных из трехантенных гликолипидов на поверхности слюды и графита. (а) —  $(\text{BocGly}_7)_3\text{-sp-6'SLN}$  (1 мкг/мл); (б) —  $\text{BocGly}_7)_3\text{-EG}_5\text{-sp-6'SLN}$  (1 мкг/мл); (в) —  $(\text{BocGly}_7)_3\text{-EG}_5\text{-sp-6'SLN}$  (1 мкг/мл)

## Закключение

С точки зрения проблемы обособления пребиотического материала от вещества окружающей среды, наиболее важным результатом данного исследования являются данные по ассоциации линейных, то есть наиболее просто организованных олигоглицинов. Во-первых, для образования первичного «контейнера» формирование относительно сложных трехантенных (Галимов, 2008) структур, по-видимому, не является обязательным. Во-вторых, благодаря промотированию сборки со стороны слюды, даже такие короткие олигоглицины как тример и тетрамер, оказываются способными к формированию сложных архитектур, некоторым из которых (трубчатым), в принципе, не запрещено выполнять роль первичных контейнеров. В-третьих, эпитакия линейных олигоглицинов на поверхности слюды создает благоприятные условия для термической, микроволновой или фотохимической селективной сшивки линейных блоков в более сложные и более склонные к самоассоциации антенные молекулы.

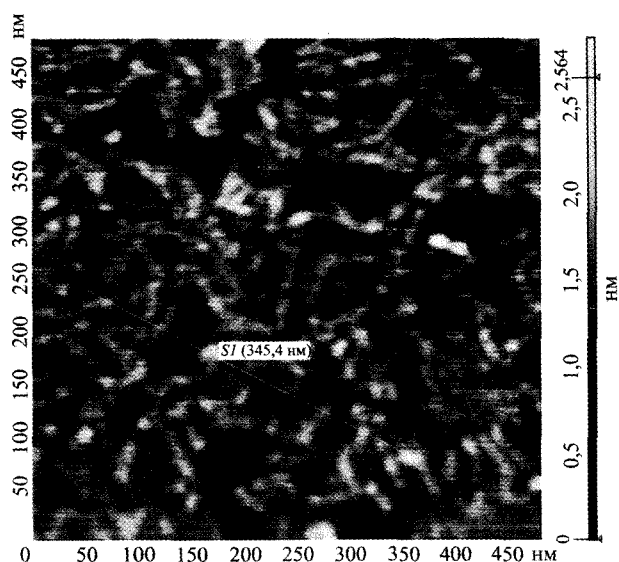


Рис. 15. АСМ-изображение слоистой структуры  $(\text{HGly}_7)_3\text{-EG}_5\text{-sp-6'SLN}$  на поверхности графита (1 мкг/мл); высота первого слоя составляет 0,7 нм, высота двойного слоя составляет 1,4 нм. Ориентирующее влияние поверхности прослеживается даже в втором слое (углы, кратные  $60^\circ$ )

## Литература

- Бовин Н. В., Тузиков А. Б., Чинарев А. А. (2008) Олигоглицины: материал с неограниченными возможностями для нанотехнологий // Российские Нанотехнологии. Т. 3. С. 48–61.
- Чинарев А. А., Цыганкова С. В., Кубракова И. В., Бовин Н. В. (2008) Обособление и концентрирование аденозинтрифосфата в пребиотических условиях: гипотеза и экспериментальные данные // Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Под редакцией Э. М. Галимова. М.: URSS. 119–125.
- Чинарев А. А., Тузиков А. Б., Gambaryan A. S., Matrosovich M. N., Imberty A., Bovin N. V. (1999) // Sialobiology and Other Novel Forms of Glycosylation / Eds. Y. Ynoue, Y. C. Lee, F. A. Troy II. Osaka: Gakushin Publishing Co. P. 135–143.
- Chugunov P. A., Chinarev A. A., Tuzikov A. B., Formanovsky A. A., Prokhorov V. V., Gambaryan A. S., Bovin N. V. (2009) Monosialoside with multimer-like anti-influenza potency // *Mendeleev Commun.* V. 19. P. 62–63.
- Gorokhova I. V., Chinarev A. A., Tuzikov A. B., Tsygankova S. V., Bovin N. V. (2006) Spontaneous and Promoted Association of Linear Oligoglycines // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. V. 32. P. 420–428.
- Krimm S., Bandekar J. (1986) Vibrational spectroscopy and conformation of peptides, polypeptides and proteins / Eds. C. B. Anfinsen, J. T. Edsall and F. M. Richards // *Adv. Protein Chem.* Academic Press. V. 38. P. 181–364.
- Prokhorov V. V., Klinov D. V., Chinarev A. A., Tuzikov A. B., Gorokhova I. V., Bovin N. V. (2011) High-Resolution Atomic Force Microscopy Study of Hexaglycylamide Epitaxial Structures on Graphite // *Langmuir*. V. 27. P. 5879–589.
- Tsygankova S. V., Chinarev A. A., Tuzikov A. B., Zaitsev I. S., Severin N., Kalachev A. A., Rabe J. P., Bovin N. V. (2011) Assembly of Oligoglycine Layers on Mica Surface // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. V. 2. P. 91–97.
- Tuzikov A. B., Chinarev A. A., Gambaryan A. S. (2003) Polylglycine II nanosheets: Supramolecular antivirals? // *ChemBiochem*. V. 4. P. 147–154.

---

## ВЛИЯНИЕ МЕТЕОРИТНЫХ ПОДЛОЖЕК И ЛУННОГО ГРУНТА НА ПРЕБИОТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НУКЛЕОТИДОВ

---

Е. А. Кузичева, М. Б. Симаков, Н. Б. Гонтарева

Институт цитологии РАН.  
ngontar@mail.cytspb.rssi.ru

Настоящая работа продолжает цикл исследований по воздействию излучений различной природы, присутствующих в космосе, на пребиотический синтез компонентов нуклеиновых кислот и белков. Целью настоящей работы является изучение вклада ультрафиолетового излучения (ВУФ) и роли метеоритов Алленде, Мерчисона и лунного грунта в реакциях синтеза нуклеотидов в условиях облучения сухих пленок. Такие пленки рассматриваются нами как космическая модель поверхности метеоритов, комет и частиц межзвездной пыли. Образцы метеоритов и лунного грунта были взяты как минералы внеземного происхождения, как модель кометной, метеоритной, межпланетной или космической пыли. Настоящая работа представляет интерес в связи с изучением процессов синтеза и распада компонентов нуклеиновых кислот и белков под действием источников энергии, имеющихся в космосе. Работа связана с экзобиологическими исследованиями на орбите Земли, с вопросом о происхождении жизни на нашей планете, а так же с поисками жизни вне Земли.

Подобные исследования важны для понимания механизмов повреждений различных биологических структур, начиная с нуклеотидов, пептидов и других биологически значимых соединений (БЗС), вплоть до повреждений на клеточном уровне.

В этом смысле важными представляются результаты, свидетельствующие о присутствии сложных органических молекул в космосе. Так, в межзвездной среде был обнаружен  $\text{H}_2\text{CO}$ , легко способный образовывать углеводы. Установлено присутствие  $\text{HCN}$  и его производных, необходимых для синтеза азотистых оснований и аминокислот. Зарегистрировано присутствие органических кислот, сложных эфиров, нитрилов, аминонитрилов, аминопроизводных и других соединений (*Cooper et al., 1992; Cronin et al., 1988; Raulin et al., 1999*). К этому следует добавить данные об изучении состава метеоритов. В них обнаружены аминокислоты, азотистые основания, алифатические и ароматические углеводороды (*Cooper, 1997*).

### Введение

Проблема изучения закономерностей возникновения биологически значимых соединений (БЗС) на различных космических объектах является частью общей проблемы эволюции органических соединений в космосе и, в конечном итоге, возникновения жизни, как во Вселенной, так и на первобытной Земле. Данная работа важна при изучении вклада различных источников энергии открытого космоса в процессах синтеза компонентов белков и нуклеиновых кислот. Это, в первую очередь, ультрафиолетовое излучение, протоны,  $\alpha$ -частицы, тепловая энергия и другие источники.

Важными представляются данные, свидетельствующие о наличии предшественников сложных органических молекул в космосе. Так, астрономиче-

скими методами было обнаружено около 100 видов органических соединений в разных районах Вселенной, необходимых для образования предбиологических систем. Так, углистые хондриты содержат аминокислоты и их предшественники (*Cronin, 1998*) и основания нуклеиновых кислот (*Stocks, Schwartz, 1981*). При изучении содержания органических соединений кометы Галлея были обнаружены аминокислоты, пурины и пиримидины (*Delsemme, 1991*). Зарегистрировано присутствие органических кислот, непредельных соединений, сложных эфиров, нитрилов и других соединений (*Irvine, Delsemme, 1991; Greenberg, 1993*). Фосфор и аденин были открыты с помощью метода масс-спектрометрии в гранулах кометы Галлея (*Kissel, Kruger, 1987*). Сравнительно недавно был обнаружен формальдегид, способный легко образовывать

углеводы, во внутреннем газовом и пылевом облаке вблизи центра нашей галактики (Hollis, 2000). Таким образом, органические соединения достаточно широко распространены во Вселенной и процессы абиогенеза под воздействием источников энергии протекают на различных космических телах. Известно, что ультрафиолетовое излучение Солнца является наиболее интенсивным и стабильным источником энергии в открытом космосе в настоящее время и в добиологический период истории Земли. Исследователи в настоящее время полагают, что взвешенные органические молекулы являются важным источником БЗС и что они могли быть привнесены на первобытную землю метеоритами и гранулами кометной пыли. Поэтому важен вопрос о роли минеральных подложек, защищающих образовавшиеся в космосе БЗС от разрушающего действия космической радиации (Barbier *et al.*, 1998; Hornek, 1999).

## 1. Материал и методика

В работе использовали следующие соединения: аденин, аденозин, аденозин-5'-монофосфат Na, аденозин-2'-монофосфат Na, аденозин-2'3'-циклофосфат Na, аденозин-3'5'-циклофосфат Na. Все реактивы производства фирмы «Serva».

Реакционная смесь в сухой пленке содержала 2 мкМ аденозина (534 мкг) и 2 мкМ  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (312 мкг). Водную смесь нуклеозида и фосфата наносили на торцевую поверхность лампы из  $\text{MgF}_2$  (площадь поверхности  $2,4 \text{ см}^2$  при длине лампы 22 мм, ширина 11 мм). Пробы высушивались на воздухе. При изучении влияния метеоритов в водную смесь на лампе добавляли 3 мг породы. Метеориты Алленде и Мерчисон были предоставлены Комитетом по метеоритам РАН. Пробы метеоритов представляли собой темно-серый порошок, диаметр частиц которого составлял примерно 0,2 мм.

После облучения образцы растворяли в воде и анализировали продукты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Идентификация осуществлялась на основании совпадения времен удерживания пиков на хроматограммах анализируемого и стандартного растворов с точностью не менее 98 %.

Источником ВУФ излучения служила лампа с барьерным разрядом в криптоне (длина волны

145 нм) с мощностью излучения  $4,25 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^2/\text{час}$ . Поток излучения разряда, падающий на образец, был равен  $5 \cdot 10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>/с.

В работе использовали следующие соединения: аденозин, аденин, аденозин-5'-монофосфат Na, аденозин-2'-монофосфат Na, аденозин-3'-монофосфат Na, аденозин-2'3'-циклофосфат Na, аденозин-3'5'-циклофосфат Na (фирма «Serva»), дигидрофосфат натрия х. ч., перекристаллизованный; дигидрофосфат тетрабутиламония («Красный химик»).

Водные растворы нуклеозида (2 мкмоль или 534 мкг) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (2 мкмоль или 312 мг) наносили на торцевую поверхность лампы из  $\text{MgF}_2$  (площадь  $2,4 \text{ см}^2$ ) и высушивали на воздухе.

При исследовании влияния лунного грунта в пробу добавляли 3 мг реголита. Он был доставлен на землю автоматической станцией «Луна-16» из Моря Изобилия. Проба грунта № 1640 представляла собой базальт темно-серого цвета, электроотрицательный, гидрофобный, диаметр частиц менее 0,2 мм (Буд, 1975).

Анализ продуктов реакции проводили методом ВЭЖХ на приборе фирмы «DuPont» (США), включающем дифференциальный сканирующий спектрофотометр серии 8800, инжектор «Reodyne» с объемом петли 20 мкл (аналитическая хроматография), хроматографическая колонка  $\mu$ -Bondapak C18 (размеры 3,9-300 мм, диаметр зерна 5 мкм) фирмы «Millipore-Waters» (США), элюент: 0,2 М (рН 6,25), в объемном соотношении 80 : 20. Значение рН корректировалось с точностью до  $\pm 0,005$  на рН-метре РНМ-85 («Radiometer», Дания). Перед использованием элюенты фильтровали через микрофильтр типа GV-0.22 «Millipore-Waters» (США), дегазировали гелием. Калибровку колонки проводили перед анализом проб. Обсчет хроматограмм осуществляли при помощи интегратора GI-100A («Kovo», Чехия). Данные рассчитывали по результатам трех измерений. Доверительный интервал выходов нуклеотидов рассчитывали при  $p = 95,0 \%$  (Урбах, 1975).

## 2. Результаты и обсуждение

При ВУФ облучении сухих пленок аденозина и неорганического фосфата были обнаружены следующие продукты: 5'AMP, 3'AMP, 2'AMP, 2'3'cAMP, 3'5'cAMP (см. табл. 1). Фотооблуче-



**Рис. 1.** Выход 5'АМФ в реакции фосфорилирования аденозина от времени ВУФ-облучения. Кривая 1 (+) — выход 5'АМФ без подложки (контроль). Кривая 2 (•) — выход 5'АМФ в присутствии метеорита Алленде. Кривая 3 (□) — выход 5'АМФ в присутствии метеорита Мерчисона

ние проводили в интервале доз от 1 часа ( $0,42 \cdot 10^6 \text{ Дж м}^{-2}$ ) до 9 час ( $3,8 \cdot 10^6 \text{ Дж м}^{-2}$ ). Максимальные выходы всех продуктов синтеза зафиксированы при дозе облучения равной 3 часам ( $1,26 \cdot 5' \text{АМФ}$ ). Значения максимальных выходов приведены в таблице.

Как видно из табл. 1 и рис. 1, в количественном отношении доминирует процесс синтеза 5'АМФ. Его максимальный выход равен 0,32 %. Влияние метеоритной подложки на образование 5'АМФ видно из кривых 1–3 (рис. 1). В контроле (рис. 1, кривая 1) выход 5'АМФ составляет 0,32 %, в присутствии метеорита Алленде — 0,62 % (рис. 1, кривая 2), метеорита Мерчисона — 1,50 % (рис. 1, кривая 3). Таким образом, метеоритные частицы повышают выход 5'АМФ в 1,93 раза в случае метеорита Алленде и в 4,6 раза в присутствии метеорита Мерчисона.

С увеличением дозы фотооблучения до 9 часов выход 5'АМФ уменьшается во всех трех вариантах проведения опытов (рис. 1 кривые 1–3). Далее в количественном отношении идут реакции образования мононуклеотидов 3'АМФ и 2'АМФ. Эффективность образования данных соединений значительно ниже, чем процесс синтеза 5'АМФ. Так, в контроле выход 3'АМФ составляет 0,14 %, а 2'АМФ — 0,05 % соответственно. Присутствие метеоритов при облучении повышает выход данных веществ. В присутствии метеоритов Алленде и Мерчисона выходы 3'АМФ и 2'АМФ составляют: 0,16 % и 0,18 %; 0,10 % и 0,15 % соответственно (табл. 1, рис. 2 и рис. 3). В среднем метеоритные частицы повышают выход 3'АМФ и 2'АМФ в 1,5–2,0 раза.

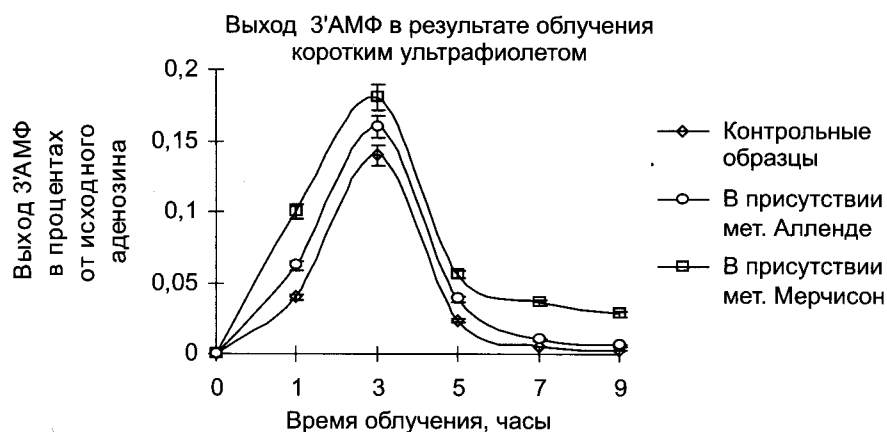
Выход циклических мононуклеотидов незначительный: 0,050 % для 2'3'цАМФ и 0,015 % для 3'5'цАМФ. Вместе с тем тенденция увеличения выходов этих монофосфатов в присутствии метеоритов сохраняется. Метеорит Алленде увеличивает выход 2'3'цАМФ с 0,050 % до 0,055 %; метеорит Мерчисона — до 0,060 %. Выход нуклеотида 3'5'цАМФ также незначительно увеличивается: с 0,015 % до 0,018 % (метеорит Алленде) и до 0,021 % (метеорит Мерчисона).

В таблице также приведены значения суммарного выхода анализируемых продуктов синтеза. Последние равны 0,575 % (контроль) < 0,953 %

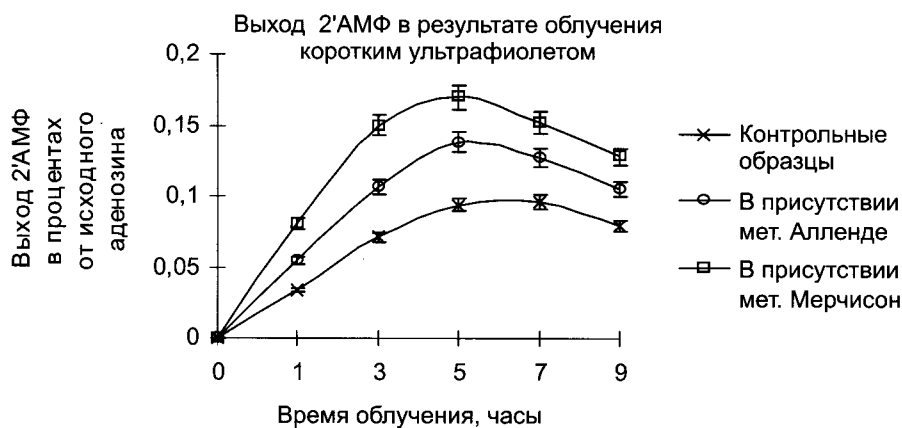
**Таблица 1**

Выход нуклеотидов (в %), синтезированных при ВУФ-облучении сухих пленок аденозин + фосфат в присутствии метеоритов Алленде и Мерчисона

Анализируемые продукты	Фактор: ВУФ-излучение (145 нм) доза $1,26 \cdot 10^6 \text{ Дж м}^{-2}$ (3 час)		
	Отсутствие подложки	Присутствие метеорита Алленде	Присутствие метеорита Мерчисона
5'АМФ	0,320	0,62	1,50
3'АМФ	0,140	0,16	0,18
2'АМФ	0,050	0,10	0,15
2'3'цАМФ	0,050	0,055	0,06
3'5'цАМФ	0,015	0,018	0,021
Суммарный выход продуктов	0,575	0,953	1,911



**Рис. 2.** Выход 3'АМФ в реакции фосфорилирования аденозина от времени ВУФ облучения.  
 Кривая 1 (+) — выход 3'АМФ без подложки (контроль).  
 Кривая 2 (•) — выход 3'АМФ в присутствии метеорита Алленде.  
 Кривая 3 (□) — выход 3'АМФ в присутствии метеорита Мерчисона



**Рис. 3.** Выход 2'АМФ в реакции фосфорилирования аденозина от времени ВУФ облучения.  
 Кривая 1 (+) — выход 2'АМФ без подложки (контроль).  
 Кривая 2 (•) — выход 2'АМФ в присутствии метеорита Алленде.  
 Кривая 3 (□) — выход 2'АМФ в присутствии метеорита Мерчисона

(метеорит Алленде) < 1,911 % (метеорит Мерчисона).

Таким образом, на основании приведенных данных можно заключить, что было обнаружено усложнение структур исходных молекул под действием ВУФ излучения, и это усложнение ведет к образованию природных монофосфатов аденозина. Второй вывод состоит в том, что метеоритная подложка защищает образовавшиеся нуклеотиды от разрушающего действия ВУФ излучения. Аналогичный результат мы получили ранее при экспозиции пленок пуриновых и пиримидиновых нуклеозидов и аминокислот в присутствии лунного грунта на поверхности орбитальной станции «Мир» (Кузичева, Гонtareва, 2001). Было установлено, что присутствие лунного грунта увели-

чивает выход синтезированных в открытом космосе нуклеотидов и пептидов в 1,5–2,0 раза.

Механизмы фотохимического синтеза нуклеозидов в безводном состоянии в присутствии минеральных подложек остаются малоизученными. Вполне возможно, что минералы могут опосредованно передавать свою энергию другим молекулам в процессе синтеза, также возможно, что они механически защищают синтезированные молекулы от разрушающего действия ВУФ радиации.

Обращает на себя внимание тот факт, что при ВУФ облучении пленок аденозина, фосфата и метеоритной подложки всегда доминирует реакция образования 5'-производных. Хотя при этом и получается весь набор монофосфатов, встречающихся в живых организмах. Подобная закономер-

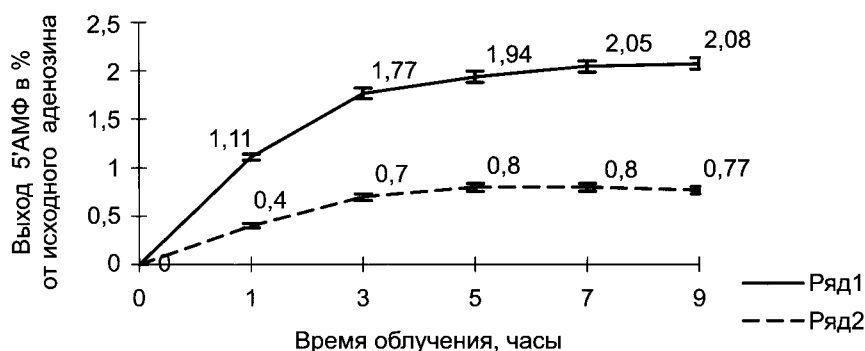


Рис. 4. Образование 5'АМФ в результате УФ облучения смеси аденозин+фосфат в присутствии (ряд 1) и в отсутствие (ряд 2) лунного грунта

Таблица 2

Выход продуктов реакции (в % и в наномолях), синтезированных при ВУФ облучении пленок аденозина и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (доза 9 час)\*

Продукты реакции	Присутствие лунного грунта		Отсутствие лунного грунта	
	%	наномоль	%	наномоль
5'АМФ	$2,080 \pm 0,104$	$30 \pm 1,5$	$0,760 \pm 0,038$	$10 \pm 0,5$
2'3'цАМФ	$0,070 \pm 0,003$	$1 \pm 0,05$	$0,050 \pm 0,0025$	$0,7 \pm 0,035$
2'АМФ	$0,008 \pm 0,0004$	$0,1 \pm 0,005$	$0,004 \pm 0,0002$	$0,06 \pm 0,003$
3'5'цАМФ	$0,003 \pm 0,0001$	$0,04 \pm 0,002$	$0,002 \pm 0,0001$	$0,04 \pm 0,002$
3'АМФ	$0,002 \pm 0,0001$	$0,03 \pm 0,0015$	$0,002 \pm 0,0001$	$0,03 \pm 0,001$
Суммарный выход продуктов	2,16	0,3117	0,81	0,01083

\* Выход образовавшихся продуктов рассчитывали по отношению к исходному количеству нуклеозида.

ность наблюдалась нами ранее под действием суммы источников энергии открытого космоса и действию ВУФ излучения на сухие пленки пуриновых, пиримидиновых нуклеозидов и неорганического фосфата. Во всех случаях преимущественно синтезировались 5'-монофосфаты соответствующих нуклеозидов (Кузичева, Симаков, 1999; Кузичева, Гонтарева 1999; Додонова и др., 1994).

В количественном отношении величины выхода продуктов синтеза порядка 0,5 % (табл. 1, рис. 1–3, кривые 1) являются невысокими. Но нужно учитывать тот факт, что кванты ВУФ излучения обладают избыточной для синтеза БЗС энергией. Это приводит, с одной стороны, к образованию и большего числа других соединений, не связанных с жизнью, а с другой стороны, способствует распаду образованных веществ. Нами было показано, что при повышенных температурах  $\approx 160^\circ\text{C}$  (районы вулканической деятельности) образуются только используемые земной жизнью 4 нуклеотида, причём их выход из соответствующих предшественников достигает величин 2–4 % (Кузичева и др.,

1992). Очевидно, что при тепловом синтезе реакция синтеза данных нуклеотидов происходит с минимальной затратой свободной энергии по сравнению с другими нуклеотидами и поэтому их выбор земной жизнью не случаен.

При фотооблучении сухих пленок аденозина и неорганического фосфата в присутствии лунного грунта и в его отсутствие были обнаружены нуклеотиды 5', 2' и 3' монофосфаты наряду с циклическими монофосфатами 2',3' цАМФ и 3',5' цАМФ. 5' ди- и 5' трифосфаты были идентифицированы в следовых количествах в присутствии лунного грунта. Суммарный выход всех монофосфатов при максимальной дозе облучения  $4 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^2$  (9 ч) составил 2,08 % в присутствии лунного грунта и 0,76 % в его отсутствие (см. табл. 2), т. е. в отсутствие лунного грунта выход снижался в 2,7 раза.

Как следует из данных табл. 2 и рис. 4, в количественном отношении превалирует процесс синтеза 5' АМФ. Влияние лунного грунта на синтез 5' АМФ видно при сравнении кривых 1 и 2 (рис. 1). С увеличением длительности ВУФ облу-



чения выход 5'АМФ увеличивается в обоих случаях и достигает максимального значения при 7 и 9 ч. Большой выход в присутствии лунного грунта (рис. 1, кривая 1) говорит о том, что он защищает вновь образовавшийся нуклеотид от распада. Синтез 5' АМФ в отсутствие грунта снижается более, чем в два раза (рис. 1, кривая 2).

Следующей по скорости идет реакция образования циклического мононуклеотида 2',3' АМФ. Его выход в присутствии лунного грунта (табл. 2) примерно в 1,4 раза выше, чем в его отсутствие. То есть так же, как и в случае синтеза 5'АМФ, лунная порода повышает выход 2',3'цАМФ. Выход 2'АМФ и 3',5'цАМФ в 2 и в 1,3 раза (соответственно) выше, чем в отсутствие реголита. Не удалось зафиксировать влияние лунной породы на выход 3'АМФ из-за чрезвычайно низкого образования данного нуклеотида — порядка 0,002 %.

Наряду с процессами синтеза нуклеотидов при ВУФ облучении происходили и процессы распада как исходных соединений, так и вновь синтезированных. Наряду с процессами деградации пуринового кольца с образованием продуктов, которые не поглощают в области 254 нм, протекали реакции разрыва N-гликозидной связи с выделением свободного аденина. Максимальный распад аденозина составляет примерно 10 %, а максимальное освобождение аденина равно приблизительно 15 %. При этом аденин образуется как при распаде исходного нуклеозида, так и при распаде вновь синтезированных нуклеотидов. Процессы синтеза и распада идут одновременно и конкурируют друг с другом. Поэтому с увеличением дозы ВУФ излучения реакции распада начинают доминировать над процессами синтеза.

Нами было показано, что производные аденозина распадаются на 10–15 % при 9-часовом облучении, тогда как пиримидиновые нуклеозиды — в среднем на 50 % (Урбах, 1975). Таким образом, пуриновая структура устойчивее к ВУФ облучению, чем пиримидиновая.

Излучению с длинами волн менее 200 нм соответствует поглощение с возбуждением  $S_n\pi$ -состояний пуринового кольца аденозина. В данной спектральной области также дополнительно происходит возбуждение электронных состояний углеводных и фосфатных групп. Первый процесс приводит к деструкции с разрывом N-гликозидной связи, а два последних — к синтезу нуклео-

тидов. В этом заключается основное различие в механизмах действия двух видов ультрафиолетового излучения — ВУФ и биологически активного ультрафиолета. При действии мягкого УФ излучения (254 нм) механизм синтеза нуклеотидов связан с возбуждением только основания в составе нуклеозида (электронный переход  $S_0 \rightarrow S_1$ ). По этой причине синтез нуклеотидов под действием мягкого УФ излучения является малоэффективной реакцией и выходы нуклеотидов на порядок ниже, чем при ВУФ облучении (Кузичева и др., 1997; Kuzicheva, Gontareva, 1999).

Результаты настоящей работы позволяют сделать вывод, что при ВУФ облучении пленок аденозина, неорганического фосфата и лунного грунта происходит абиогенный синтез природных мононуклеотидов. Данная реакция идет с преимущественным образованием 5' производных, хотя и получается весь набор монофосфатов, встречающихся в живых организмах.

Преимущественное возникновение 5' монофосфатов говорит о том, что гидроксильная группа в пятом положении рибозильного остатка аденозина наиболее реакционноспособна в данных условиях. Аналогичная закономерность наблюдалась нами ранее при действии ВУФ излучения и суммы источников энергии открытого космоса на сухие пленки уридина, цитидина, тимидина, аденозина, дезоксиаденозина и неорганического фосфата (Урбах, 1975; Кузичева и др., 1997; Kuzicheva, Gontareva, 1999; Додонова и др., 1994). Во всех случаях с максимальным выходом синтезировались 5' монофосфаты соответствующих нуклеозидов.

Данные, полученные в процессе изучения действия ВУФ облучения на сухие смеси нуклеозид—фосфат в присутствии лунного грунта позволяют предполагать, что в условиях открытого космоса, на лунной поверхности, на поверхности комет, астероидов, метеоритов, частиц космической пыли может протекать абиогенный синтез достаточно сложных соединений — мономерных звеньев нуклеиновых кислот. Почти все необходимые исходные компоненты для подобных синтезов обнаружены при исследованиях космических тел (Cooper et al., 1992; Cronin et al., 1988; Raulin et al., 1999; Cooper, 1997; Kuzicheva, Simakov, 1999).

Подобные процессы абиогенного синтеза могли протекать уже на начальных этапах формирования Солнечной системы, а к моменту образо-

вания нашей планеты химическая эволюция могла быть очень близка к той стадии, за которой уже следует биологическая эволюция. Таким образом, можно предположить, что земная химическая эволюция могла начаться сразу со стадии полимеризации или даже еще с более позднего этапа. Механизм доставки синтезированных в космосе биологически значимых соединений на первобытную Землю при помощи комет и метеоритов широко обсуждается в последнее время. Возможно, подобные предположения помогут немного приблизить нас к разрешению парадокса столь быстрого возникновения жизни на только что сформировавшейся Земле. Последние исследования показывают, что наша планета как единое целое сформировалась примерно 4,0–4,5 млрд лет назад. Наличие развитых живых организмов ученые регистрируют уже 3,5 млрд лет назад. По космическим меркам 0,5–1,0 млрд лет составляют очень малый срок для зарождения жизни на Земле.

Данные, полученные нами в процессе изучения синтеза нуклеотидов в присутствии метеоритных подложек, позволяют предполагать, что на поверхности комет, астероидов, метеоритов, частиц космической пыли может протекать синтез компонентов нуклеиновых кислот. Почти все необходимые компоненты для подобных синтезов обнаружены при исследовании космических тел. Синтезированные подобным образом биологически значимые соединения вполне могли достигать поверхности Земли в добиологический период ее развития и способствовать зарождению первых живых организмов.

## Литература

- Вуд Дж. А. (1975) Обзор типов лунных пород и сравнение лунной и земной коры // Космохимия Луны и планет. М. С. 29–45.
- Додонова Н. Я., Цыганенко Н. М., Кузичева Е. А., Симаков М. Б. (1994) Абиогенный синтез уридиновых нуклеотидов под действием вакуумного ультрафиолетового излучения // Биофизика. Т. 39., 1. С. 26–31.
- Кузичева Е. А., Симаков М. Б., Малько И. Л. (1997) Вклад вакуумного ультрафиолетового излучения в абиогенный синтез пиримидиновых нуклеотидов // Ж. эвол. биохим. и физиол. Т. 33. № 2. С. 129–133.
- Урбах В. Ю. (1975) Статистический анализ в биологических и медицинских исследованиях. М.: Медицина. С. 295.
- Barbier B., Chabin A., Chaput D., Brack A. (1998) Photochemical processing of amino acids in Earth orbit // Planet. Space Sci. V. 46. № 4. P. 391–398.
- Cooper G. W. (1997) An investigation of sugars and other possible formaldehyde products in the Murchinson meteorite // Proceed. Of sixth symposium on chemical evolution and the origin and evolution of life. P. 48.
- Cooper G. W., Onwo W. M., Cronin J. (1992) Alkyl phosphonic acids and sulphonic acids in Murchinson meteorite // Geochim. Cosmochim. Acta. V. 56. P. 4109–4115.
- Cronin J. R., Pizzarello S., Cruickshank D. P. (1988) Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids and comets // Meteorites and the Early Solar System // Tuscon University of Arizona Press. P. 819–857.
- Horneck G. (1999) European activities in exobiology in Earth orbit: results and perspectives // Adv. Space res. V. 23. № 2. P. 381–386.
- Horneck G. (1995) Exobiology, the study of origin, evolution and distribution of life within the context of cosmic evolution // Planet. Space Sci. V. 43. № 1/2. P. 189–217.
- Kuzicheva E. A., Gontareva N. B. (1999) The possibility of nucleotide abioigenic synthesis in conditions of «Cosmos-2044» satellite space flight // Adv. Space Res. V. 23, 2. P. 393–396.
- Kuzicheva E. A., Simakov M. B. (1999) Abiogenic synthesis of nucleotides in conditions of space flight of BIOSPUTNIK «Bion-11» // Adv. Space Res. V. 23, 2. P. 387–391.
- Raulin F., Sternberg R., Coscia D., Vidal-Madjar C., Milot M.-C., Sebillle B., Israel G. (1999) Chromatographic instrumentation in space: past, present and future developments for exobiological studies // Adv. Space Res. V. 23. № 2, PP. 361–366.

---

## ЗАРОЖДЕНИЕ ПРИМИТИВНОГО ХЕМОАВТОТРОФНОГО МЕТАБОЛИЗМА В ГИДРОТЕРМАХ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПРЕДКОВЫХ ТАКСОНОВ ПРОКАРИОТ

---

С. А. Маракушев, О. В. Белоногова

Институт проблем химической физики РАН.  
marak@cat.icp.ac.ru

Последний общий предшественник (last common ancestor — LCA) обладал минимальным пулом компонентов центрального промежуточного метаболизма, представляющего собой систему сопряженных 3-гидроксипропионатного (3-ГП) и восстановительного цитратного (ВЦ) архаических циклов хемоавтотрофной фиксации CO<sub>2</sub> (CAF бицикл). Конкуренция между ними и физико-химический (в дальнейшем естественный) отбор в гидротермальных условиях привел к дивергенции содержащих CAF бицикл протоклеток с образованием предковых бактериальных типов Chloroflexi (3-ГП цикл) и Aquificae (ВЦ цикл). Аналогичный эволюционный механизм предложен для дивергенции протоклеток последнего архейского общего предшественника с формированием предковых отрядов Thermoproteales и Desulfurococcales (восстановительный дикарбоксилатный/4-гидроксипропионатный/4-гидроксипропионатный цикл), а также Sulfolobales (3-гидроксипропионатный/4-гидроксипропионатный цикл) в субдомене Archaea — Crenarchaeota.

### Введение

Развитие биохимии и молекулярной биологии последнего века показало, что все биологические объекты имеют общие биохимические корни, т. е. главные структурные составляющие клетки и принципы молекулярной генетики, а также основные метаболические реакции представлены во всех трех фундаментальных доменах жизни, Bacteria, Archaea и Eucarya. Таким образом, гипотеза последнего общего предшественника (last common ancestor — LCA) всех современных организмов имеет существенное обоснование. Независимо от того, был ли LCA единообразным организмом, т. е. индивидуальной клеткой, обладающей большей частью особенностей, присущих современным организмам, или популяцией клеток, суммирующей эти особенности (Woese, 1998), природа первичного ядра промежуточного метаболизма (синтез и взаимопревращение наиболее важных метаболитов общих для большинства организмов)

остается невыясненной. Эта проблема связана с определением «минимальной клетки» (Islas *et al.*, 2004; Luisi *et al.*, 2006; Szathmary *et al.*, 2005) как минимальной «единицы жизни» на клеточном уровне, представляющей собой совокупность трех основных свойств всех организмов: самоподдержание (метаболизм), самовоспроизведение (репликация) и способность к развитию. По определению консервативный промежуточный метаболизм — это центральные пути анаболизма и катаболизма углерода, биосинтеза аминокислот, нуклеотидов, витаминов и кофакторов (Downs, 2006).

Большинство глубоко укорененных линий прокариотов являются гипертермофилами (Boussau *et al.*, 2008; Burggraf *et al.*, 1992; Pace, 1997; Reyssenbach, Shock, 2002). Например, при реконструкции фактора элонгации трансляции EF-Tu/EF-1a (серии белков, соответствующих различным внутренним узлам филогенетического дерева) измерение термостабильности белков показало, что температура среды, в которой жили древние прокариоты 3 млрд лет назад была значительно выше современной (Гельфанд, 2009). Есть существенные основания считать, что первые формы жизни могли возникнуть в окружении, аналогичном современ-

---

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 28 (подпрограмма 1: «Происхождение и эволюция биосферы: от космохимии к биогеохимии»).

ным гидротермальным системам (Martin, Russell, 2007; Reysenbach, Cady, 2001), а глубочайшие корни филогенетического древа представляют собой хемолитотрофные автотрофы (организмы, получающие энергию из неорганических субстратов и использующие  $\text{CO}_2$  в качестве единственного источника углерода), что указывает на автотрофию как первичный метаболический процесс. Впервые идею о том, что первыми организмами на Земле были анаэробные автотрофы выдвинул русский микробиолог Константин Сергеевич Мережковский — один из создателей теории симбиогенеза (термин Мережковского) (Мережковский, 1909; Mereschkowski, 1910). Существует также возможность, что хемолитотрофия предшествует автотрофии и, следовательно, первый хемолитотроф являлся хемолитотрофным гетеротрофом, использующим неорганические источники энергии и абиогенные органические вещества, как источники углерода (Kelly, Wood, 2006).

Современные модели происхождения биохимии автотрофного метаболизма базируются на общей схеме образования сложных систем из простых, включающей систему автотрофной фиксации  $\text{CO}_2$ , как основу эволюции первичного промежуточного метаболизма. Известно, что цитратный цикл (цикл лимонной кислоты, цикл трикарбоновых кислот, цикл Кребса), способный функционировать как в окислительном, так и в восстановительном направлении, играет центральную роль в промежуточном метаболизме (Hartman, 1975). Именно восстановительный цитратный (ВЦ) цикл фиксации  $\text{CO}_2$  (цикл Арнона—Баханана) явился основой теории первичного поверхностного метаболизма (Wächtershäuser, 1988; Wächtershäuser, 1990) и фундаментом развития представлений об универсальности промежуточного метаболизма как автокаталитической химической сети (Lindahl, 2004; Morowitz et al., 1999; Morowitz et al., 2000; Morowitz et al., 2007). ВЦ цикл имеет особенности, благоприятствующие химической самоорганизации. Он является автокаталитической цепью в виде одной короткой петли, его синтетические реакции избыточны и все реакции интермедиатов цикла — реакции первого порядка (Smith, Morowitz, 2004; Trefil et al., 2009). Дополнительно к ВЦ циклу нами в качестве ядра промежуточного метаболизма был предложен 3-гидроксипропионатный (3-ГП) цикл, функционирующий в термофильных

прокариотах (Маракушев, 2007; Маракушев, 2008). Предложена объединенная система архаической фиксации  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  archaic fixation — CAF) в виде совмещенных ацетил-CoA пути, 3-ГП цикла и ВЦ цикла, содержащая редокс-пару сукцинат  $\leftrightarrow$  фумарат, способную к переключению потока электронов в прямом или обратном направлении в зависимости от редокс-потенциала окружающей геохимической среды (Маракушев, Белоногова, 2009; Marakushev, Belonogova, 2009). Показано, что окислительно-восстановительный геохимический режим, обусловленный температурой, составом гидротермального флюида и минеральным окружением определяет возможности самоорганизации цикла и устойчивость компонентов автокаталитического CAF цикла в парагенезисе (ассоциации) с углеводородами.

Хемоавтотрофная модель архаической фиксации  $\text{CO}_2$  на основе ацетил-CoA пути (путь Вуда—Люнгледала) в качестве первичного ядра промежуточного метаболизма детально рассматривается в работах (Martin, Russell, 2003; Martin, Russell, 2007; Russell, Martin, 2004). В этом сценарии в низкотемпературных гидротермальных источниках продуктом архаического автотрофного ацетил-CoA пути фиксации  $\text{CO}_2$  является ацетат, тогда как в высокотемпературных источниках образуется метан, что на уровне LCA создало разделение между ацетогенами и метаногенами, создавшими впоследствии домены Bacteria и Archaea (Martin, Russell, 2007; Nitschke, Russell, 2009). То есть первые свободно живущие бактерии сформировались на основе ацетогенезиса, тогда как первые археи на основе метаногенезиса. Тем не менее, рассмотрение ацетил-CoA пути, как первичной метаболической системы маловероятно вследствие достаточно сложного механизма фиксации  $\text{CO}_2$ , выявленного на основе данных по изотопному фракционированию углерода (напр., (House et al., 2003)), и необходимости изначально структурно изолированных кофакторов, участвующих в катализе реакций ацетогенезиса и метаногенезиса. Кроме того, последние филогенетические данные анализа вставок и делеций (Lake et al., 2009) исключают метаногенезис из первичного примитивного метаболизма, а фундаментальные исследования мембранной химии и топологии (Cavalier-Smith, 2006; Cavalier-Smith, 2010) убедительно доказывают, что к корню древа жизни наиболее приближены термофильные

таксоны домена Bacteria, а ветвь домена Archaea является значительно более поздней генерацией эволюционирующего древа жизни.

Большинство исследователей считает, что мы должны рассматривать LCA как пул генов, распределенных среди огромного количества первичных организмов. Однако в настоящей работе представлен более примитивный образ LCA — LCA как набор сопряженных метаболических циклов среди популяции зарождающихся протоклеток. Обосновывается гипотеза, что последний общий бактериальный предшественник (last common bacterial ancestor — LBCA) обладал минимальным пулом компонентов центрального промежуточного метаболизма, представляющего собой систему сопряженных 3-гидроксипропионатного (3-ГП) и восстановительного цитратного (ВЦ) архайческих циклов хемоавтотрофной фиксации  $\text{CO}_2$  (CAF бицикл). Конкуренция между ними и физико-химический (в дальнейшем естественный) отбор в гидротермальных условиях привел к дивергенции содержащих CAF бицикл протоклеток с образованием предковых бактериальных таксонов Chloroflexi (3-ГП цикл) и Aquificae (ВЦ цикл). Аналогичный эволюционный механизм предложен для дивергенции протоклеток последнего архейского общего предшественника с формированием предковых отрядов Thermoproteales и Desulfurococcales (восстановительный дикарбоксилатный/4-гидроксипропионатный цикл), а также Sulfolobales (3-гидроксипропионатный/4-гидроксипропионатный цикл) в субдомене Archaea — Crenarchaeota.

## 1. Зарождение и устойчивость комбинированных автокаталитических циклов хемоавтотрофной фиксации двуокиси углерода

Число органических реакций необходимых для возникновения организованного ядра метаболизма на удивление чрезвычайно мало и согласно (Srinivasan, Morowitz, 2009) минимальный автотрофный метаболит содержит только около 65 карбоксильных кислот. На рис. 1 представлена редуцированная версия, в которой интегральная система ядра промежуточного метаболизма содержит только 18 самоорганизованных карбоксильных ки-

слот, представленных 13 составами системы C–H–O. Синтез карбоксильных кислот, являющихся анаэробными (возмещающими) интермедиатами системы архайческой хемоавтотрофной фиксации  $\text{CO}_2$  (CAF бицикла), происходил в гидротермах при окислении углеводородов (Маракушев, 2008; Marakushev, Belonogova, 2009). ВЦ и 3-ГП циклы в составе CAF бицикла объединены на основе общей последовательности малат ↔ фумарат ↔ сукцинат, реакции в которой идут в противоположных направлениях, которые определяются главным образом электрохимическим потенциалом реакции  $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 + \text{H}_2 = (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ . Объединение этих циклов на основе этой общей последовательности позволяет значительно увеличить стабильность системы в целом к изменению редокс-условий окружающей среды. Это объединение (модульная комбинация циклов) обосновывается существованием реликтовой конструкционной мозаики этих трех метаболических путей в ряде таксонов прокариот расположенных вблизи корня филогенетического древа жизни. В принципе модулярность сложных биохимических сетей определяет устойчивость, гибкость и способность к эволюции всех организмов (Samal et al., 2006; Spirin et al., 2006). Предположение о том, что архайческий ВЦ цикл должен быть частью сети сцепленных гомологичных циклов впервые постулировалось в работах Гюнтера Вахтершаузера (Wächtershäuser, 1988; Wächtershäuser, 1990).

Результатом фиксации двух молекул  $\text{CO}_2$  в ВЦ цикле является ацетат (при диспропорционировании молекулы цитрата на ацетат и оксалоацетат), который возвращается в цикл восстановительным карбоксилированием до пирувата. Пируват карбоксилируется до оксалоацетата и замыкает CAF цикл, рис. 1. Фиксация двух молекул  $\text{HCO}_3^-$  в 3-ГП цикле приводит к образованию глиоксилата (диспропорционированием малата на глиоксилат и ацетат). Без рассмотрения пути регенерации молекулы глиоксилата, который репродуцирует очередную молекулу ацетата с сопутствующим образованием пирувата (на схеме не показано), две петли CAF цикла (ацетат — малат, 3-ГП цикл и оксалоацетат — цитрат, ВЦ цикл) являются самовоспроизводящимися автокаталитическими системами. Источником электронов и энергии в бицикле является молекулярный водород, глубинное поступление которого создает условия стационарности

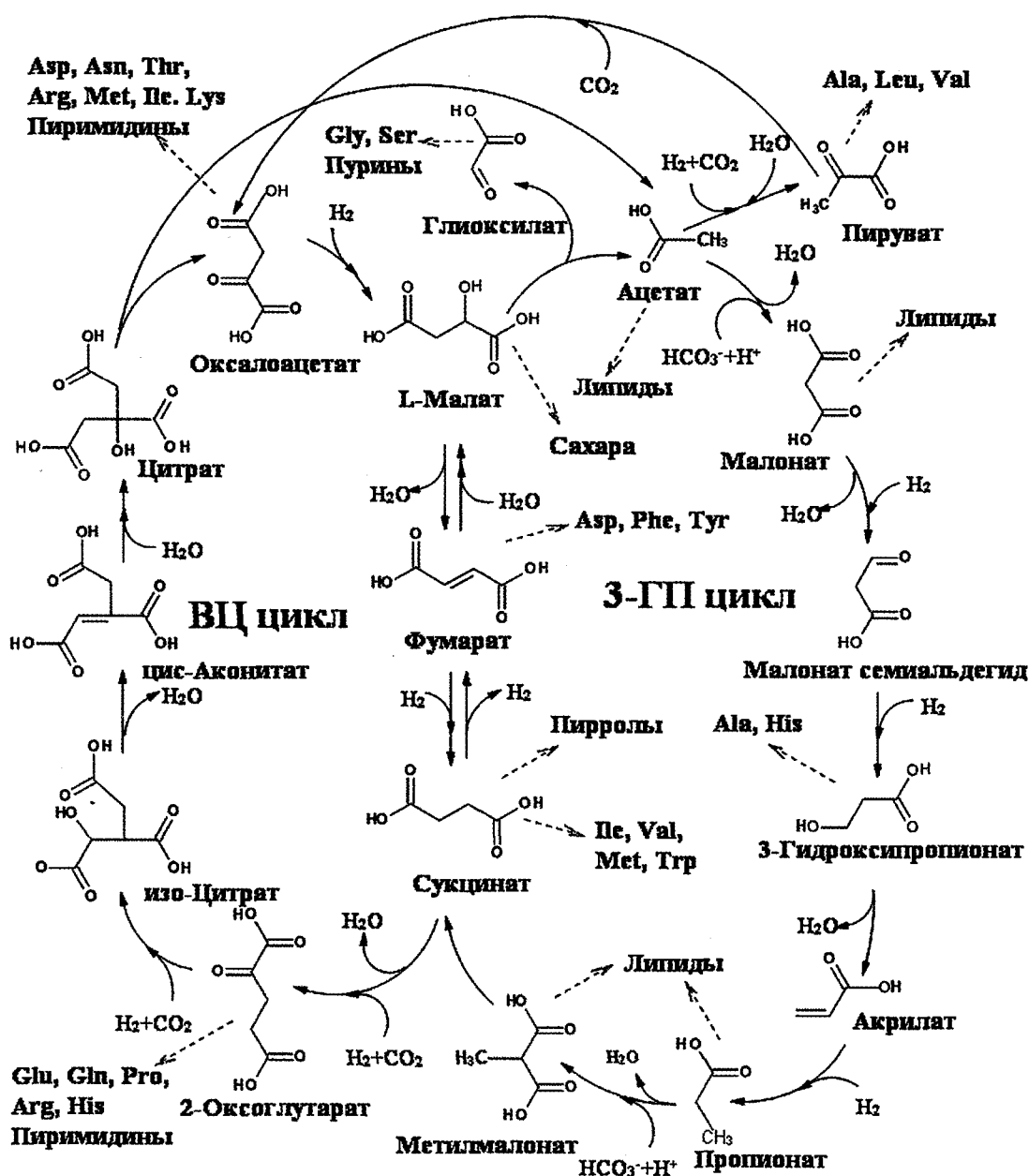


Рис. 1. Ядро архайского хемоавтотрофного промежуточного метаболизма последнего бактериального общего предшественника (LBCA) — САФ бицикл в виде сопряженных автокаталитических петель восстановительного цитратного (ВЦ) и 3-гидроксипропионатного (3-ГП) циклов. Сукцинат и ацетат — центральные интермедиаты САФ бицикла. ВЦ цикл фиксирует CO<sub>2</sub>, а 3-ГП цикл — HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Равновесие сукцинат — фумарат определяет направление потока электронов в бицикле. Пунктирными стрелками показаны пути образования важнейших метаболитов (строительных блоков) из интермедиатов циклов — пуринов, пиримидинов, липидов, сахаров и аминокислот: аспартата (Asp), аспарагина (Asn), треонина (Thr), аргинина (Arg), метионина (Met), лейцина (Leu), изолейцина (Ile), глутамата (Glu), глутамина (Gln), пролина (Pro), гистидина (His), глицина (Gly), серина (Ser), валина (Val), триптофана (Trp), аланина (Ala)

и устойчивости рассматриваемой системы. Считается, что содержание водорода в глубинных флюидах и в гидротермальных системах древней Земли было выше современного (Fedonkin, 2008).

Автокаталитическая природа ВЦ цикла рассмотрена в работах (Morowitz, 1999; Smith, Morowitz,

2004). Архайский 3-ГП цикл также представляет собой автокаталитическую петлю со свойствами положительной обратной связи, подобно, например, реакции

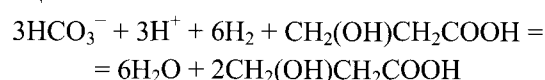


Таблица 1

Свободные энергии Гиббса ( $\Delta G^0_T$ ) суммарных реакций одного оборота архайческих ВЦ и 3-ГП циклов в щелочных условиях гидротермальных полей при температурах (Т, К) 298, 373 и 473 К и давлении насыщения паров воды. Константы из работ (Amend, Shock, 2001; Miller, Smith-Magowan, 1990).  $\mu_{H_2}$  — химический потенциал водорода

Реакция	$\Delta G^0_{298}$ кДж/моль	$\Delta G^0_{373}$ кДж/моль	$\Delta G^0_{473}$ кДж/моль	$\Delta G^0_{298} - \Delta G^0_{473}$ кДж/моль	Архайческие циклы	Характеристики циклов
$2HCO_3^- + H^+ + 2H_2 =$ $= OCHCOO^-$ (Глиоксилат <sup>-</sup> ) + + $3H_2O$	-33,40	-33,81	-35,28	+1,88	3-ГП	1. Высокие Т 2. Низкий $\mu_{H_2}$ (рис. 2)
$2CO_2 + 4H_2 =$ $= CH_3COO^-$ (Ацетат <sup>-</sup> ) + + $H^+ + 2H_2O$	142,61	-117,24	65,66	-76,95	ВЦ	1. Низкие Т 2. Высокий $\mu_{H_2}$ (рис. 2). 3. Участие сульфидов металлов в реакциях
$FeS + H_2S = FeS_2 + H_2$	-13,85	-8,17	0	-13,85		

(один 3-гидроксипропионат → два 3-гидроксипропионата), что создает свойство сетевого автокатализа, предохраняющего промежуточные интермедиаты от их участия в побочных паразитических реакциях. Такое ограничение степеней свободы в системе, согласно (Galimov, 2004), приводит к ее упорядоченности.

## 2. Конкуренция и «естественный отбор» архайческих автокаталитических циклов

Окисление алкенов (этилен) приводит к появлению областей термодинамической устойчивости (фаций) ацетата и сукцината при температурах выше и ниже  $\approx 600$  К соответственно. Окисление алканов (этан) приводит к образованию ацетата и сукцината при температурах выше и ниже  $\approx 450$  К соответственно (Marakushev, Belonogova, 2009). Ацетат карбоксилируется с образованием малоната (3-ГП цикл) и пирувата (ВЦ и 3-ГП цикл), а сукцинат — с образованием 2-оксотоглутарата (ВЦ цикл) (рис. 1). Увеличение концентрации субстратов этих реакций в результате окисления углеводородных гидротермальных флюидов будет сдвигать равновесие этих реакций, приводя к внедрению атома углерода в состав молекул сукцината и ацетата и эти реакции фиксации  $CO_2$  инициируют в целом эти автокаталитические циклы. Таким образом, углеводороды геохимических гидротермальных систем пополняют пул центральных интермедиатов САФ цикла, приводя к интенсификации карбоксилирования ацетата при высоких температурах (3-ГП цикл) и сукцината при низких (ВЦ цикл).

Эмиссия углеводородов на океаническое дно связана со щелочным магматизмом (Маракушев, 1999; Маракушев А. А., Маракушев С. А., 2006; Маракушев А. А., Маракушев С. А., 2008), а идеальной симуляцией гидротермальной системы, обуславливающей генерацию компонентов системы фиксации  $CO_2$ , являются гидротермальные поля Лост Сити в Атлантическом океане, выбрасывающие щелочные флюиды с pH 9–11, содержащие углеводороды (Konn et al., 2009; Proskurowski et al., 2008) и органические кислоты (Lang et al., 2010). В этих условиях карбоксильные кислоты, образующие архайческую автокаталитическую сеть фиксации  $CO_2$ , находятся практически в полностью ионизированном состоянии. В табл. 1 представлены свободные энергии суммарной реакции одного оборота архайческих циклов в составе САФ в различных температурных режимах щелочных гидротермальных источников. Изменения свободной энергии  $\Delta G_{298} \rightarrow \Delta G_{473}$  также свидетельствуют, что высокотемпературные условия гидротермальной среды более благоприятны для архайского 3-ГП цикла по сравнению с ВЦ циклом.

На диаграмме химический потенциал водорода ( $\mu_{H_2}$ ) — температура (рис. 2) рассматривается система углеводородов (источников интермедиатов САФ бицикла), представленных алкинами ( $C_2H_2$ ), алкенами ( $C_2H_4$ ) и алканами ( $C_2H_6$ ,  $CH_4$ ) в гидротермальной среде при давлении 500 бар. Водород переходит из экстенсивных в интенсивные параметры ( $\mu_{H_2}$ ) наряду с температурой и давлением, а двухкомпонентная система С–Н, представленная совокупностью углеводородов, становится однокомпонентной. Пунктирные линии на диаграмме, представляющие собой двухфазные

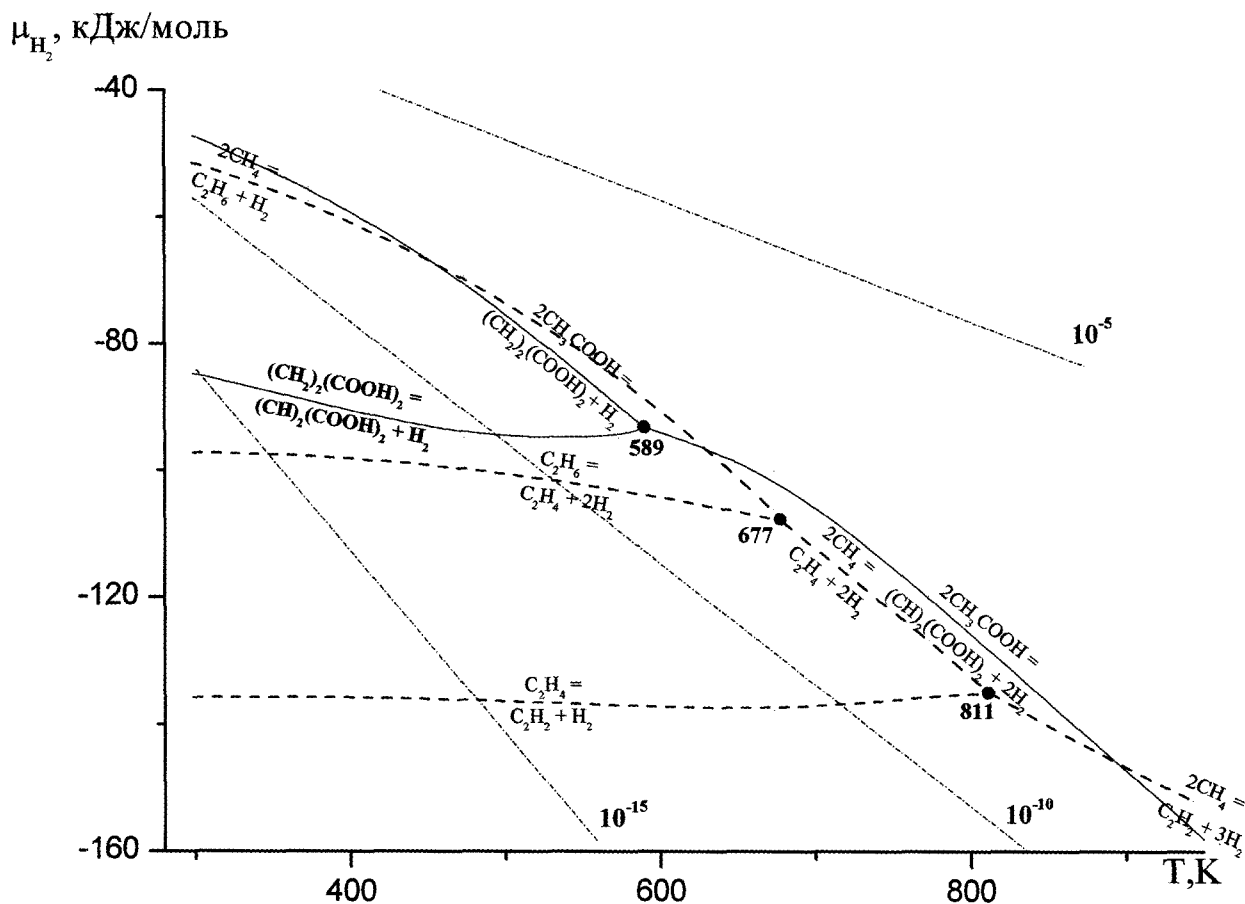


Рис. 2. Диаграмма химический потенциал водорода ( $\mu_{H_2}$ ) — температура ( $T$ ) при давлении 500 бар, построенная по константам и методике, приведенным в работах (Маракушев, Белоногова, 2009; Marakushev, Belonogova, 2009; Oelkers et al., 1995). Система углеводородов, представленных метаном ( $CH_4$ ), этаном ( $C_2H_6$ ), этиленом ( $C_2H_4$ ) и ацетиленом ( $C_2H_2$ ) показана моновариантными равновесиями в виде пунктирных линий. Сплошные линии — моновариантные равновесия карбоксильных кислот. Формулы равновесия сукцинат-фумарат выделены жирным шрифтом. Штрихпунктирные линии — изоактивности молекулярного водорода ( $10^{-n}$  М). Приведены температуры (К) невариантных равновесий (точки)

моновариантные равновесия, разделяют дивариантные поля термодинамической устойчивости (фазии) углеводородов. Точки, обозначенные значениями температуры, представляют собой трехфазные невариантные равновесия (811 К,  $C_2H_2$ – $C_2H_4$ – $CH_4$  и 677 К,  $C_2H_4$ – $C_2H_6$ – $CH_4$ ). Реальное существование этих метастабильных равновесий в гидротермальных системах было экспериментально обосновано в работах (Seewald, 1994; Seewald, 2001). В фазовом пространстве этой углеводородной системы рассмотрим равновесия «сукцинат  $(CH_2)_2(COOH)_2$  — фумарат  $(CH)_2(COOH)_2$  — ацетат  $(CH_3COOH)$ », представляющие собой совокупность двухфазных моновариантных равновесий (сплошные линии), координируемых невариантным трехфазным равновесием при 589 К (рис. 2).

Равновесие «сукцинат — фумарат» является редокс-переключателем, изменяющим поток электронов в направлении архаических ВЦ или 3-ГП циклов (рис. 1), что создает конкурентные взаимоотношения между ними и определяет возможности дивергенции исходного САФ бицикла в зависимости от химического потенциала водорода (Маракушев, Белоногова, 2011). Это определяет САФ бицикл как систему с отрицательной обратной связью, позволяющей переключать направления его функционирования. Фазовое пространство выше равновесия сукцинат — фумарат благоприятно для развития реакций ВЦ цикла, ниже — для 3-ГП цикла. Область устойчивости сукцината (фа́ция ВЦ цикла) практически полностью располагается в фазии этана, распространяясь



до температуры 598 К, и только при высоких потенциалах водорода возникает парагенезис «сукцинат — метан». Фумарат устойчив в областях низких потенциалов водорода (фа́ция 3-ГП цикла) и образует парагенезисы с этаном, этиленом и ацетиленом и парагенезис с метаном в области высоких температур.

Таким образом, редокс-равновесие автокатализаторов сукцинат-фумарат определяет возможность дивергенции САФ бицикла в направлении архаического ВЦ или 3-ГП цикла, что и является «естественным отбором», определяемым физико-химическими условиями окружающей среды. Кинетический анализ показывает, что «естественный отбор» популяций автокатализаторов происходит при условии, когда процессы внутри популяций протекают вблизи их термодинамического равновесия (Parmon, 2001; Parmon, 2002), а на основании изотопных данных существование стационарности биохимических систем недалеко от химического равновесия постулируется также в работах (Галимов, 2001; Galimov, 2004).

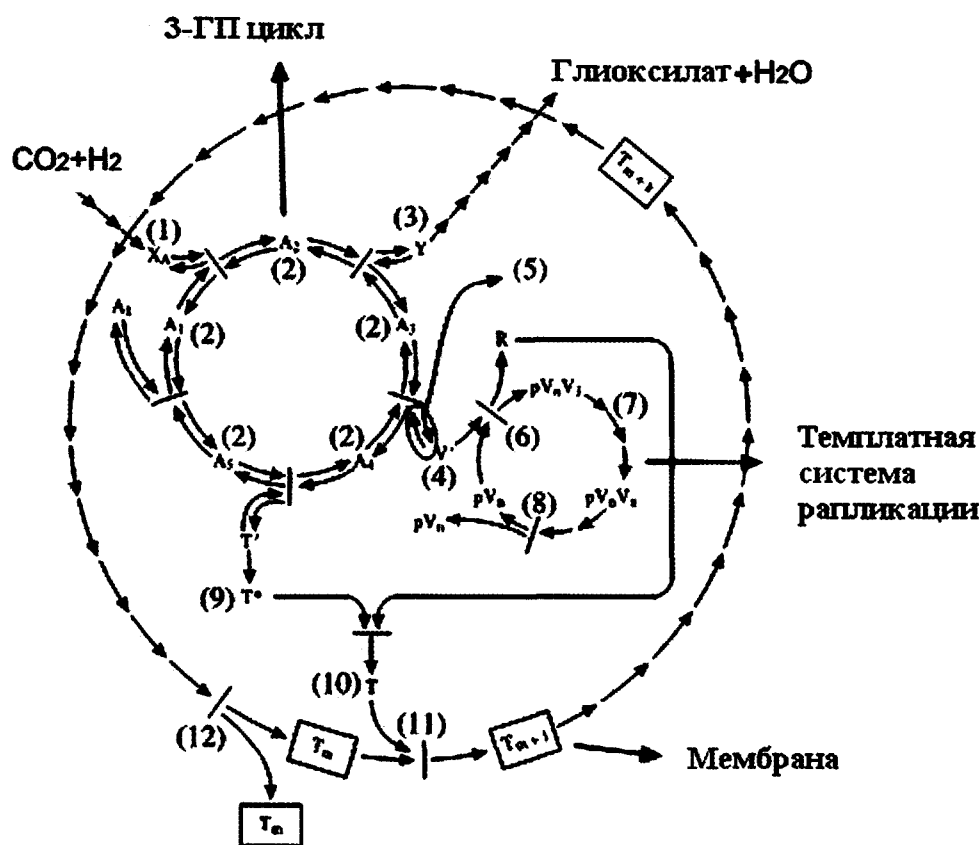
Сульфидная энергетика автотрофных циклов, связанная с реакцией  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS}_2 + \text{H}_2$  (Kalapos, 2007; Marakushev, Belonogova, 2009; Michalkova, 2011; Wächtershäuser, 1990), имеет смысл только для низкотемпературного ВЦ цикла, поскольку с повышением температуры свободная энергия этой реакции увеличивается (например,  $\Delta G_{298}^0 = -13,81$  кДж/моль, а  $\Delta G_{473}^0 = 0$ , табл. 1). Тем не менее, катализируемое сульфидами железа и никеля образование метилтиоацетата (аналога ацетил-CoA), синтезируемого как из CO (Huber, Wächtershäuser, 2007; Michalkova et al., 2011; Wächtershäuser, 2006), так и из углеводов (Маракушев, Белоногова, 2010а), видимо, необходимо для обоих циклов.

Конкуренция между архаическими хемоавтотрофными циклами в составе САФ бицикла (рис. 1) в условиях древней Земли должна была приводить к физико-химическому или «естественному» отбору, основными факторами которого являлись температура, окислительно-восстановительный потенциал и минеральный состав окружающей гидротермальной среды. Адекватность циклов к этим условиям являлась критерием их отбора, создавшего первичное метаболическое разделение между группами зарождающихся архаических протококлеток.

### 3. Происхождение предковых таксонов бактерий

Мы предполагаем, что рассмотренная выше комбинаторная система из двух архаических циклов (САФ бицикл) стала основой «примитивного» промежуточного хемоавтотрофного метаболизма последнего общего бактериального предшественника (LBCA), открывая путь для эволюции первых автономных протококлеток на древней Земле. Первичная популяция протококлеток LBCA, образовавшаяся в результате коэволюции «метаболизм — мембрана» (напр., (Munteanu et al., 2007; Szathmáry, 2007)), содержала функционирующий САФ бицикл, являвшийся автокаталитическим ядром архаического промежуточного метаболизма. Амфифильные компоненты, самоорганизующиеся в протомембрану, образовывались в высокотемпературном гидротермальном синтезе из эндогенных углеводов (Маракушев, 2008; Bradley et al., 2009; Shock, 1995), пространственно изолируя САФ бицикл от окружающей среды. Каталитическая самоорганизация тройного флюида из углеводов, амфифилов и воды (McCaskill et al., 2007) с САФ циклом привела к созданию первой самовоспроизводящейся протококлетки. Такая первичная автокаталитическая протококлеточная система C–H–O способна к саморазмножению и накоплению биомассы при стационарном поступлении  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  (а также ряда органических кислот, в качестве анаплеротических интермедиатов бицикла) из гидротермального резервуара.

Интермедиаты САФ бицикла — это исходный материал для синтеза главных классов биологических молекул (рис. 1, пунктирные стрелки). Поступление аммиака из гидротермальных флюидов приводило к аминированию кетокислот — интермедиатов цикла с образованием аминокислот: глицин, серин (источник — глиоксилат),  $\alpha$ -аланин (пируват),  $\beta$ -аланин (акрилат), аспартат (оксалоацетат), глутамат (2-оксоглутарат) и др. В дальнейшем циклические изменения температуры (термоцикл) приводили к образованию автокаталитической системы пептиды — аминокислоты (Варфоломеев С. Д., персональное сообщение), пептиды которой в некоторых случаях становились катализаторами реакций САФ цикла. Образовавшаяся система САФ цикл — каталитические пептиды, несмотря на невысокую селективность пептидного катализа,



**Рис. 3.** Модифицированная схема хемотона Ганти (Ganti, 2002; Segbroeck et al., 2009). Хемотон содержит три стехиометрически сопряженные автокаталитические системы: метаболизма (ВЦ и 3-ГП циклы) {(1), (2), (3), (4), (5), (9)}, темплатной репликации {(6), (7), (8)} и мембраны {(10), (11)}. Происходит сопряжение 3-ГП цикла {(2)} с метаболическим ВЦ циклом {(4)} и системой воспроизводящихся темплатов {(6)}. Система темплатной репликации выполняет реакции поликонденсации {(6), (7)}. Производятся молекулы мембран {(9), (10)}, которые спонтанно внедряются в мембрану {(11)}. Когда поверхность мембраны удваивается, хемотон автоматически делится на две дочерние клетки

получала конкурентное преимущество для дальнейшего развития.

Модель хемотона Ганти (Fernando et al., 2007; Ganti, 2002; Segbroeck, 2009) иллюстрирует пример минимальной клетки, являющейся прообразом LBCA и состоящей из стехиометрически сопряженных автокаталитических подсистем (рис. 3): метаболизма, темплатной репликации и окружающей их мембраны. «Энзиматизация» реакций САФ цикла и развитие примитивного генетического аппарата (репликация, транскрипция и трансляция аминокислотной последовательности протоферментов бицикла) привело к формированию клеток архаической популяции LBCA, содержащей ВЦ и 3-ГП хемоавтотрофные метаболические системы фиксации CO<sub>2</sub> в составе САФ цикла.

Дарвиновский естественный отбор под влиянием гидротермальной окружающей среды приводил к

дивергенции клеток LBCA с образованием предковых типов Aquificae и Chloroflexi, современные виды которых функционируют на основе ВЦ и 3-ГП циклов соответственно (рис. 4). Эта фенотипическая диверсификация контролировалась основными факторами отбора, которыми являлись температура, редокс-потенциал и минеральные составляющие (сульфиды, фосфаты и переходные металлы) окружающей среды. При этом популяция протоклеток, содержащая САФ бицикл, оказавшаяся в восстановительных гидротермальных условиях (фазовое пространство выше равновесия сукцинат-фумарат (рис. 2)) сохранила только часть САФ бицикла иницируемого реакциями карбоксилирования сукцината и 2-оксоглутарата (рис. 1), а именно ВЦ цикл. Эти протоклетки эволюционировали в предковый бактериальный тип Aquificae, находящийся в основании филогенетического древа жизни (Lake et al., 2009).

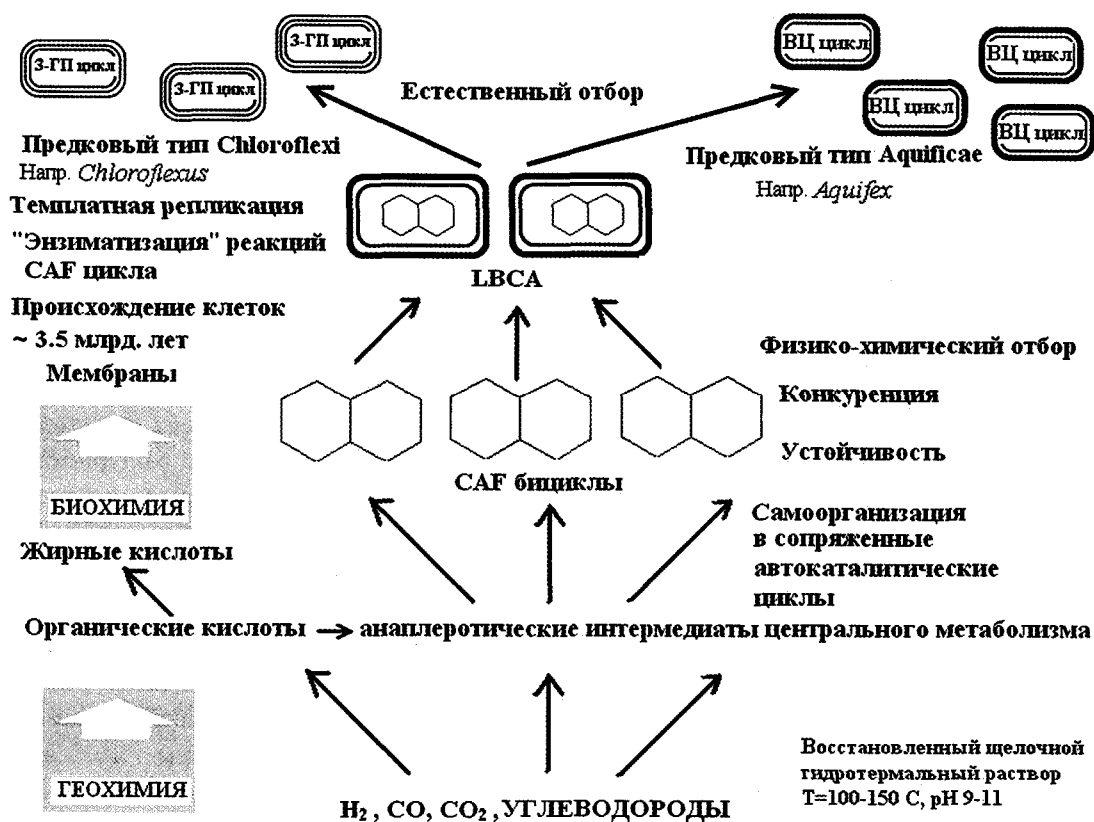


Рис. 4. Схема происхождения последнего бактериального общего предшественника (LBCA) на основе универсального метаболического ядра (CAF бицикл) и его дивергенция в направлении бактериальных таксонов Chloroflexi и Aquificae в результате естественного отбора в гидротермальном окружении. ВЦ цикл — восстановительный цитратный цикл. 3-ГП цикл — 3-гидроксипропионатный цикл

Среди автотрофных экстремофилов, чьи геномы были полностью секвенированы, выделяется бактерия *Aquifex aeolicus* в качестве главного кандидата для создания модели архайческого анаболического промежуточного метаболизма LBCA (Smith et al., 2006; Srinivasan et al., 2009). Такая модель представляет собой минимальный метаболом — молекулярный пул, проявляющий все свойства метаболизма восстановительной хемоавтотрофной бактерии. *Aquifex aeolicus* имеет один из наименьших геномов среди свободно живущих автотрофных бактерий (Deckert et al., 1998), проявляя ограниченную метаболическую гибкость. Таким образом, ВЦ цикл являлся универсальным консервативным каноническим ядром автотрофного промежуточного метаболизма LBCA предкового вида *Aquifex aeolicus*. Водородная и сульфидная энергетика архайческого ВЦ цикла (Kalapos, 2007; Marakushev, Belonogova, 2009; Wächtershäuser, 1990) главным образом соответствует энергетическому метаболизму этих современных бактерий, существующих в экстремальных гидротер-

мальных условиях (Nakagawa, Takai, 2008). Aquificae разделен на три линии: 1) Aquificaceae, 2) Hydrogenothermaceae — микроаэрофильные хемоавтотрофы, окисляющие молекулярный водород или восстановленные соединения серы, и 3) Desulfurobacteriaceae — жесткие анаэробы, получающие энергию, сопрягая окисление H<sub>2</sub> и восстановление элементарной серы или нитрата (Hugler et al., 2007). Восстановительные гидротермальные условия также способствовали развитию ВЦ цикла в предковых Epsilonproteobacteria (например, Hydrogenomonas и Sulfurovulum) (Hugler et al., 2005; Nakagawa et al., 2007) и в сестринских группах Alpha- и Deltaproteobacteria (например, сульфатредуцирующий Desulfobacter) (Schauder et al., 1987).

Популяция протоклеток, содержащая САФ цикл, оказавшаяся в гидротермальных окислительных условиях (фазовое пространство ниже равновесия «сукцинат — фумарат», рис. 2) сохранила другую часть САФ бицикла, инициируемого реакциями карбоксилирования ацетата и пропионата, — 3-ГП цикл (рис. 1). Этот цикл, обладающий последова-

тельностью реакций «сукцинат → фумарат → малат» является единственным путем фиксации CO<sub>2</sub> в нитевидных термофильных аноксигенных зеленых несерных фототрофных бактериях Chloroflexi (*Chloroflexus aurantiacus*, *Chloroflexus aggregans*, *Roseiflexus castenholzii* и *Roseiflexus* sp. RS-1) (Уголькова, Ивановский, 2000; Holo, Sirevåg, 1986; Klatt et al., 2007; Strauss, Fuchs, 1993; Zarzycki et al., 2008; Zarzycki et al., 2009), способных к автотрофному росту и использующих молекулярный водород в качестве донора электронов. Эти бактерии обитают в щелочных кремнеземистых горячих источниках и формируют оранжевые микробные маты, как сами по себе, так и в сообществе с цианобактериями (*Synechococcus* spp.). На основании данных по фракционированию стабильных изотопов углерода показано, что эти маты являются современными аналогами древних формаций строматолитов Докембрия (Meer et al., 2000), которые были сформированы или нитчатыми Chloroflexus или их предковой более простой вымершей ветвью бактерий, которая могла существовать во времена ~ 3–3,5 млрд лет назад (Schopf, 2006). Нитчатые микрофоссилии в докембрийских (3,2 млрд лет) гидротермальных сульфидных месторождениях (Rasmussen, 2000) также очень похожи на современные «нитчатые аноксигенные фототрофы», представляющие семейство Chloroflexaceae.

По типу клеток выделяется первая глубочайшая ветвь эволюционного древа — клетки с двумя ограничивающими мембранами — негибактерии (negibacteria), куда входят как Aquificae, так и Chloroflexi (Cavalier-Smith, 2006). Исследования мембранной химии и топологии показало, что корень бактериального древа жизни находится непосредственно за или внутри предковой Chlorobacteria, в частности, Chloroflexi: «Необходимо значительно больше интенсивных исследований мало изученного типа Chlorobacteria для лучшего понимания природы нашего последнего общего предшественника» (Cavalier-Smith, 2010, с. 111). Близость Chloroflexi к LBCA также подтверждается анализом поляризации инделов (вставок и делеций) (Valas, Bourne, 2009), а согласно филогенетическому анализу (Boussau et al., 2008) Chloroflexi должен быть расположен близко к Aquificae.

Редокс-обстановка окружающей гидротермальной среды определила экологические ниши, благоприятные для развития предковых таксонов

Chloroflexi и Aquificae. Так, предковый Aquifex (ВЦ цикл) обосновался в сильно восстановительных условиях глубоководных сульфидных гидротерм, а предковый Chloroflexus (3-ГП цикл) распространился в более окислительных высокотемпературных ареалах (рис. 4). Дошедший до наших дней Chloroflexus филогенетически отличается от любых других фотосинтетических организмов и, видимо, его предковый вид приобрел метаболическую фотосистему и гены аноксигенного фотосинтеза при геодинамическом сдвиге гидротерм в фотическую зону. Механизмы горизонтального переноса генов кодирующих бактериохлорофилл и фотосинтетические реакционные центры от зеленых серных бактерий и пурпурных протеобактерий, соответственно, в предковые формы Chloroflexus с образованием современных зеленых несерных аноксигенных фототрофных бактерий рассмотрены в работах (Blankenship, 1992; Xiong et al., 2000). Видимо, аналогичным образом предковые вымершие таксоны Aquificae эволюционировали в современные фототрофные серные бактерии Chlorobiales, фиксирующие CO<sub>2</sub> с помощью ВЦ цикла.

Таким образом, гипотеза эволюционной дивергенции LBCA, функционирующего на основе промежуточного метаболизма САФ цикла, в направлении Chloroflexi и Aquificae (рис. 4), имеет существенное обоснование, а несерная нитчатая бактерия Chloroflexus, как и гидрогенотрофная Aquifex, являются наилучшими кандидатами для биомиметической реконструкции первой «минимальной» автотрофной клетки.

#### 4. Дивергенция автотрофных систем метаболизма в домене archaea

В серии недавних исследований Георга Фучса с соавт. (Berg et al., 2007; Huber et al., 2008; Teufel et al., 2009) в домене Archaea (субдомен Crenarchaeota) были открыты два новых пути автотрофной ассимиляции двуокиси углерода: 3-гидроксипропионатный/4-гидроксибутиратный (3-ГП/4-ГБ) и восстановительный дикарбоксилатный/4-гидроксибутиратный (ВД/4-ГБ) циклы. Они представляют собой автокаталитическую систему реакционных путей, комбинация частей которых создает

Таблица 2

Характеристики циклов хемоавтотрофной фиксации CO<sub>2</sub> в доменах бактерий и архей (Crenarchaeota) по данным (Berg et al., 2010b; Holo, Sirevåg, 1986; House et al., 2003; Meer et al., 2000)

Циклы	Домен	АТФ эквиваленты	Восстановители	CO <sub>2</sub> фиксирующие ферменты	Форма фиксируемого углерода	Изотопное фракционирование углерода ( <sup>13</sup> δ), ‰
Восстановительный цитратный цикл (цикл Арнона—Баханана)	B A C T E R I A	Три	Три НАДФН или НАДН и два ферредоксина	2-Оксоглутарат синтаза, изоцитрат дегидрогеназа, пируват синтаза	CO <sub>2</sub>	–2 до –12
3-Гидроксипропионатный цикл		Три	Четыре НАДФН	Ацетил-СоА/пропионил-СоА карбоксилаза	HCO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	–12,5 до –13,7
3-Гидроксипропионатный/4-гидроксипиридатный цикл	A R C H A E A	Четыре	Пять НАДФН или НАДН и один неизвестный донор	Ацетил-СоА/пропионил-СоА карбоксилаза	HCO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	–0,2 до –3,8
Дикарбоксилатный/4-гидроксипиридатный цикл		Три	Три НАДФН или НАДН, два неизвестных донора и один ферредоксин	Пируват синтаза, фосфоенолпируват карбоксилаза	CO <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	–0,2 до –3,8

конкретные автотрофные системы фиксации CO<sub>2</sub> (HCO<sub>3</sub><sup>–</sup>) в экстремофильных археях (Huber et al., 2008). В работе (Маракушев, Белоногова, 2010б) нами была предложена объединенная система фиксации CO<sub>2</sub> в археях на основе 3-ГП, ВЦ, 3-ГП/4-ГБ и ВД/4-ГБ циклов (CAF тетрацикл). Это обуславливалось данными о существовании ВЦ цикла в отрядах Thermoproteales и Desulfurococcales (Hu, Holden, 2006), а 3-ГП цикла в отряде Sulfolobales (Alber et al., 2006), однако последние биохимические и филогенетические исследования опровергают существование в домене Archaea, как ВЦ, так и 3-ГП циклов (Berg et al., 2010a; Ramos-Vera et al., 2009; Sato, Atomi, 2011). Функциональные характеристики двух бактериальных и двух архейских современных хемоавтотрофных циклов фиксации CO<sub>2</sub> приведены в табл. 2. Примитивность механизма функционирования циклов следует из низкой степени фракционирования тяжелого изотопа углерода (<sup>13</sup>δ).

ВД/4-ГБ цикл функционирует в анаэробных или микроаэробных автотрофных видах отрядов Thermoproteales и Desulfurococcales (рис. 5а), большинство из которых являются жесткими анаэробами, восстанавливающими молекулярным водородом элементную серу до сероводорода. Этот

цикл развивается, начиная с восстановительного карбоксилирования ацетил-СоА до пирувата, катализируемого чувствительным к кислороду ферментом — пируват синтазой (пируват: ферредоксин оксидоредуктаза). Субстратом пируват синтазы в цикле является двуокись углерода (CO<sub>2</sub>), а субстратом фосфоенолпирувата — бикарбонат (HCO<sub>3</sub><sup>–</sup>). Кислород-чувствительный ферредоксин в качестве восстановителя является более предпочтительным, чем НАД(Ф)Н, что ограничивает распространенность микроорганизмов Thermoproteales и Desulfurococcales анаэробными (или микроаэробными) условиями.

3-ГП/4-ГБ цикл функционирует в видах автотрофных отрядов Sulfolobales субдомена Crenarchaeota (рис. 5б), представляющими группу экстремальных термоацидофилов (наилучший рост при pH ~ 2 и температуре 60–90 °С). Существуют данные о присутствии этого цикла в мезофильной морской группе Crenarchaea (Berg et al., 2007). Большинство Sulfolobales могут расти хемоавтотрофно на сере, сульфидах металлов или молекулярном водороде в микроаэробных условиях. В 3-ГП/4-ГБ цикле из двух молекул бикарбоната образуется одна молекула ацетил-СоА, а ферменты цикла толерантны к кислороду. Единственным

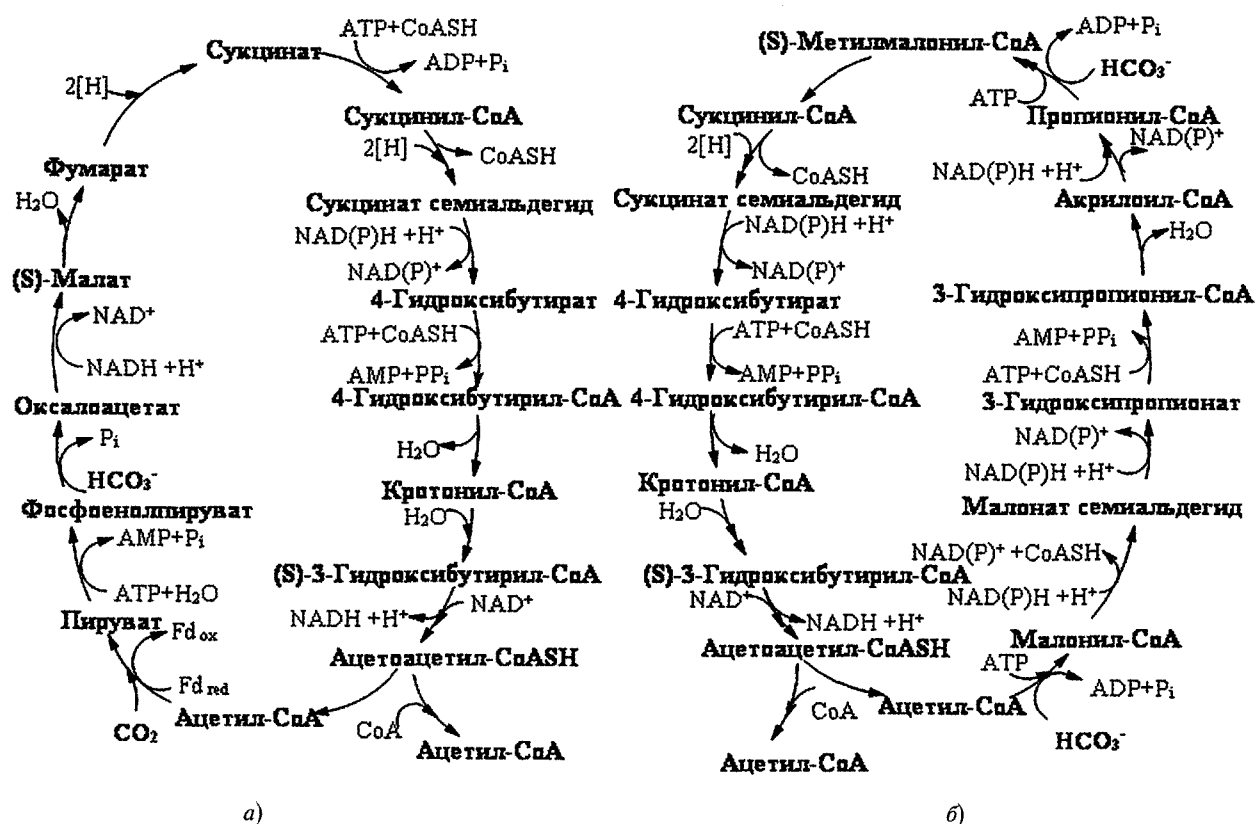


Рис. 5. Восстановительные циклы в домене Archaea (субдомен Crenarchaeota): (а) — дикарбоксилатный/4-гидроксibuтиратный (ВД/4-ГБ), (б) — 3-гидроксипропионатный/4-гидроксibuтиратный (3-ГП/4-ГБ) (Berg et al., 2010a; Ramos-Vera et al., 2009; Teufel et al., 2009). ATP — аденозинтрифосфат, AMP — аденозинмонофосфат, P<sub>i</sub> — неорганический фосфат, PP<sub>i</sub> — пирогосфат, NAD — никотинамидадениндинуклеотид, CoA — коэнзим А, Fd — ферредоксин

ключевым карбоксилирующим ферментом является биотинозависимая ацетил-CoA/пропионил-CoA карбоксилаза, катализирующая реакции фиксации CO<sub>2</sub> производными ацетата и пропионата.

ВД/4-ГБ и 3-ГП/4-ГБ циклы имеют общую реакционную последовательность сукцинил-CoA → сукцинат семиальдегид → 4-гидроксibuтират → 4-гидроксibuтирил-CoA → кротонил-CoA → 3-гидроксibuтирил CoA → ацетоацетил-CoA → ацетил-CoA. Объединение циклов на основе этой последовательности (аналогично объединению бактериальных ВЦ и 3-ГП циклов) превращают автокаталитические системы с положительной обратной связью в систему с отрицательной обратной связью. Представим эти объединенные циклы как термодинамическую систему C–H–O (рис. 6), в которой последовательность реакций в биомиметических архайских ВД/4-ГБ и 3-ГП/4-ГБ циклах (сукцинат → сукцинат полуальдегид → 4-гидроксibuтират → кротонат → 3-гидроксibuтират → ацетоацетат → ацетат) происходит в одном направлении и в точке бифуркации этого бицикла

развиваются две различные реакции карбоксилирования  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  (ВД/4-ГБ цикл) и  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 = \text{CH}_2(\text{COOH})_2$  (3-ГП/4-ГБ). Эта точка бифуркации архайского бицикла рассмотрена на диаграмме химических потенциалов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> (рис. 7), построенной по водным константам в стандартных условиях. Линии на диаграмме представляют собой метастабильные двухфазные равновесия автокатализаторов, разделяющие фазии ацетата, пирувата и малоната. Повышение химических потенциалов водорода и двуокиси углерода приводит к смещению направления реакций в сторону образования пирувата и инициации реакций архайского ВД/4-ГБВ цикла, в то время как повышение химического потенциала CO<sub>2</sub> (независимо от химического потенциала H<sub>2</sub>) приводит к образованию малоната и инициации реакции 3-ГП/4-ГБ цикла (рис. 7). Эта отрицательная обратная связь автокаталитического архайского САФ бицикла определяет его дивергенцию в двух направлениях, определяемых химическими потенциалами окру-

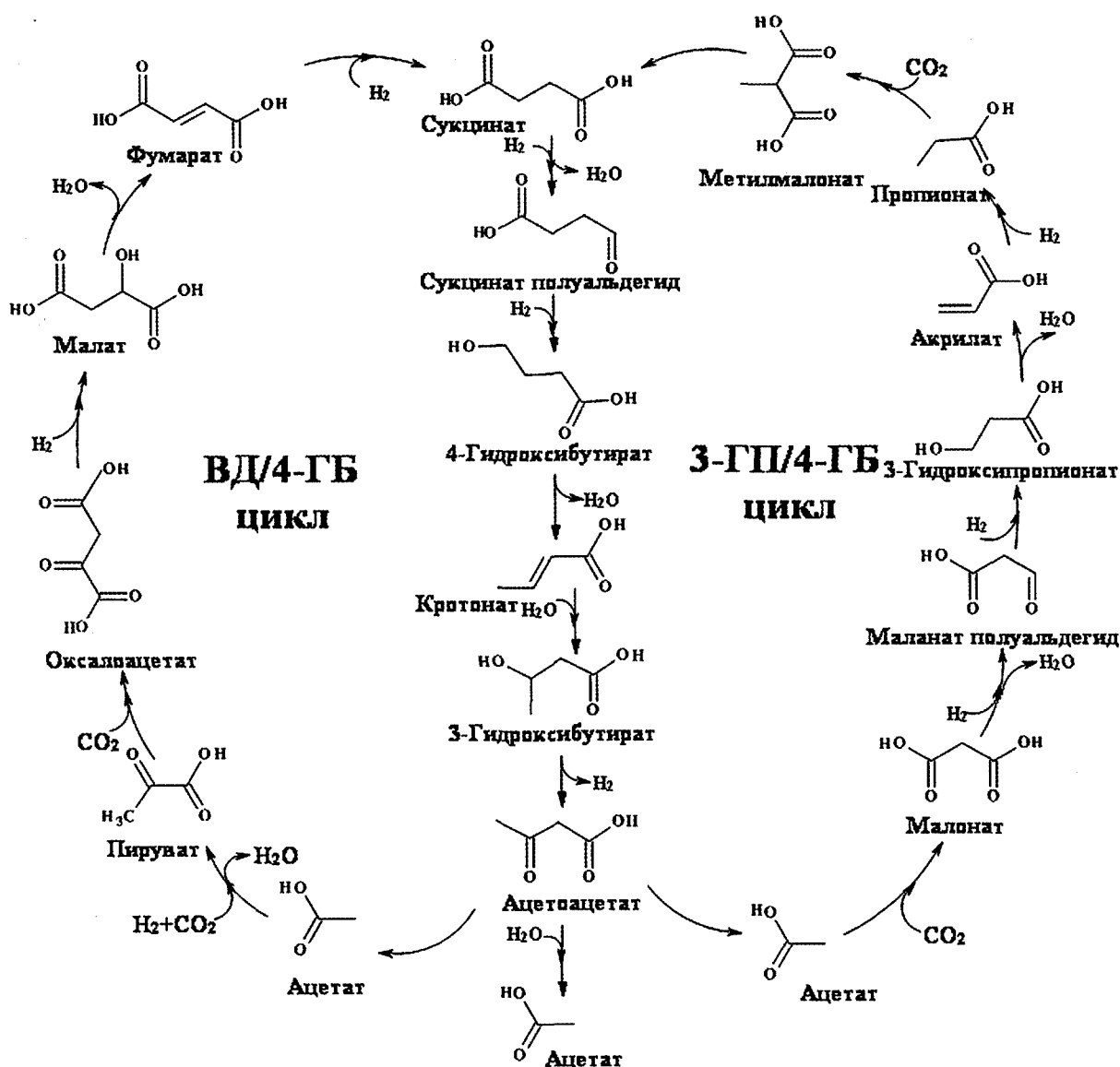


Рис. 6. Биомиметическая схема архайской хемоавтотрофной фиксации  $\text{CO}_2$  (CAF бицикл архайского субдомена Crenarchaeae), рассматриваемая как термодинамическая система С-Н-О, объединяющая представленные на рис. 5 циклы. Вместо бикарбонат иона приведены молекулы  $\text{CO}_2$ , учитывая высокое парциальное давление окружающего  $\text{CO}_2$  в рассматриваемых гидротермальных системах

жающей гидротермальной среды, что приводит к «естественному отбору» автокаталитических архайских протометаболических систем фиксации  $\text{CO}_2$ . Таким образом, подобно архайским бактериальным циклам, направление потока электронов в архайском архайском бицикле контролируется химическими потенциалами окружающей гидротермальной среды. Важно что, окислительные условия гидротермальной среды благоприятны для 3-ГП/4-ГБ цикла (аналог бактериального 3-ГП цикла), а восстановительные для ВД/4-ГБ цикла (аналог бактериального ВД цикла).

Предполагается, что эта система архайской хемоавтотрофной фиксации  $\text{CO}_2$  стала основой метаболизма универсального клеточного предшественника субдомена Crenarchaeota, в свою очередь находящегося в основании архайской филогенетической ветви древа жизни. Дарвиновский естественный отбор под влиянием гидротермальной окружающей среды привел к дивергенции популяции клеток последнего архайского общего предшественника (last archaeal common ancestor — LACA) в основании субдомена Crenarchaeota на предковые отряды Thermoproteales и Desulfurococ-

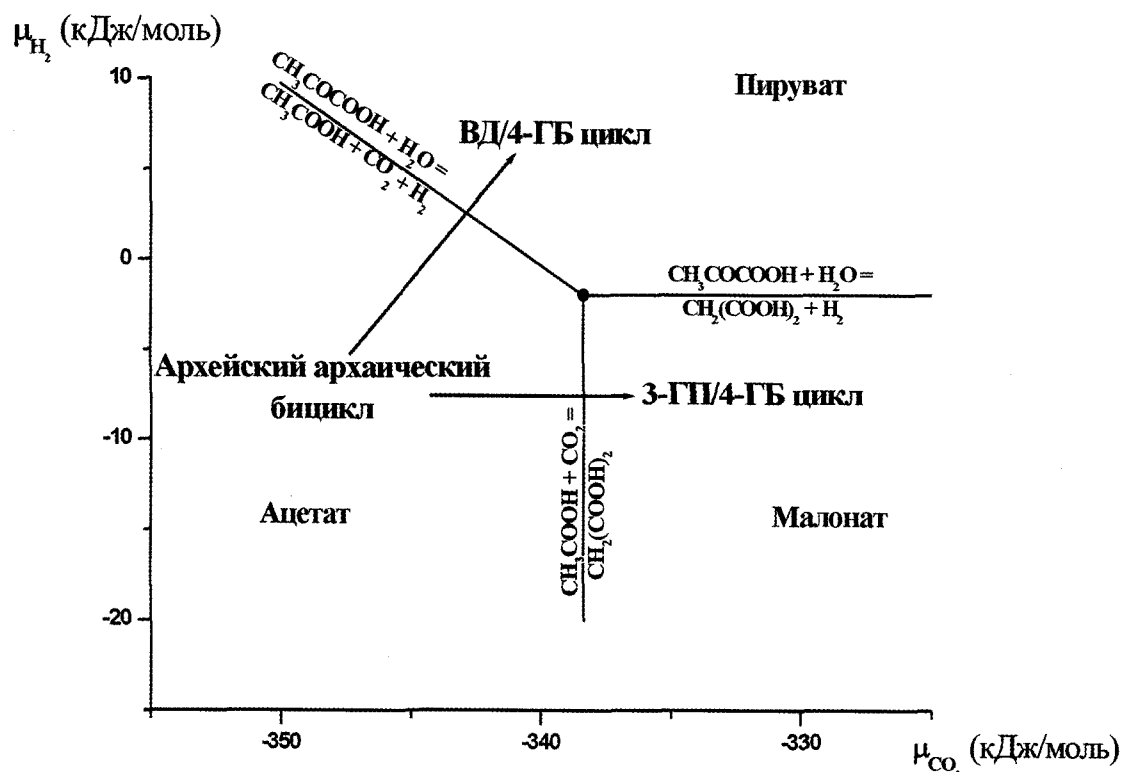


Рис. 7. Точка бифуркации «пируват ← ацетат → малонат» на диаграмме химических потенциалов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в стандартных условиях. Значения свободной энергии образования ( $\Delta G_{298}^0$ ) водных пирувата взяты из работы (Miller, Smith-Magowan, 1990), ацетата и малоната из работы (Amend, Shock, 2001)

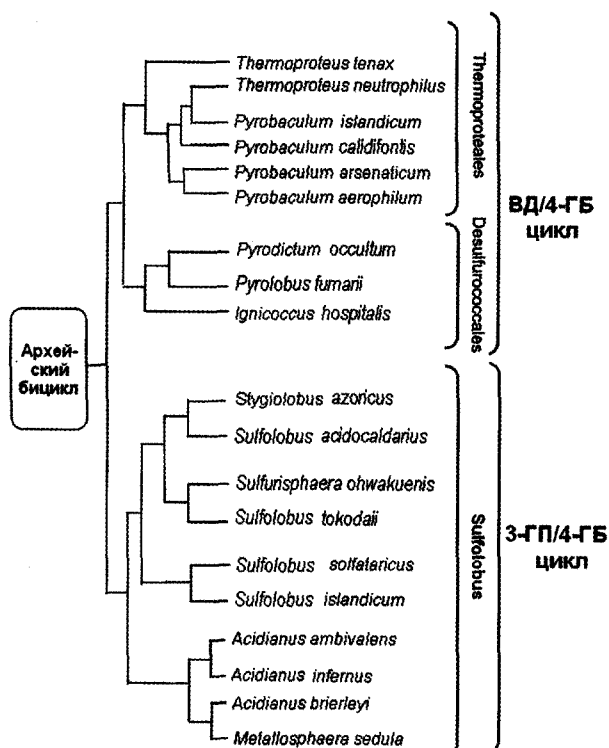


Рис. 8. Эволюционная дивергенция САФ бицикла на два автотрофных цикла фиксации  $\text{CO}_2$  в архейском субдоме Crenarchaeota. Филогенетическое древо способных к автотрофному росту видов субдомена Crenarchaeota на основе 16S РНК последовательности генов представлено по данным (Berg et al., 2010a). Археи отряда Thermoproteales и Desulfurococcales используют ВД/4-ГБ цикл. Хемоавтотрофные виды порядка Sulfolobales функционируют на основе 3-ГП/4-ГБ цикла

cales, а также отряд Sulfolobales, хемоавтотрофные виды которых функционируют на основе ВД/4-ГБ, а также 3-ГП/4-ГБ циклов соответственно (рис. 8).

Таким образом, физико-химические свойства систем хемоавтотрофного метаболизма определили эволюционное развитие сначала предковых таксонов домена Bacteria, а затем домена Archaea. Обобщенная схема филогенетического древа на основе дивергенции клеток LBCA и LACA с образованием предковых отрядов в доменах Bacteria и Archaea (Crenarchaeota) представлена на рис. 9. Различие систем хемоавтотрофного метаболизма (табл. 2) в итоге определило и генетическое различие между современными таксонами бактерий и архей.



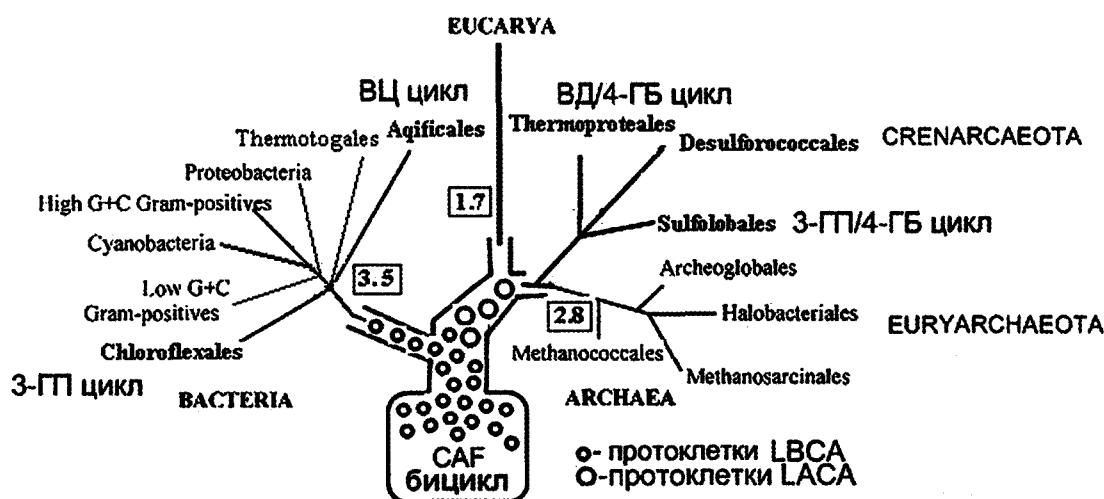


Рис. 9. Дивергенция протоклеток в направлении предковых таксонов доменов Bacteria и Archaea. Модифицированное универсальное древо жизни, показывающее эволюционные взаимоотношения организмов в трехдоменной модели Вэзе согласно (Маракушев, Белоногова, 2011; Javaux, 2006; Woese et al., 1990; Woese, 1998). В рамках — геологический возраст (млрд лет) согласно данным палеонтологии и филогенетическому анализу последовательностей генов в 16S/18S рибосомальных РНК. LBCA — последний бактериальный общий предшественник, LACA — последний архейский общий предшественник. Показана дивергенция LBCA с образованием бактериальных отрядов Chloroflexales и Aquificales на основе 3-ГП и ВЦ циклов соответственно. Дивергенция LACA в субдомине Archaea (Crenarchaeota) происходила с образованием отрядов Thermoproteales и Desulfurococcales (ВД/4-ГБ цикл) и Sulfolobales (3-ГП/4-ГБ цикл). Бактериальные отряды Aquificales и Chloroflexales, а также архейские отряды Desulfurococcales, Thermoproteales и Sulfolobales выделены жирным шрифтом

## Заключение

Жизнь — это произведение химии, подчиняющаяся детерминистическим законам и естественному отбору (De Duve, 1987), что, разумеется, относится и к зарождению жизни. Как подчеркивалось в работе (Lifson, 1997, с. 1), «теории самоорганизации без естественного отбора несостоятельны».

Проблемы происхождения и эволюции метаболических путей часто решаются на основе развивающегося или уже развитого генетического аппарата (см., например, (Гельфанд, 2009; Маракушев, Белоногова, 2009)). Это значительно усложняет решение задачи происхождения и развития примитивной биохимии на первых стадиях зарождения жизни. В настоящей работе, проведенной в рамках теорий первичности метаболизма («metabolism first»), мы попытались показать, что уже сами по себе физико-химические свойства достаточно простых автокаталитических химических систем с обратной связью, функционирующих в качестве примитивных систем метаболизма, могли являться главными факторами естественного отбора и эволюции предковых форм жизни на древней Земле.

## Литература

- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью М.: URSS. 254 с.
- Гельфанд М. А. (2009) Геномы и эволюция // Вестник РАН. Т. 79. № 5. С. 411–430.
- Маракушев С. А. (2007) Гидротермальная трансформация углеводов в компоненты архайческих биохимических систем // В сб. «Система „Планета Земля“ (нетрадиц. вопросы геологии)». XV научный семинар. М.: МГУ. С. 34–43.
- Маракушев А. А. (1999) Происхождение Земли и природа ее эндогенной активности. М.: Наука. 253 с.
- Маракушев С. А. (2008) Трансформация углеводов в компоненты архайческой автотрофной системы фиксации  $\text{CO}_2$  // Докл. РАН. Т. 418. С. 412–418.
- Маракушев А. А., Маракушев С. А. (2008) Образование нефтяных и газовых месторождений // Литология и полезные ископаемые. Т. 5. С. 505–521.
- Маракушев А. А., Маракушев С. А. (2006) РТ — фации простых, углеводородных и органических веществ системы C–H–O // Докл. РАН. Т. 406. № 4. С. 521–527.
- Маракушев С. А., Белоногова О. В. (2011) Зарождение хемоавтотрофного метаболизма в гидротермах и происхождение предковых таксонов бактерий // Докл. РАН. Т. 439. № 2. С. 263–269.
- Маракушев С. А., Белоногова О. В. (2010a) Метаболический дизайн и биомиметический катализ архайческо-

- го хемоавтотрофного цикла фиксации  $\text{CO}_2$  // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 51. № 3. С. 254–260.
- Маракушев С. А., Белоногова О. В. (2009) Физико-химические условия образования и самоорганизации компонентов архайического цикла фиксации  $\text{CO}_2$  в гидротермальных системах // Биофизика. Т. 54. С. 748–759.
- Маракушев С. А., Белоногова О. В. (20106) Эволюция архайической хемоавтотрофной системы фиксации двуокиси углерода в гидротермальных системах // Докл. РАН. Т. 433. № 2. С. 262–268.
- Мережковский К. С. (1909) Теория двух плазм как основа симбиогенезиса, нового учения о происхождении организмов. Казань: Изд-во Импер. ун-та. 102 с.
- Уголькова Н. В., Ивановский П. Н. (2000) Механизм фиксации  $\text{CO}_2$  в *Chloroflexus aurantiacus* // Микробиология. Т. 69. № 2. С. 139–142.
- Alber B., Olinger M., Rieder A. et al. (2006) Malonyl-Coenzyme A Reductase in the Modified 3-Hydroxypropionate Cycle for Autotrophic Carbon Fixation in Archaeal Metallosphaera and Sulfolobus spp // J. Bacteriol. V. 188. P. 8551–8559.
- Amend J. P., Shock E. L. (2001) Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria // FEMS Microbial. Rev. V. 25. P. 175–243.
- Berg I. A., Kockelkorn D., Buckel W., Fuchs G. (2007) A 3-Hydroxypropionate/4-Hydroxybutyrate autotrophic carbon dioxide assimilation pathway in Archaea // Science. V. 318. P. 1782–1786.
- Berg I. A., Kockelkorn D., Ramos-Vera W. H. et al. (2010b) Autotrophic carbon fixation in archaea // Nature Rev. Microbiol. V. 8. P. 447–460.
- Berg I. A., Ramos-Vera W. H., Petri A. et al. (2010a) Study of the distribution of autotrophic  $\text{CO}_2$  fixation cycles in Crenarchaeota // Microbiology. V. 156. P. 256–269.
- Blankenship R. E. (1992) Origin and early evolution of photosynthesis // Photosyn. Res. V. 33. P. 91–111.
- Boussau B., Guéguen L., Gouy M. (2008) Accounting for horizontal gene transfers explains conflicting hypotheses regarding the position of aquificales in the phylogeny of Bacteria // BMC Evol. Biol. V. 8. P. 272–290.
- Bradley A. S., Hayes J. M., Summons R. E. (2009) Extraordinary C-13 enrichment of diether lipids at the Lost City hydrothermal field indicates a carbon-limited ecosystem // Geochim. Cosmochim. Acta. V. 73. P. 102–118.
- Burggraf S., Olse G. J., Stetter K. O., Woese C. R. (1992) A phylogenetic analysis of *Aquifex pyrophilus* // Syst. Appl. Microbiol. V. 15. P. 352–356.
- Cavalier-Smith T. (2010) Deep phylogeny, ancestral groups and the four ages of life // Phil. Trans. R. Soc. B. V. 365. P. 111–132.
- Cavalier-Smith T. (2006) Rooting the tree of life by transition analysis // Biol. Direct. V. 1. P. 19–99.
- Deckert G., Warren P. V., Gaasterland T. (1998) The complete genome of the hyperthermophilic bacterium *Aquifex aeolicus* // Nature. V. 392. P. 353–358.
- Downs D. M. (2006) Understanding Microbial Metabolism // Annu. Rev. Microbiol. V. 60. P. 533–559.
- Duve C. de. (1987) Selection by differential molecular survival: A possible mechanism of early chemical evolution // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V. 84. P. 8253–9256.
- Fani R., Fondi M. (2009) Origin and evolution of metabolic pathways // Physics of Life Reviews. V. 6. P. 23–52.
- Fedonkin M. A. (2008) Ancient biosphere: The origin, trends and events // Russ. J. Earth. Sci. V. 10. № 2. P. 1–9.
- Fernando C., Kiedrowski G. von, Szathmáry E. (2007) A stochastic model of nonenzymatic acid replication: “Elongators” sequester replicators // J. Mol. Evol. V. 64. P. 572–582.
- Galimov E. M. (2004) Phenomenon of life: between equilibrium and non-linearity // Orig. Life Evol. Biosph. V. 34. P. 599–613.
- Ganti T. (2002) On the early evolution origin of biological periodicity // Cell Biol. Int. V. 26. P. 729–735.
- Hartman H. (1975) Speculations on the origin and evolution of metabolism // J. Mol. Evol. V. 4. P. 359–370.
- Holo H., Sirevåg R. (1986) Autotrophic growth and  $\text{CO}_2$  fixation in *Chloroflexus aurantiacus* // Arch. Microbiol. V. 145. P. 173–180.
- House C. H., Schopf J. W., Stetter K. O. (2003) Carbon isotopic fractionation by Archaeans and other thermophilic prokaryotes // Org. Geochem. V. 34. P. 345–356.
- Hu Y., Holden J. F. (2006) Citric Acid Cycle in the Hyperthermophilic Archaeon *Pyrobaculum islandicum* Grown Autotrophically, Heterotrophically, and Mixotrophically with Acetate // J. Bacteriol. V. 188. P. 4350–4355.
- Huber C., Wächtershäuser G. (1997) Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe, Ni)S under primordial conditions // Science. V. 276. P. 245–247.
- Huber H., Gallenberger M., Jahn U. et al. (2008) A dicarboxylate/4-hydroxybutyrate autotrophic carbon assimilation cycle in the hyperthermophilic archaeum *Ignicoccus hospitalis* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V. 105. P. 7851–7856.
- Hugler M., Huber H., Molyneaux S. J. et al. (2007) Autotrophic  $\text{CO}_2$  fixation via the reductive tricarboxylic acid cycle in different lineages within the phylum Aquificae: evidence for two ways of citrate cleavage // Environ. Microbiol. V. 9. P. 81–92.
- Hugler M., Wirsén C. O., Fuchs G. et al. (2005) Evidence for autotrophic  $\text{CO}_2$  fixation via the reductive tricarboxylic acid cycle by members of the  $\epsilon$  subdivision of proteobacteria // J. Bacteriol. V. 187. P. 3020–3027.
- Islas S., Becerra A., Luisi P. L., Lazcano A. (2004) Comparative genomics and the gene complement of a minimal cell // Orig. Life Evol. Biosph. V. 34. P. 243–256.
- Javaux E. J. (2006) Extreme life on Earth-past, present and possibly beyond // Res. Microbiol. V. 157. P. 37–48.

- Kalapos M. P. (2007) The energetics of the reductive citric cycle in the pyrite-pulled surface metabolism in the early stage of evolution // *J. Theoret. Biol.* V. 248. P. 251–258.
- Kelly D. P., Wood A. P. (2006) The chemolithotrophic prokaryotes // *Prokaryotes*. V. 2. P. 441–456.
- Klatt C. G., Bryant D. A., Ward D. M. (2007) Comparative genomics provides evidence for the 3-hydroxypropionate autotrophic pathway in filamentous anoxygenic phototrophic bacteria and in hot spring microbial mats // *Environm. Microbiol.* V. 9. P. 2067–2078.
- Konn C., Charlou J. L., Donval J. P. et al. (2009) Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents // *Chem. Geol.* V. 258. P. 299–314.
- Lake J. A., Skophammer R. G., Herbold C. W., Servin J. A. (2009) Genome beginnings: rooting the tree of life // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* V. 364. P. 2177–2185.
- Lang S. Q., Butterfield D. A., Schulte M. et al. (2010) Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 74. P. 941–952.
- Lifson S. (1997) On the Crucial Stages in the Origin of Animate Matter // *J. Mol. Evol.* V. 44. P. 1–8.
- Lindahl P. A. (2004) Stepwise evolution of nonliving to living chemical system // *Orig. Life Evol. Biosph.* V. 34. P. 371–389.
- Luisi P. L., Ferri F., Stano P. (2006) Approaches to semi-synthetic minimal cells: a review. *Naturwissenschaften*. V. 93. P. 1–13.
- Marakushev S. A., Belonogova O. V. (2009) The paragenesis thermodynamic analysis of chemoautotrophic CO<sub>2</sub> fixation archaic cycle components, their stability and self-organization in hydrothermal systems // *J. Theoret. Biol.* V. 257. P. 588–597.
- Martin W., Russell M. J. (2007) On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent // *Phil. Trans. R Soc. B*. V. 362. P. 1887–1925.
- Martin W., Russell M. J. (2003) On the origins of cells: a hypothesis for the evolutionary transitions from abiotic geochemistry to chemoautotrophic prokaryotes, and from prokaryotes to nucleated cells // *Phil. Trans. R Soc. Lond. B*. V. 358. P. 59–85.
- McCaskill J. S., Packard N. H., Rasmussen S., Bedau M. A. (2007) Evolutionary self-organization in complex fluids // *Phil. Trans. R. Soc. B*. V. 362. P. 1763–1779.
- Meer M. T. J. van der., Schouten S., Leeuw J. W. de, Ward D. M. (2000) Autotrophy of green non-sulphur bacteria in hot spring microbial mats: biological explanations for isotopically heavy organic carbon in the geological record // *Environm. Microbiol.* V. 2. P. 428–435.
- Mereschkowski C. (1910) Theorie der zwei Plasmaarten als Grundlage der Symbiogenese, einer neuen Lehre von der Entstehung der Organismen // *Biologisches Centralblatt*. V. 30. P. 353–367.
- Michalkova A., Kholod Y., Kosenkov D. et al. (2011) Viability of pyrite pulled metabolism in the 'iron-sulfur world' theory: Quantum chemical assessment // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 75. P. 1933–1941.
- Miller S. L., Smith-Magowan D. (1990) The Thermodynamics of the Krebs Cycle and Related Compounds // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. V. 19. № 4. P. 1049.
- Morowitz H. G. (1999) A Theory of Biochemical Organization, Metabolic Pathways, and Evolution // *Complexity*. V. 4. P. 39–53.
- Morowitz H. G., Kostelnik J. D., Yang J., Cody G. D. (2000) The origin of intermediary metabolism // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. V. 97. P. 7704–7708.
- Morowitz H. G., Smith E. (2007) Energy Flow and the Organization of Life // *Complexity*. V. 13. P. 51–59.
- Munteanu A., Attolini C. S.-O., Rasmussen S. et al. (2007) Generic Darwinian selection in catalytic protocell assemblies // *Phil. Trans. R. Soc. B*. V. 362. P. 1847–1855.
- Nakagawa S., Takai K. (2008) Deep-sea vent chemoautotrophs: diversity, biochemistry and ecological significance // *FEMS Microbiol. Ecol.* V. 65. P. 1–14.
- Nakagawa S., Takaki Y., Shimamura S. et al. (2007) Deep-sea vent  $\epsilon$ -proteobacterial genomes provide insights into emergence of pathogens // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. V. 104. № 29. P. 12146–12150.
- Nitschke W., Russell M. J. (2009) Hydrothermal Focusing of Chemical and Chemiosmotic Energy, Supported by Delivery of Catalytic Fe, Ni, Mo/W, Co, S and Se, Forced Life to Emerge // *J. Mol. Evol.* V. 69. P. 481–496.
- Oelkers E. H., Helgeson H. C., Shock E. L. et al. (1995) Summary of the apparent standard partial molal Gibbs free energies of the formation of aqueous species, minerals, and gases at pressures 1 to 5000 bars and temperatures 25 to 1000 °C // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. V. 24. № 4. P. 1401–1560.
- Pace N. R. (1997) A molecular view of microbial diversity and the biosphere // *Science*. V. 276. P. 734–740.
- Parmon V. N. (2001) Natural selection in a homogeneous system with noninteracting autocatalyst "populations" // *Dokl. Phys. Chem.* V. 377. № 4. P. 91–95.
- Parmon V. N. (2002) Physicochemical driving forces and the pattern of selection and evolution of prebiotic autocatalytic systems // *Russ. J. Phys. Chem.* V. 76. № 1. P. 126–133.
- Proskurowski G., Lilley M. D., Seewald J. S. et al. (2008) Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field // *Science*. V. 319. P. 604–607.
- Ramos-Vera H. W., Berg I. A., Fuchs G. (2009) Autotrophic Carbon Dioxide Assimilation in Thermoproteales Revisited // *J. Bacteriol.* V. 191. № 13. P. 4286–4297.
- Rasmussen B. (2000) Filamentous microfossils in a 3.235-million-year-old volcanogenic massive sulphide deposit // *Nature*. V. 405. P. 676–679.

- Reysenbach A.-L., Cady S. L. (2001) Microbiology of ancient and modern hydrothermal systems // *TRENDS in Microbiol.* V. 9 № 2. P. 79–86.
- Reysenbach A.-L., Shock E. (2002) Merging Genomes with Geochemistry in Hydrothermal Ecosystems // *Science*. V. 296. P. 1077–1082.
- Russell M. J., Martin W. (2004) The rocky roots of the acetyl-CoA pathway // *Trends Biochem. Sci.* V. 29. P. 358–363.
- Samal A., Singh S., Giri V. et al. (2006) Low degree metabolites explain essential reactions and enhance modularity in biological networks // *BMC Bioinformatics*. V. 7. P. 118–127.
- Sato T., Atomi H. (2011) Novel metabolic pathways in Archaea // *Current Opinion in Microbiology*. V. 14. P. 307–314.
- Schauder R., Widdel F., Fuchs G. (1987) Carbon assimilation pathways in sulfate-reducing bacteria II. Enzymes of a reductive citric acid cycle in the autotrophic *Desulfobacter hydrogenophilus* // *Arch. Microbiol.* V. 148. P. 218–225.
- Schopf J. W. (2006) Fossil evidence of Archean life // *Phil. Trans R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* V. 361. P. 869–885.
- Seewald J. (2001) Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: constraints from mineral buffered laboratory experiments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 65. P. 1641–1664.
- Seewald J. (1994) Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions // *Nature*. V. 370. P. 285–288.
- Segbroeck S. van, Nowe A., Lenaerts T. (2009) Stochastic Simulation of the Chemoton // *Artificial Life*. V. 15. P. 213–226.
- Shock E. L. (1995) Organic acids in hydrothermal solutions: standard molal thermodynamic properties of carboxylic acids and estimates of dissociation constants at high temperatures and pressures // *Am. J. Sci.* V. 295. P. 496–580.
- Smith E., Morowitz H. G. (2004) Universality in intermediary metabolism // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. V. 101. P. 13168–13173.
- Smith E., Morowitz H. J., Srinivasan V. (2006) Experimental Search for Minimal Organisms and the Last Universal Common Ancestor // *Complexity*. V. 12. P. 11–12.
- Spirin V., Gelfand M. S., Mironov A. A., Mirny L. A. (2006) A metabolic network in the evolutionary context: multiscale structure and modularity // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. V. 103. P. 8774–8779.
- Srinivasan V., Morowitz H. G. (2009) The Canonical Network of Autotrophic Intermediary Metabolism: Minimal Metabolome of a Reductive Chemoautotroph // *Biol. Bull.* V. 216. P. 126–130.
- Strauss G., Fuchs G. (1993) Enzymes of a novel autotrophic CO<sub>2</sub> fixation pathway in the phototrophic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*, the 3-hydroxypropionate cycle // *Eur. J. Biochem.* V. 215. P. 633–643.
- Szathmáry E. (2007) Coevolution of metabolic networks and membranes: the scenario of progressive sequestration // *Phil. Trans. R. Soc. B*. V. 362. P. 1781–1787.
- Szathmáry E., Santos M., Fernando C. (2005) Evolutionary Potential and Requirements for Minimal Protocells // *Top Curr. Chem.* V. 259. P. 167–211.
- Teufel R., Kung J. W., Kockelkorn D. et al. (2009) 3-Hydroxypropionyl-Coenzyme A Dehydratase and Acryloyl-Coenzyme A Reductase, Enzymes of the Autotrophic 3-Hydroxypropionate/4-Hydroxybutyrate Cycle in the Sulfolobales // *J. Bacteriol.* V. 191. № 14. P. 4572–4581.
- Trefil J., Morowitz H. J., Smith E. (2009) A case is made for the descent of electrons // *Am. Sci.* V. 97. P. 206–213.
- Valas R. E., Bourne P. E. (2009) Structural analysis of polarizing indels: an emerging consensus on the root of the tree of life // *Biol. Direct*. V. 4. P. 30–45.
- Wächtershäuser G. (1988) Before enzymes and templates: theory of surface metabolism // *Microbiol. Rev.* V. 52. P. 452–484.
- Wächtershäuser G. (1990) Evolution of the first metabolic cycles // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. V. 87. P. 200–204.
- Wächtershäuser G. (2006) From volcanic origins of chemoautotrophic life to Bacteria, Archaea and Eukarya // *Phil. Trans. R. Soc. B*. V. 361. P. 1787–1808.
- Woese C. (1998) The universal ancestor // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. V. 95. P. 6854–6859.
- Woese C. R., Kandler O., Wheelis M. L. (1990) Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. V. 87. P. 4576–4579.
- Xiong J., Fischer W. M., Inoue K. et al. (2000) Molecular evidence for the early evolution of photosynthesis // *Science*. V. 289. P. 1724–1730.
- Zarzycki J., Brecht V., Müller M., Fuchs G. (2009) Identifying the missing steps of the autotrophic 3-hydroxypropionate CO<sub>2</sub> fixation cycle in *Chloroflexus aurantiacus* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. V. 106. P. 21317–21322.
- Zarzycki J., Schlichting A., Strychalsky N. et al. (2008) Mesoconyl-coenzyme A hydratase, a new enzyme of two central carbon metabolic pathways in bacteria // *J. Bacteriol.* V. 190. P. 1366–1374.

---

## ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МИССИИ *DEEP IMPACT*

---

Г. Г. Манагадзе

Институт космических исследований РАН.  
managa@iki.rssi.ru

В работе представлен масс-спектрометрический метод определения признаков жизни в пробе, полученной из ледовой матрицы внеземных объектов. Рассматривается структура и состав лабораторного прототипа космического измерительного комплекса, решающего поставленную астробиологическую задачу.

Предлагаемый метод обеспечивает исследование элементного состава возможной внеземной биомассы и сравнение его с элементным составом земных микроорганизмов. Отождествление биомассы предполагается проводить по ряду признаков: по наличию и соотношению матричных биогенных элементов — Н, С, N, О, по отношениям биогенных макроэлементов: P/S, K/Ca, по наличию других биологически значимых элементов (например, Cl), и микроэлементов, таких как Mg, Fe, Cu, Zn, F.

Результаты измерений, проведенные для микроорганизмов и образцов грунта, свидетельствуют о правомерности применения данного метода. Обсуждаются различные варианты выделения биомассы из ледовой матрицы или реголита.

Для анализа элементного состава исследуемой пробы предполагается использовать бортовой лазерный времяпролетный масс-рефлектор «ЛАЗМА», идентичный прибору, разработанному для проекта «Фобос-Грунт». Система пробоподготовки основана на отделении биомассы от воды путем выпаривания предварительно обессоленного водного раствора, полученного путем плавления ледового керна.

Метод может быть использован для поиска и отождествления биомассы в пробах льда, полученного из подповерхностного слоя планет Солнечной системы или их спутников, например, Марса, Европы, Энцелада.

### Введение

Впервые активный эксперимент в космическом пространстве, в котором высокоскоростному ударному воздействию подверглось ядро кометы, был реализован 4 июля 2005 года в миссии Deep Impact (*A'Hearn, 2005*). В ходе этой миссии удар отделяемого модуля космического аппарата плотностью  $3 \text{ г/см}^3$  и весом 370 кг, движущегося со скоростью 10,2 км/с, был произведен по ядру кометы Темпел 1.

Научные задачи миссии были сосредоточены на исследовании структуры и глубинного состава ядра кометы, процессов, сопровождающих удар и формирование ударного кратера. Исследовались и баллистические задачи, связанные с устранением астероидной (кометной) опасности.

Особый интерес для дальнейшего развития предложенной в работе (*Манагадзе, 2009*) концеп-

ции представляли результаты лабораторных экспериментов, воспроизводящих на ускорителе частиц в Эймсе процессы ударного воздействия. Апогеем этих исследований должны были быть результаты натурального эксперимента в космосе.

Особое, повышенное внимание к результатам миссии Deep Impact было связано с плазменными процессами, возникающими при относительно низких скоростях ударного воздействия. Так, согласно результатам представленным в (*Манагадзе, 2009; Managadze, 2010*), было показано, что в опытах по лазерному моделированию удара, максимальная величина массы синтезируемых молекулярных структур, равная 6500 а. е. м., достигалась при  $W_L \sim 5 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ . Эта величина  $W_L$  обеспечивала только поверхностную ионизацию мишеней и для процессов удара примерно соответствовала величине ударного сжатия, возникающего при скоростях 5–7 км/с для плотности ударника, равного

$\sim 2 \text{ г/см}^3$ . Известно (Stubig et al., 2001, 2002a; Stubig, 2002; Srama et al., 2009), что в этих условиях ударного воздействия также достигалась только поверхностная ионизация ударника и мишени.

Следует отметить, что задолго до реализации миссии Deep Impact в независимых экспериментах, воспроизводящих ударные воздействия на ускорителях частиц в Эймсе и Гейдельберге, было показано, что при подобных условиях с высокой достоверностью происходит образование плазменного факела. Процесс плазмообразования начинался примерно со скоростей от 2 до 5 км/с, при плотности ударника от 8 до 2 г/см<sup>3</sup> соответственно. Параллельно и одновременно с возникновением плазменного факела в Гейдельберге наблюдался и синтез новых соединений.

В серии работ, выполненных (Crawford, Schultz, 1988, 1991, 1993, 1999), при скоростях удара 4–5 км/с и плотностях ударников от 2–3 г/см<sup>3</sup> одновременно с генерацией плазменного факела наблюдались плазменные эффекты, сопровождающие этот процесс. Так, по наблюдениям свечения плазмы была измерена температура среды, и по этим данным определена степень ионизации плазмы. Плазменные процессы в факеле обеспечивали возникновение магнитного поля, величина и распределение которого были зарегистрированы с помощью зондов. Особую ценность для предлагаемой в работе (Мангадзе, 2009) новой концепции представляли результаты измерения электрического заряда на поверхности пылевой компоненты выброса из кратера.

Результаты этих опытов представляли значительную научную ценность, поэтому они заслуживают самого подробного изучения. В них практически были зарегистрированы все важнейшие процессы, сопровождающие формирование и разлет плазменного факела, за исключением регистрации новых веществ, синтезируемых в плазменной среде.

В работах (Göller, Grün, 1989), выполненных на ускорителе пылевых частиц в Гейдельберге, была получена достоверная информация о генерации плазменных выбросов в широком диапазоне скоростей удара, которая находилась в согласии с результатами, полученными в работах (Crawford, Schultz, 1988, 1991, 1993, 1999). Однако специфика работы в Гейдельберге позволила наблюдать синтез новых соединений с момента возникновения плазменного факела. Эти результаты в дальнейшем

нашли многократное подтверждение в работах (Stubig et al., 2001, 2002a; Stubig, 2002; Goldsworthy et al., 2002), выполненных в Гейдельберге и Кентербери.

Наличие столь убедительных результатов, свидетельствующих о возможности генерации плазменного факела при низких скоростях удара должно было стимулировать поиски и обнаружение плазменных образований в натурном эксперименте в миссии Deep Impact. Однако этого не было сделано. Причина, предположительно, состояла в том, что исследование плазменных процессов не входило в круг первостепенных научных задач миссии. Это, возможно, объясняется малым вкладом энергии в плазменные процессы, которые в ударных воздействиях при скоростях выше критических обычно составляет  $\sim 1\%$  от общей энергии удара (Зельдович, Райзер, 2008).

Учитывая чрезвычайную важность результатов миссии Deep Impact для развития некоторых аспектов плазменной концепции, автором данной работы было принято решение продемонстрировать, что в процессе натурального эксперимента миссии наблюдалось формирование не только плазменного факела, но и некоторых плазменных структур, органично связанных с этим явлением природы. Характерные размеры космического и лабораторных экспериментов позволили ряд эффектов «разглядеть» впервые, и поэтому результаты можно было охарактеризовать как уникальные.

Следует подчеркнуть, что основные результаты этих исследований базировались на данных, полученных экспериментальным путем в процессе подготовки и реализации в космических условиях миссии Deep Impact. Использовались также данные, полученные во многих и разнообразных лабораторных опытах, с высокой точностью воспроизводящих удар. Поэтому выводы, основанные на данных, полученных опытным путем, как правило, должны были обладать высокой достоверностью.

Несмотря на малый вклад энергии в процессы плазмообразования или возможную невысокую степень ионизации при низких скоростях удара, плазменные процессы, тем не менее, должны были играть определяющую роль в динамике разлета вещества вследствие удара, в формировании факела, в синтезе новых химических соединений и, следовательно, в определении химического состава конечных продуктов.

Имеющийся в научной литературе ряд публикаций, посвященных особенностям динамики формирования и определения важнейших характеристик плазменного факела ударной природы, были выполнены для  $V_{\text{IMP}} \sim 50$  км/с (Ковалев и др., 2005). Для низких  $V_{\text{IMP}}$ , составляющих от 1 до 10 км/с, плазменные процессы специально и целенаправленно, за исключением (Crawford and Schultz, 1988, 1991, 1993, 1999), никем не исследовались. Более того, многие специалисты, изучавшие ударные процессы, не подозревают о возможности генерации плазменного факела при столь низких скоростях.

Важные результаты по этой проблеме были получены в рамках подготовки миссии Deep Impact в условиях лаборатории, в которых в «прямых» ударных экспериментах с использованием ускорителя частиц воспроизводились процессы низкоскоростного ударного воздействия. Так, исследования процессов формирования ударного кратера и выброса вещества под воздействием ударника из пирекса (A'Hearn, et al., 2005, 2006) проводились на ускорителе НАСА в Эймсе (Schultz, 1996; Schultz et al., 2005, 2006; Schultz and Anderson, 2005; Ernst and Schultz, 2003, 2005; Eberhardy and Schultz, 2004). Ускоритель мог обеспечить разгон ударника диаметром несколько миллиметров до максимальной скорости  $V_{\text{IMP}} \sim 7,5$  км/с и был оснащен современной оптической спектроскопической аппаратурой, системой для высокоскоростной съемки и другими аналитическими инструментами.

Эксперименты на ускорителе в Эймсе в рамках миссии Deep Impact преимущественно проводились при  $V_{\text{IMP}} \sim 5,5$  км/с, с использованием ударника из пирекса диаметром 0,635 см. Указанная величина  $V_{\text{IMP}}$  при плотности ударника  $\sim 3$  г/см<sup>3</sup> отвечала  $W_{\text{IM}} \sim 2 \cdot 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>, что обеспечивало ударное сжатие величиной  $\sim 10^6$  бар. Температура среды, определенная по оптическим измерениям, достигала 5500 К, что могло обеспечить, по мнению П. Шульца, степень ионизации для щелочных ионов поверхностных загрязнений до 6 %. Наряду с другими измерениями проводились измерения магнитного поля, возникающего в процессе разлета выброса из кратера и наличие которого было зарегистрировано.

Изложенные выше результаты и данные, опубликованные в печати, служили отправной точкой для проведения автором этой книги изучения плазменных процессов, возникающих в лабораторных

опытах и в космическом эксперименте в рамках миссии Deep Impact.

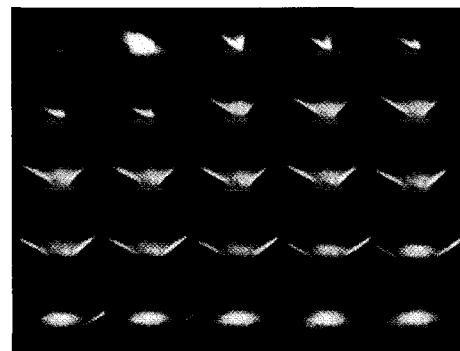
Ниже изложены основные результаты этих исследований.

## 1. Особенности разлета плазменного факела в лабораторных опытах

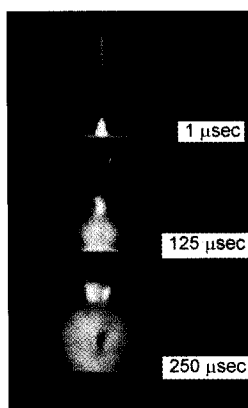
На начальном этапе рассмотрим важную информацию о свойствах выброса из кратера, которая была получена с помощью высокоскоростной съемки. Так как эти результаты включали наблюдательные данные, они оказались более доступны для интерпретации. Поэтому их рассмотрение и предлагается в первую очередь. Эти результаты представлены на рис. 1 и 2 (McFadden and A'Hearn, 2004).

Так, на серии снимков, представленных на рис. 1, зарегистрированы светящиеся выбросы из кратера, отвечающие кадрам 2–6. Они демонстрируют, каким образом структура этих выбросов изменялась во времени. В частности, свечение выброса, отображенное на кадре 2, имело размытую или диффузную границу. На последующих снимках, соответствующих кадрам от 3 до 6, наблюдалось отчетливое изменение структуры выброса, так как появились многочисленные тонкие нитевые образования, подобные струям.

Интерес представляли также кадры, отображенные на рис. 2. Здесь светящийся выброс на



**Рис. 1.** Покадровая съемка в условиях лаборатории удара сферы из пирекса о мишень из порошка силикона. Кадры 2–6 демонстрируют формирование и полет плазменного факела, кадры 7–23 — процесс ударного кратерообразования. На последнем кадре изображен кратер, закончивший свое формирование. Снимки были получены П. Шульцем из Броунского Университета и публикуются с его любезного разрешения



**Рис. 2.** Три фотографии, сделанные в разное время, демонстрирующие развитие взаимодействия ударника с мишенью из сухого льда с образованием плазменного факела на первом и выбросом мелкодисперсного вещества мишени в процессе ударного кратерообразования на двух последних. Снимки были получены П. Шульцем из Броунского Университета и публикуются с его любезного разрешения

первом кадре обладал высоким подобием с плазменным факелом лазерной природы, как по конфигурации, так и по характеру свечения. Определенная по этим кадрам скорость перемещения светящегося выброса составляла  $\sim 3\text{--}5 \cdot 10^5$  см/с и была характерной для скорости плазменных образований. Светящийся выброс опережал разлет не излучающего облака. Это приводило к разделению выброса по скоростям на две части. Интенсивность зарегистрированного яркого свечения первого выброса зависела от физических свойств мишени и имела протяженность сотни микросекунд. На третьем кадре рис. 2 отчетливо было видно, что в процессе разлета высокоскоростная, светящаяся часть выброса разделилась на отдельные вертикальные рукава. Подобное разделение, но в меньшей степени, происходило и в несветящейся части выброса.

Результаты визуального анализа представленных выше кадров высокоскоростной съемки, с учетом наличия магнитного поля, указывали на то, что возникающие под ударным воздействием и наблюдаемые экспериментально светящийся выбросы обладали многими свойствами плазменной среды и могли быть отождествлены с плазменным факелом. Об этом также свидетельствовали и их структурные особенности. В частности, разделение на отдельные вертикальные рукава и разлет в виде отдельных нитевидных струй. Характерными для плазменного факела были свечение, динамика

разлета, величина скорости перемещения. Типичным для импульсных плазменных образований было и разделение выброса на две части.

Для более подробного и последовательного анализа изложенных выше свойств возникающей среды воспользуемся возможностью определения степени ионизации плазмы в выбросе, если измеренная температура святающейся среды, по данным Р. Шульца, достигала 5500 К.

Для определения степени ионизации плазменного образования в физике плазмы обычно используется формула Саха, которая позволяет определить эту величину, если известны температура среды и потенциал ионизации вещества выброса. Так, согласно этой формуле (Райзер, 2009), при достижении температуры 5500 К средой, состоящей из щелочных металлов Na и K, для которых потенциал ионизации составляет  $\sim 5$  эВ, степень ионизации по нашим оценкам не превышала 10 %. По оценкам П. Шульца эта величина составляла 6 %, что можно расценивать как хорошее совпадение. Такую среду без ограничений можно считать плазменной.

Для среды, состоящей из веществ с более высоким потенциалом ионизации, например, для водорода, азота, кислорода, при той же температуре степень ионизации может оказаться существенно ниже и составить величину  $10^{-2}\text{--}10^{-3}$ . Однако подобное образование также будет обладать всеми свойствами плазменной среды и проявлять их.

Ниже будет показано, что рассчитанная по формуле Саха величина степени ионизации плазмы, обладающей температурой 5500 К и возникшей при  $V_{\text{IMP}} \sim 5,5$  км/с, в процессе проведения лабораторных опытов в Эймсе, находится в согласии с экспериментальными результатами, полученными на ускорителе пылевых частиц в Гейдельберге в аналогичных опытах. Но до этого прокомментируем наблюдаемые в опытах некоторые структурные особенности рассмотренных выше плазменных образований.

## 2. Филаменты и страты

Нитевые структуры, зарегистрированные на кадрах 3–6 рис. 1 в процессе разлета светящегося выброса, могут быть объяснены возникновением плазменных струй — особых структур, которые



впервые наблюдались при разлете плазменного факела лазерной природы и в научной литературе именуются филаментами.

Филаментация (Большов и др., 1987; Афонин, 2001; Афонин и др., 2001; Borisenko et al., 2008) представляет собой явление характерное для адиабатически расширяющегося плазменного факела. Оно было обнаружено в факеле лазерного воздействия, и его изображение представлено на рис. 3а.

Возникновение филаментов или струй приводит к нарушению однородности плазмы в факеле, разбивая его на отдельные нитевидные структуры. Причина возникновения филаментов связана с неоднородностью распределения энергии в пятне сфокусированного лазерного воздействия. Однако к подобному эффекту может привести и поверхностная неоднородность мишени. Благодаря идентичности факелов ударной и лазерной природы, филаментация может возникнуть и в плазменном факеле ударного воздействия, если ударник или мишень не обладают достаточной однородностью. Полученные в Эймсе кадры высокоскоростной съемки можно считать первыми свидетельствами процессов образования филаментов в плазменном факеле ударной природы. Важно, что плазменные филаменты или струи реализуются в природе только при наличии плазмы, так как они связаны с плазменными неустойчивостями.

Это в значительной степени относится и к процессам образования «рукавов», изображенным на рис. 2. Однако в этом случае они имеют другие плазменные механизмы возникновения. В частности, как и в предыдущем случае, подобные образования возникают только в плазменной среде и именуются стратами. Известно, что стратификация плазмы возникает за счет ионизационно-рекомбинационной неустойчивости и представляет собой явление, хорошо изученное и узнаваемое специалистами, занимающимися физикой слабоионизированной плазмы (Лимпоух, Розанов, 1984; Афонин, 2001).

При внимательном рассмотрении конфигурации выброса вещества из кратера, представленного на рис. 2, наблюдаются также признаки разделения и несветящейся компоненты на отдельные рукава, подобные стратам. Этот процесс может происходить в том случае, если на частицах пыли возникает значительный заряд, с образованием так называемой пылевой плазмы. Она обычно возни-

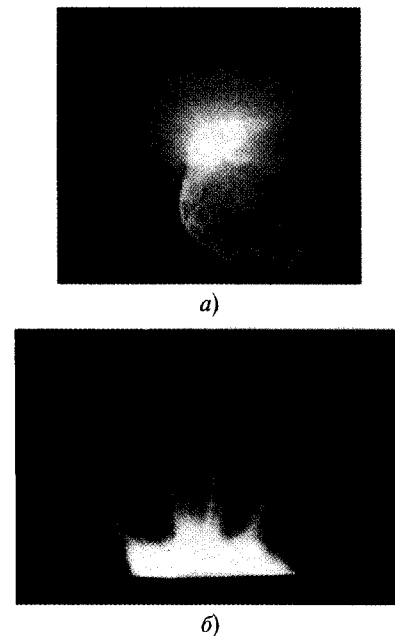


Рис. 3. Изображение выброса струй на позднем этапе разлета вещества из кратера в космической миссии Deep Impact (Schultz et al., 2006) представлено слева, справа для сравнений представлена фотография филаментов, образованных в лабораторном эксперименте (Большов и др., 1987) под воздействием излучения лазера, обладающего неоднородным распределением энергии в пятне фокусировки

кает при сочетании плазменной среды с пылевой. Некоторые свойства этой необычной среды представлены ниже.

Зарегистрированный в опытах в Эймсе и представленный на рис. 2 процесс разделения выброса на два сгустка также является характерной особенностью импульсной и высокоскоростной плазменной среды, если она создается за очень короткий промежуток времени. Этот процесс наблюдался не только в опытах, проводимых на ускорителе в Эймсе, но и в космическом эксперименте.

Разделение плазменного выброса на два сгустка также наблюдается в факеле, генерируемом под лазерным воздействием. Этот эффект был обнаружен еще на ранней стадии изучения факельной плазмы, и первые результаты были опубликованы в работах (Kim, Namba, 1967; Namba et al., 1966, 1966a, 1967). Следует отметить, что второй сгусток обычно не привлекал внимания исследователей. Это было связано с тем, что он содержал большое количество примесей в виде ионов различных элементов, а также частиц пыли, заряженных до значительного потенциала. Это приводило к значительному загрязнению холодного сгустка.

Важно, что пылевая компонента в лазерной плазме возникала всегда (Гуревич, 1940; Райзер, 1959; Анисимов, Лукьянчук, 2002), правда, ее плотность обычно была значительно меньше по сравнению с ударной. Исследователей также не устраивала и очень низкая температура плазмы второго сгустка, достигающая  $\sim 1000$  К. Все это им мешало использовать плазму второго сгустка для решения важных задач плазменной физики.

Однако для проблем, рассматриваемых в рамках плазменной концепции, именно холодная часть плазменного факела как лазерной, так и ударной природы могла оказаться наиболее благоприятной для синтеза новых соединений в условиях низкой температуры. Наличие пылевой компоненты, в свою очередь, могло обеспечить условия для генерации циркулярно-поляризованного излучения, важного фактора, приводящего к нарушению зеркальной симметрии в процессе синтеза энантиомеров.

Анализ рассмотренных выше экспериментальных результатов позволяет предположить, что в процессе удара в «горячем пятне» могло происходить формирование плазменных сред, которые можно было охарактеризовать следующим образом. Первая из них представляет классическую, идеальную плазму, обладающую относительно высокой скоростью разлета и излучающей способностью. Вторая, неизлучающая, представляет собой низкотемпературную плазму с относительно высокой плотностью. Третью можно отнести к пылевой неидеальной плазме. В процессе разлета первая фракция хорошо отождествляется, а две последние из-за близких величин скорости разлета не разрешаются в пространстве. Наблюдаемое многообразие сред должно обеспечить возникновение необходимых условий, способствующих не только синтезу органических соединений, но и нарушению симметрии при их возникновении.

### 3. Механизмы ударной ионизации

Рассмотрим важнейшие природные механизмы, способные обеспечить возникновение плазменного факела при скорости удара 5–6 км/с и плотности ударника, равной  $3 \text{ г/см}^3$ . Плазменный факел обычно возникает за счет плотностных и термических

эффекты ионизации среды (Фротов и др., 2003). Так, лазерное воздействие связывают с термическими эффектами, а удар с плотностными.

Для разъяснения плотностного эффекта нагрева в первую очередь следует обратиться к результатам, представленным в работе (Зельдович, Райзер, 2008). В этой работе показано, что в процессе удара происходит интенсивный разогрев среды, а наблюдаемые в экспериментах в Эймсе плазменные образования могли возникнуть в результате ударного сжатия твердого тела.

Так, если при ударном сжатии твердого тела достигается давление величиной  $10^5$  бар, в этих условиях трудно ожидать существенного повышения температуры взаимодействующих тел. Процессы, происходящие при таких давлениях, именуются упругими или «холодными» и обусловлены силами отталкивания. И тем не менее, в этих условиях наблюдаются отдельные, нерегулярные случаи плазмообразования, связанные с высокой плотностью ударника. При увеличении скорости удара до 5–6 км/с для ударника плотностью  $3 \text{ г/см}^3$  давление при ударном сжатии увеличивается до величины  $\sim 10^6$  бар и в этом случае происходит нагрев вещества, связанный с тепловым движением атомов кристаллической решетки. Такое давление, в отличие от упругого или «холодного», называют «тепловым». Следовательно, при росте амплитуды ударной волны происходит увеличение амплитуды ударного сжатия, и в этих случаях вместо упругого давления следует рассматривать тепловое давление. И в этих условиях можно ожидать нагрев среды до 20 000–30 000 К, что и приводит к ее ионизации.

Экспериментальные подтверждения ионизации среды, возникающей под воздействием ударного сжатия, можно найти в серии работ, выполненных на ускорителе частиц пыли в Гейдельберге (Stubig et al., 2001, 2002a; Stubig, 2002) и Кентербери (Goldsworthy et al., 2002). Они содержат полученные опытным путем доказательства возникновения условий генерации плазменного факела при низких скоростях удара. Результаты базируются на многочисленных прямых ударных экспериментах, в которых измерялась концентрация плазменных ионов и степень ионизации плазмы в зависимости от скорости удара.

Эти работы были выполнены на ускорителе пылевых частиц, в котором для создания разности

потенциалов величиной  $2 \cdot 10^6$  В, использовался ленточный электростатический генератор Ван де Граафа. Указанная величина разности потенциалов была необходима для ускорения предварительно заряженных пылевых микрочастиц до скоростей 60 км/с.

В этих работах были получены надежные результаты о формировании плазменного факела, при изменении  $V_{\text{IMP}}$  от 1 до 60 км/с. Сопоставление этих результатов с результатами, полученными в независимых экспериментах на аналогичном ускорителе в Кентерберри (*Goldsworthy et al., 2002*), показало, что они находятся в согласии.

В этих измерениях использовалась высокочувствительная ВП масс-спектрометрическая аппаратура, предназначенная для исследования характеристик плазменных ионов, возникающих в процессах удара в космическом пространстве. Она предназначалась для определения массового и изотопного состава микрометеоритных потоков у Юпитера с помощью бортовой ВП пылеударной масс-спектрометрии (*Göller, Grün, 1989*).

По результатам этих работ было показано, что поток плазменных ионов в массовых спектрах появляется при  $V_{\text{IMP}}$ , равной  $\sim 2\text{--}3$  км/с для ударника из железа. И с появлением плазмы наблюдается синтез новых соединений. При достижении скорости удара 5–6 км/с потоки ионов в массовых спектрах увеличиваются. При дальнейшем увеличении скорости удара концентрация плазмы продолжает расти и, при достижении  $V_{\text{IMP}}$  15–20 км/с, увеличивается в 10 раз. Эти измерения также показали, что для ударника из углерода плазменный факел начинает формироваться при  $V_{\text{IMP}} \sim 5\text{--}6$  км/с, в основном в процессах поверхностной ионизации. Плазма содержит преимущественно элементы вещества ударника и мишени, а также элементы, загрязняющие их поверхности.

Важно, что при низких и средних скоростях кроме массовых пиков атомарных ионов в спектрах были обнаружены пики, отвечающие веществам ударника и мишени, а также пики химических соединений, возникающих при объединении этих ионов в процессах синтеза.

Таким образом, было обнаружено экспериментальное подтверждение важного природного явления, согласно которому синтез новых соединений в процессах удара наблюдаются следом за возникновением плазменных образований. Это

происходит при достижении давлением ударного сжатия величины от 0,3 до  $0,5 \cdot 10^6$  Бар и имеет надежное подтверждение, полученное опытным путем для ударников из железа, алюминия, углерода и пирекса. Следовательно, в ударных процессах генерация плазмы и синтез новых соединений неразрывно связаны друг с другом. При этом возникновение плазмы предшествует синтезу, и эти два процесса являются необходимым и характерным сочетанием, сопровождающим удар.

Объемная ионизация ударника и мишени наблюдалась при  $V_{\text{IMP}} \sim 15\text{--}20$  км/с и выше, так как с достижением этих скоростей доля энергии, затраченная на процессы плазмообразования, становилась достаточной для полной атомизации и ионизации вещества ударника и небольшой части мишени.

По результатам этих измерений концентрации и состава ионов, а также степени ионизации факельной плазмы были построены графики, представленные на рис. 4 и 5. Они демонстрируют, что возникающее различие в 10 раз по плотности ионов при  $V_{\text{IMP}} \sim 5\text{--}6$  км/с и  $V_{\text{IMP}} \sim 15\text{--}20$  км/с можно объяснить изменением степени ионизации в плазме. Полученные массовые спектры ионного состава плазменного факела указывали на то, что ионная компонента при низких скоростях включала ионы Na и K поверхностных загрязнений, массовые пики которых доминировали в спектрах. Однако при увеличении  $V_{\text{IMP}}$  в массовых спектрах стали доминировать пики, отвечающие веществам ударника и мишени.

Массовый спектр представленный на рис. 6А, был получен из факельной плазмы лазерного воздействия на механическую смесь С и Rh. И в этом случае был синтезирован CRh (Манагадзе, 2009). На рис. 6Б представлен массовый спектр, полученный при  $V_{\text{IMP}} \sim 16$  км/с в процессе взаимодействия ударника из углерода с мишенью из родия для  $W_{\text{IMP}} \sim 4 \cdot 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>. Он свидетельствует о вовлечении в процессы плазмообразования веществ как ударника, так и мишени. В спектре наблюдаются массовые пики и углерода, и родия. В этом же спектре хорошо отождествляются массовый пик CRh (115 а. е. м.), возникающий при объединении Rh (103) и C (12). Массовый спектр представленный на рис. 6А, был получен из факельной плазмы лазерного воздействия на механическую смесь С и Rh. И в этом случае также был синтезирован CRh (Манагадзе, 2009).

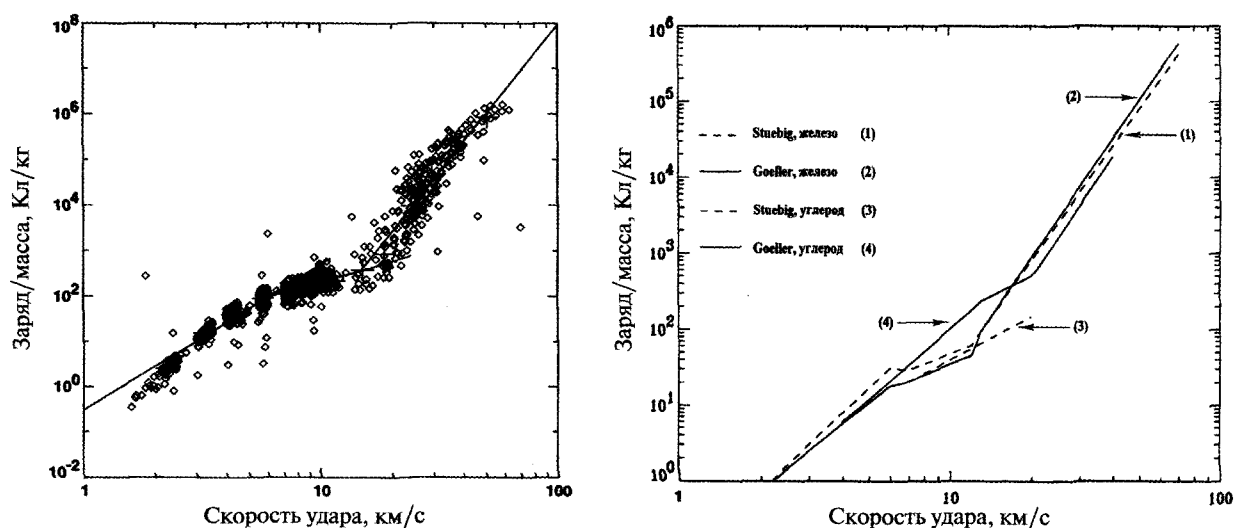


Рис. 4. Зависимость выхода плазменных ионов от скорости удара для ударника из железа (слева). Справа — представлено сопоставление величин выхода ионов от скорости удара при воздействии ударников из железа и углерода, полученных в работах (Stuebig, 2002) (кривые 2 и 4) и (Goller, Grun, 1987) (кривые 1 и 3)

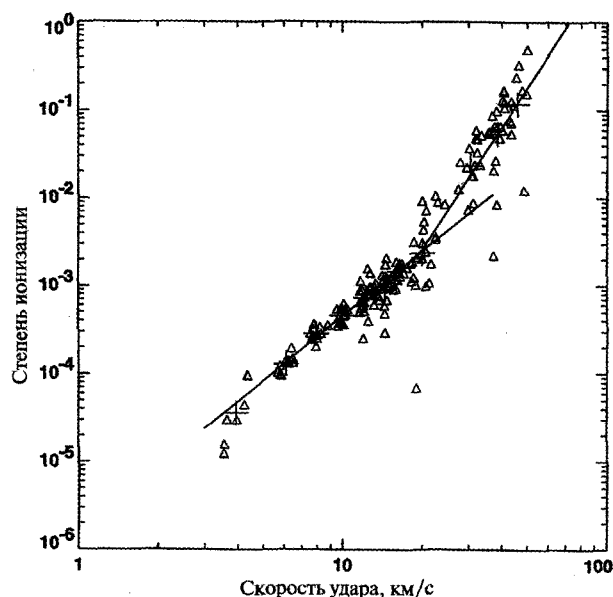
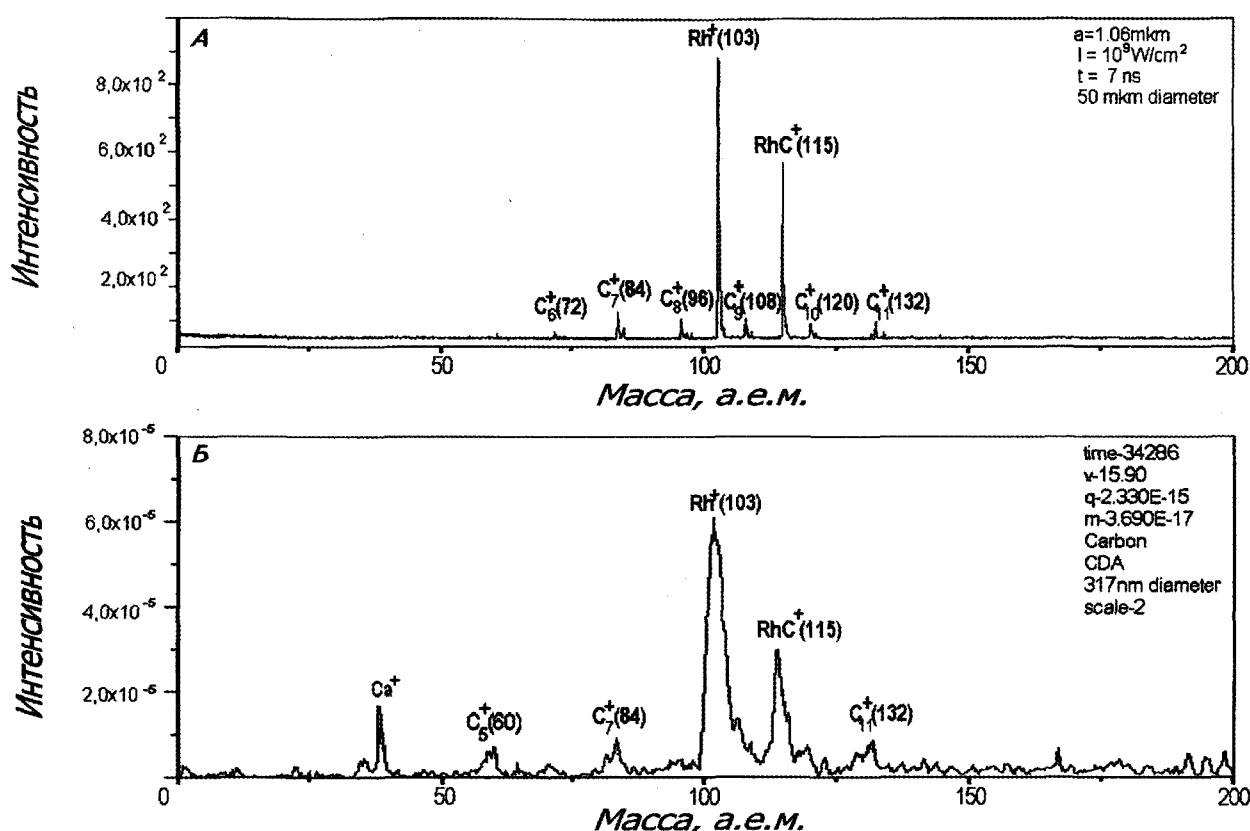


Рис. 5. Зависимость степени ионизации от скорости удара при воздействии на мишень ударника из железа

Рассмотренные выше процессы формирования плазменного факела находятся в соответствии с результатами моделирования ударных процессов с помощью лазерного воздействия, проводимого в ИКИ РАН. Это соответствие было достигнуто после эмпирического определения величины  $W_L$ , которая представляет собой плотность мощности лазерного излучения, соответствующая доле плотности мощности, расходуемой в ударе на образование факельной плазмы. Оказалось, что эта величина меняется в зависимости от скорости удара.

Так, согласно полученным результатам для  $V_{IMP} \sim 15$  км/с, или  $W_{IMP} \sim 3 \cdot 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>, на процессы образования плазмы уходит  $\sim 1-2\%$  энергии ударного воздействия, и следовательно, этой величине будет соответствовать  $W_L \sim 3 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Для  $V_{IMP} \sim 5-6$  км/с  $W_{IMP}$  составит  $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. На процессы плазмообразования в этом случае уйдет  $\sim 5\%$  от энергии удара, и  $W_L$ , соответствующая этой величине, составит  $\sim 5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Эта величина в лазерных экспериментах по моделированию удара с хорошей достоверностью обеспечивает поверхностную ионизацию вещества мишени. Наблюдаемый эффект можно связать со значительным уменьшением объема кратера при низких скоростях удара, что связано с возможностью перераспределения на процессы плазмообразования избытка энергии удара, не использованной на процессы кратерообразования.

Совокупность изложенных выше результатов свидетельствует о генерации плазменного факела при  $V_{IMP} \sim 5-6$  км/с для ударника из углерода. Они основаны на результатах прямых ударных экспериментов, выполненных на ускорителях разного типа в Эймсе и Гейдельберге с применением различных методик измерений. Они также базируются на результатах, полученных автором в процессе лабораторного моделирования удара с помощью лазерного воздействия. Эти результаты также находятся в согласии с результатами теоретических и экспериментальных работ по исследованию ударных волн очень большой амплитуды в твердых



**Рис. 6.** Массовые спектры, полученные в экспериментах по лазерному моделированию сверхскоростного удара для лазера с длиной волны 1,06 мкм при плотности мощности  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> (А) и в прямых ударных экспериментах на ускорителе частиц пыли при ударе углеродной частицы массой  $\sim 3,7 \cdot 10^{-14}$  г и диаметром 317 нм, летящей со скоростью 16 км/с (Б). Начальные условия обеспечили идентичность исходного состава образца в обоих экспериментах, включающего Rh и C. Важно, что одновременно с углеводородами был синтезирован карбид родия

телах. Поэтому имеющееся согласие между результатами многочисленных и независимых экспериментальных и теоретических работ при их сопоставлении можно расценивать как свидетельство достоверности генерации плазменного факела в условиях, указанных выше.

До рассмотрения результатов натурального эксперимента Deep Impact было бы уместно кратко упомянуть о других механизмах ионизации среды, обладающих низким порогом. В подобных процессах возникает низкотемпературная слабоионизованная плазма, в которой ионную компоненту могут составлять и молекулярные ионы. Подобное образование обладает всеми свойствами плазменной среды.

К другим механизмам, способным обеспечить ионизацию среды, следует отнести широко известные механизмы ассоциативной и Пенинговской ионизации (Биберман и др., 1982; Смирнов, 1982).

Первый из них основан на образовании молекулярного иона и электрона при объединении двух

нейтральных молекул. Известно, что механизм ассоциативной ионизации имеет низкий энергетический порог реализации. Однако в ряде случаев ассоциативная ионизация может обладать свойствами беспорогового механизма и обеспечить возникновение плазменной среды практически без затрат энергии.

Пенинговская ионизация происходит в низкотемпературной плазме, содержащей атомы разных элементов, в которой значительную роль играет ионизация при столкновении возбужденного атома, энергия возбуждения которого превышает энергию связи электрона основного состояния другого атома. Эта реакция является беспороговой и протекает весьма эффективно, поскольку стабилизация продуктов происходит автоматически за счет трансформации избыточной энергии в кинетическую энергию. Скорость реакции весьма высока для резонансно возбужденных атомов, однако конкуренция со стороны оптического перехода снижает ее роль. Если же в газе образуются долгоживущие

метастабильные состояния, то процесс может стать преобладающим.

Представляет интерес также известный механизм низкопороговой ионизации, приводящий к возникновению молекулярной плазмы. Этот механизм используется для ионизации пробы в масс-спектрометрической методике MALDI (*Hillenkfm et al., 1975*). Физический механизм образования ионов связан с процессами взрывообразной десорбции матрицы под воздействием лазерного излучения длительностью  $10^{-8}$  с при низкой плотности мощности  $W_L$ , не превышающей  $10^5$ – $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. Механизм ионизации вещества лазерным излучением столь низкой  $W_L$  в настоящее время до конца не ясен (*Zenobi, Khochenmuss, 1999; Karas et al., 2000; Khochenmuss et al., 2000*). Более того, возможности этого механизма, способного обеспечить ионизацию среды в ударных процессах, совершенно не изучены. Важно подчеркнуть, что этот механизм возникает при воздействии излучением лазера на специальные, исключительные вещества, поэтому его воссоздание в условиях лаборатории — задача непростая. И тем не менее, эффект возникновения слабоионизованной плазмы в экспериментах (*Crawford, Schultz, 1988; Srama et al., 2009*) при скорости удара ниже 4–5 км/с можно объяснить реализацией механизма типа MALDI.

Сопоставление результатов лабораторных опытов с данными космического эксперимента показало (*Ernst et al., 2006*), что для  $V_{IMP} \sim 10,2$  км/с концентрация плазменных ионов, как это видно из графика, представленного на рис. 5, могла увеличиться в 4 раза. Примерно на эту же величину (*Stubig, 2002*) должна была увеличиваться степень ионизации образованной плазмы. С учетом направленности удара, который был произведен под углом от 25 до 35° к горизонту,  $W_{IMP}$  при данной скорости отвечала величине, равной  $3 \cdot 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>. С учетом того, что плотность ударника, представляющего собой космический аппарат, составляла 3 г/см<sup>3</sup>, давление ударного сжатия могло достигать величины  $3 \cdot 10^6$  бар. В этом случае удельная  $W_{IMP}$ , отведенная на процессы плазмообразования, могла составить величину не менее  $\sim 1,5$ – $2 \cdot 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. Эта величина, согласно результатам лабораторных исследований в Эймсе, должна была быть достаточна для ударного плазмообразования с генерацией плазменного факела.

Здесь было бы уместно показать правомерность применения результатов, полученных в условиях лаборатории для ударников микронных размеров, при рассмотрении процессов удара крупных тел, достигающих сотни метров.

#### 4. Рамки применимости результатов лабораторных опытов

Результаты экспериментального определения степени ионизации плазменного факела ударной природы, выполненные в работах (*Stubig et al., 2001, 2002a; Stubig 2002*) для ударников диаметром, превышающим 200 нм, свидетельствуют о том, что эти данные можно без ограничения использовать и для определения степени ионизации факела, если диаметр ударника достигает сотни метров. Это связано с тем, что в обоих случаях продолжительность ударного взаимодействия позволяет образованной плазме достигнуть локального термодинамического равновесия. В этой же работе предполагается, что равновесие может не достигаться при характерных размерах ударника, составляющих величину менее 10 нм.

Имеются и другие доказательства того, что результаты, полученные для ударников с характерными размерами более 100 нм, по части определения степени ионизации в плазменном факеле можно использовать для ударников с размерами несколько десятков или сотен метров.

Так, в работе (*Drapatz, Michel, 1974*) расчетным путем изучалось взаимодействие ударника диаметром 50 нм из железа по мишени из вольфрама. Было показано, что при  $V_{IMP} \sim 50$  км/с, степень ионизации в образованной плазме достигает 60 %. В работе (*Коваль и др., 2004*) были проведены магнитогидродинамические расчеты, в которых были использованы результаты газодинамических расчетов вхождения ударника в атмосферу в качестве начальных данных. В этой работе исследовались ионосферные и магнитосферные эффекты ударов комет и астероидов. Было показано, что при ударном воздействии на поверхность Земли метеорита диаметром 200 м, движущегося со скоростью 50 км/с, максимальная степень ионизации в образованном плазменном факеле достигала 80 %.

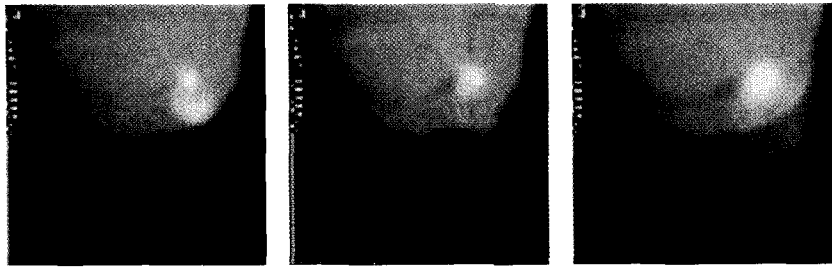


Рис. 7. Динамика разлета высокоскоростного светящегося выброса из кратера при регистрации отдельных снимков в следующей последовательности: 310, 372 и 434 мс после удара. Это образование с высокой вероятностью представляет собой первый, горячий сгусток плазменного факела

Сопоставим эти результаты с результатами, полученными в работе (Stubig, 2002) в предположении, что выход ионов из вещества ударника из алюминия, согласно (Kissel and Krüger, 1987), примерно в четыре раза больше выхода ионов из вещества мишени. Тогда для  $V_{IMP} \sim 50$  км/с степень ионизации в факельной плазме будет изменяться в пределах от 40 до 75 %.

Результаты изложенных выше теоретических и экспериментальных работ свидетельствуют, что по крайней мере для определения степени ионизации плазменного факела ударной природы для ударников с относительно большими характерными размерами можно использовать экспериментальные результаты пылеударных опытов, если диаметр ударника превышает 50 нм.

## 5. Результаты космического эксперимента

Вернемся к космическому эксперименту миссии Deep Impact и рассмотрим кратко результаты наблюдений, проведенных с борта измерительного модуля с помощью различных оптических инструментов. Они с хорошей достоверностью запечатлели последовательность выбросов вещества из кратера и их конфигурации. Так, первый куполообразный выброс, как это видно на рис. 7, возникший на 186 мс после удара, наблюдался в течение 0,7 с и детально описан в работе (Melosh, 2006). Он был зафиксирован с помощью бортового телескопа MRI. Было показано, что скорость видимой части выброса составляла  $\sim 10^6$  см/с, а ее пространственные размеры отвечали 3 км в диаметре и 10 км в длину. Фотометрические наблюдения зафиксировали свечение выброса в оптическом диапазоне в процессе разлета вещества, начиная

с 200 мс после удара и продолжительностью  $\sim 200$  мс (Ernst et al, 2006). Правда, интенсивность свечения оказалась на 5 порядков ниже расчетной, но это, как и наблюдаемая задержка начала свечения во времени, могло быть связано с погружением ударника в рыхлый реголит кометного ядра.

Наличие высокой пористости мишени из льда обеспечивало плотность, не превышающую  $\sim 0,3$  г/см<sup>3</sup>. Характерная начальная температура выброса, согласно расчетам, проведенным в работе (Клумов и др., 2005) при пористости мишени, равной  $\sim 0,5$  и скорости удара  $\sim 10$  км/с, могла достигать величины  $\sim 15\,000$  К. Эти условия могли с хорошим запасом гарантировать генерацию плазменного факела. Однако так как в эксперименте пористость мишени была меньше  $\sim 2$  раза, то и температура среды могла быть существенно выше и достигать 25 000 К.

Начиная с  $\sim 420$  мс, наблюдаемое расширяющееся в диаметре образование стало светиться в отраженном солнечном свете. После достижения этим образованием  $\sim 1$  км в диаметре по краям диска стали появляться, как это видно на рис. 3, нитевидные структуры, скорость разлета которых существенно превосходила скорость увеличения диска в диаметре. Эти образования в работе (Shultz et al., 2006) были названы «curved ejecta ray systems» и при их рассмотрении непосредственно не связывались с плазменными процессами. Спектральные характеристики отраженного свечения позднего выброса, наблюдаемые в ИК диапазоне, согласно (Lisse, 2006) были интерпретированы как соединения, выброшенные из глубины ядра кометы, которые в спектрах вещества с поверхности кометы, регистрируемых до удара, не наблюдались.

В этой связи было бы обосновано, в первую очередь, рассмотреть возможность синтеза новых

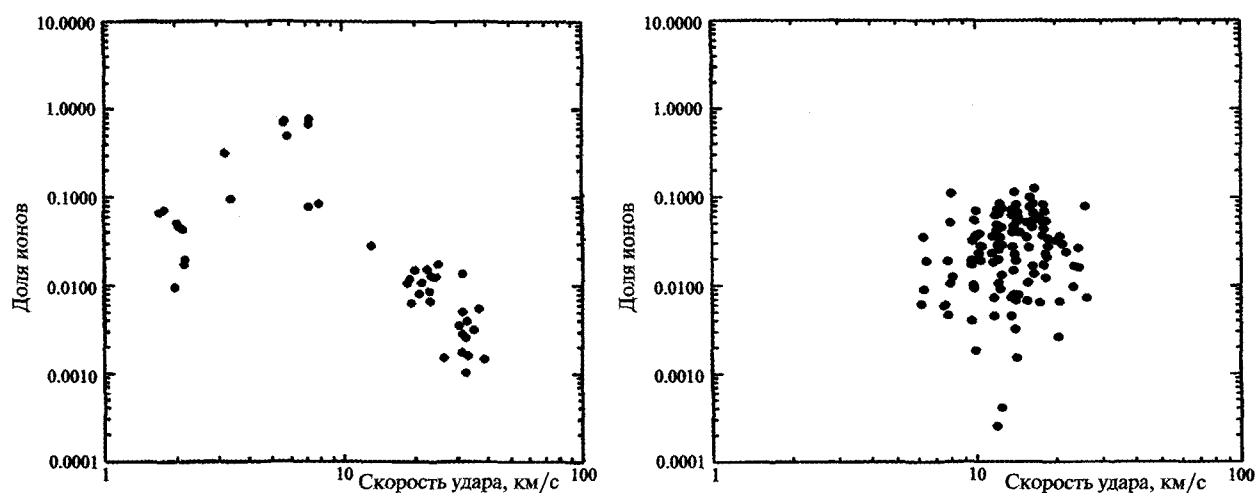


Рис. 8. Зависимость эффективности синтеза от скорости удара по мишени из родия (а) — железного, (б) — углеродного ударников, обеспечивающих синтез RhFe и RhC соответственно

химических соединений в плазменном факеле низкоскоростного ударного воздействия.

В опубликованных ранее работах (*Managadze, 2001, 2002, 2009, 2010; Stubig et al., 2001, 2002a; Stubig, 2002*) было показано, что при достижении  $V_{\text{IMP}}$  или  $W_L$  критического предела наблюдается высокоэффективный синтез новых веществ, в том числе и органических. Однако до недавних пор не имелись достоверные сведения о возможности синтеза новых соединений при очень низких, низких и средних  $V_{\text{IMP}}$ , например достигающих величин 2–3, 5–6, 9–10 км/с соответственно, то есть для скоростей, не достигающих критических величин.

Эта проблема представляет особый интерес еще и потому, что в данной работе предпринимается попытка доказать возможность возникновения на низких скоростях удара плазменного факела. При возникновении плазмы можно ожидать и реализацию процессов синтеза, с обнаружением соединений, отсутствующих в исходных веществах ударника и мишени. Это в значительной степени может служить подтверждением факта формирования плазменного факела.

## 6. Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты, представленные на графике рис. 8а, однозначно показывают, что при столкновении с родиевой мишенью ударника из железа синтез RhFe<sup>+</sup> начинается при достижении  $V_{\text{IMP}} \sim 2$  км/с. На графике рис. 8б показано, что столкновение ударника из углерода, дви-

жущегося со скоростью от 6 км/с, с мишенью из родия приводит к возникновению RhC<sup>+</sup>. Это соединение особенно трудно поддается синтезу при отсутствии плазмохимических реакций. Из представленных графиков хорошо видно, что величина выхода RhFe<sup>+</sup> меняется в пределах от 0,9 до 0,001, а RhC<sup>+</sup> — от 0,1 до 0,002.

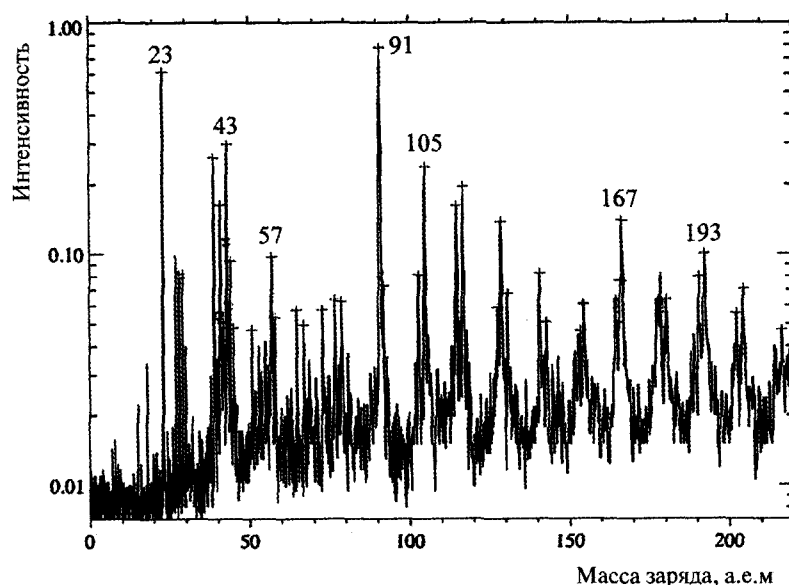
Самостоятельный интерес представляет массовый спектр атомарных ионов и органических соединений, представленный на рис. 9 и зарегистрированный при скорости удара 5 км/с ударником из латекса (*Srama et al. 2009*). В этом спектре одновременно с массовыми пиками, отвечающими фрагментам органических соединений, входящих состав ударника, наблюдаются массовые пики новых соединений.

Следует отметить, что представленные на рис. 9 спектры являются первым прямым подтверждением возможности синтеза сложных органических соединений в ударных процессах. Важно, что эти результаты получены не в экспериментах, моделирующих удар, а в прямых ударных экспериментах, полностью воспроизводящих данное природное явление в условиях лаборатории.

Экспериментальное обнаружение химических соединений, синтезированных в факельной плазме низкоскоростного удара, следует отнести к исключительным и новым свойствам возникающей среды, и оно является фактом чрезвычайной важности.

Эти процессы способны объяснить механизм возникновения на поверхности Луны необычных соединений различных металлов, которые приписываются к «низкотемпературному синтезу в газо-





**Рис. 9** Спектр массовых пиков атомарных ионов поверхностных загрязнений, а также молекулярных ионов органических веществ, зарегистрированный под воздействием ударника из латекса диаметром 1,81 мкм при скорости удара 5 км/с в работе (Srama et al., 2009)

вой фазе». Подобное название отчасти можно считать правильным, так как синтез в данном случае происходит в низкотемпературной плазме ударной природы.

Эти результаты также могут свидетельствовать о том, что зафиксированные в выбросе из кратера с помощью бортового ИК телескопа спектральные линии соединений, ранее не обнаруженных в поверхностном слое кометы (Lisse, 2006), могут включать и спектры новых веществ, синтезируемых в плазменном факеле.

Представленные выше результаты лабораторных опытов, выполненные на ускорителе в Эймсе и в ранних экспериментах по исследованию процессов генерации и разлета плазменного факела от лазерного воздействия (Kim, Namba, 1967; Namba et al., 1966, 1966a, 1967), свидетельствуют о том, что при разлете ударной плазмы формируются два сгустка. Так, возникающий в плазменных выбросах, первый из них представляет собой относительно горячую и высокоскоростную, светящуюся плазму. Холодная, или низкотемпературная, плазма не излучает и разлетается с низкой скоростью. Следует учитывать и то, что подобные плазменные образования могут обеспечить возникновение значительного потенциала на поверхности пылевых частиц с образованием пылевой плазмы, способной при определенных условиях формировать регулярные пространственные структуры (Фортон и др.

2004). Эти результаты из-за подобия процессов, происходящих в рассматриваемых плазменных средах, можно применить для интерпретации данных, полученных в экспериментах в космосе, в том числе и в миссии Deep Impact.

Тогда предполагаемый сценарий последствий ударного воздействия с учетом плазменных процессов может обеспечить разумное объяснение ряда явлений.

Согласно предварительному «плазменному сценарию», который по результатам дальнейших исследований может быть скорректирован, процессы удара и выброса вещества в натурном эксперименте могли иметь следующую последовательность. Из-за низкой плотности мишени ударник мог проникнуть на значительную глубину. На этой глубине могла произойти передача энергии ударника в «уплотненную мишень» с возникновением плазменного факела. Из-за значительного заглубления ударника в мишень могло произойти запаздывание выброса первого сгустка плазмы, а интенсивность свечения упала в  $10^5$  раз по сравнению со свечением, рассчитанным по результатам лабораторного опыта. За выбросом первого сгустка последовал второй низкотемпературный сгусток плазмы, который был совмещен с пылевым выбросом вещества ядра кометы. Наличие плазмы во втором сгустке было обнаружено только благодаря образованию нитевых структур потока плазмы,

или филаментов, которые возможно и были зарегистрированы с помощью бортового телескопа. Для сравнения филаменты лазерной плазмы и образования, подобные им, зарегистрированные в космическом эксперименте *Deer Impact*, представлены на рис. 3а. В предлагаемом сценарии наблюдаемые спектры химических соединений, не обнаруживаемых до удара, могли содержать и вещества, синтезируемые в процессе разлета плазменного факела, возникшего при ударе.

Необходимо отметить, что для более глубокого изучения результатов эксперимента необходимо ознакомление с первичными научными данными и особенно с результатами оптических и магнитных измерений.

Было бы уместно отметить, что в предлагаемом сценарии гипотетической является только последовательность процессов, происходящих во время реализации натурного эксперимента. А утверждения, связанные с возможностью генерации факельной плазмы при низких скоростях удара имеют достаточно четкое обоснование, надежность которых не должна вызывать сомнений.

Важно упомянуть, что в работах (*Managadze, 2009; Managadze, 2010*) процессы разлета факела были представлены как единый и неразрывный процесс, способный за счет возникающих локальных хиральных физических полей могли привести к начальному нарушению зеркальной симметрии. В этой же работе были рассмотрены возможные механизмы нарушения симметрии. Однако со временем развитие этой идеи привело к заключению, что этот процесс мог состоять из двух этапов. В дальнейшем эта идея нашла подтверждение в результатах миссии *Deer Impact*. Поэтому более корректная версия этого процесса в настоящее время представляется следующим образом. Первый сгусток, представляющий горячую часть плазменного факела, может обеспечить формирование однонаправленных, асимметричных электрических и магнитных полей, которые при взаимодействии с холодной, а возможно, и с пылевой плазмой образуют локальные физические хиральные поля. Возникновение новых химических соединений в этом случае может осуществляться в низкотемпературной части факела в известных плазмохимических механизмах синтеза. Этот механизм в значительной степени отвечает процессам синтеза, которые происходят в лазерной плазме, когда

сложные соединения образуются в низкоскоростной части плазменного факела. Такая среда может привести к нарушению зеркальной симметрии синтезированных энантиомеров в локальных физических хиральных полях и к образованию гомохиральных молекулярных структур органических соединений в спонтанных процессах.

Изложенные выше результаты, полученные опытным путем, свидетельствуют, что при скоростях удара, превышающих 2–6 км/с, и при плотностях ударника в пределах 8–2 г/см<sup>3</sup> соответственно образование плазменного факела наблюдается регулярно, и, как следствие, происходит синтез новых веществ. К наиболее важным и интересным результатам следует отнести одновременное возникновение плазмы и новых соединений, синтезированных из элементов, входящих в состав ударника и мишени. В процессах удара эти элементы изначально разнесены в пространстве, поэтому возникновение подобных соединений может объясняться только их синтезом в плазме ударного воздействия.

Полученные результаты не были неожиданными. Теоретическое описание возможности ионизации среды в процессах ударного сжатия вещества при низких скоростях воздействия было рассмотрено в книге (*Зельдович, Райзер, 1968*), опубликованной еще 1966 году. Экспериментальное подтверждение возможности подобного процесса было получено позже, в работах (*Crawford, Schultz, 1988; Göller, Grün, 1989*).

Сопоставление данных различных экспериментов между собой и с результатами теоретических работ не оставляет сомнения в их достоверности. Так, в экспериментах (*Stubig, 2002*) при воздействии на мишень из Rh ударниками из Fe, Al и С процессы плазмообразования и синтеза начинаются примерно при одной и той же величине ударного сжатия, при достижении давления  $\sim 0,3\text{--}0,5 \cdot 10^6$  бар. При этих давлениях ионизация среды обеспечивается за счет рассмотренных ранее плотностных механизмов (*Фортов и др., 2003*).

Результаты экспериментальных исследований (*Managadze, 2009*) показывают, что ударное воздействие является не единственным способом совместить эти два важнейших процесса — ионизацию и синтез — и при необходимости воспроизвести его в лабораторных условиях. Так, этой работе показано, что в лабораторных опытах можно воспро-

известии плазменный факел ударной природы с помощью лазера. В этом случае степени ионизации среды, способствующей началу синтеза, можно достичь термическим механизмом ионизации, под воздействием излучения лазера. Для этой цели должен быть применен лазер, работающий в режиме *модулированной добротности*, обеспечивающий световой импульс длительностью  $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  с, и это условие является обязательным.

В этих условиях, начиная с  $W_L \sim 5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> обеспечивается поверхностная ионизация мишени с генерацией плазменного факела, который будет способствовать синтезу новых соединений. При этом возникающий плазменный факел будет обладать высоким подобием с факелом, возникающим при скорости удара 5–10 км/с. Результаты, представленные в работе (Манагадзе, 2009), наглядно демонстрируют, что в плазменном факеле лазерной природы будут воспроизводиться основные плазменные процессы, сопутствующие ударному воздействию с высокой достоверностью. Начиная с  $W_L \sim 2 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> и выше начинается объемная ионизация мишени, и в этом случае обеспечивается высокоэффективный синтез новых веществ.

Следует отметить, что представленная выше картина ударного воздействия, а также способы воссоздания плазмы ударной природы с помощью лазера, с предельной ясностью показывают корректность постановки задачи и ее реализуемость. Однако результаты ряда работ не вписываются в предложенную картину и находятся в противоречии с ней.

С целью выяснения этого разногласия рассмотрим работы (Герасимов, 1984; Gerasimov et al., 1999; Герасимов и др., 2003; Gerasimov et al., 2007), в которых начиная с 1979 года и до настоящего времени утверждается, что в них моделируются процессы ударной дегазации вещества на ранней Земли в процессе ее формирования под воздействием метеоритного удара, а также воспроизводятся процессы абиогенного синтеза органических соединений в процессах, сопутствующих удару. Сопоставим результаты этих работ с экспериментальными результатами, изложенными выше.

Для моделирования ударных процессов в условиях лаборатории в диапазоне скоростей от 6 до 10 км/с была создана лазерная установка (Герасимов, 1984; Gerasimov et al., 1999). Лазер, используемый на этой установке, работал в частотном

режиме и обеспечивал  $W_L$  от  $3 \cdot 10^4$  до  $7 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> при протяженности импульса  $\sim 10^{-3}$  с. Эти условия исключали возможность возникновения плазмы, и это было хорошо известно пользователям установки, так как в своих публикациях, выполненных за 30 лет, они никогда не рассматривали плазменные процессы (Gerasimov et al., 2003, 2007).

Следовательно, с одной стороны на этой установке однозначно не воспроизводились плазменные процессы, являющиеся важнейшими факторами ударного воздействия и определяющие состав конечного продукта. С другой — изложенные выше экспериментальные результаты, полученные в прямых ударных опытах в Эймсе, Гейдельберге и Кентербери, однозначно показывают, что для скоростей ударного воздействия от 5 до 9 км/с наблюдается регулярная генерация плазменного факела.

Известно, что разлет плазменного факела не имеет ничего общего с процессом испарения, потому как плазменная и газопаровая среды находятся в различных агрегатных состояниях. Поэтому между разлетом факела и термическим испарением вещества очень мало общего. Следовательно, и конечные продукты, образованные в этих процессах, будут радикально отличаться.

Таким образом, возникшее противоречие заключается в следующем.

Ясно, что только наличие плазменного факела может обеспечить процессы, приводящие к истинной ударной дегазации и абиогенному синтезу органических соединений.

Однако условия лабораторных экспериментов, которые претендуют на воссоздание процессов ударной дегазации и абиогенного синтеза, не обеспечивают генерацию плазменного факела — общепризнанного и определяющего фактора способствующего зарождению новых соединений — и не позволяют полноценно воспроизвести эти процессы.

Сопоставление данных указывает на то, что как условия проведения эксперимента, так и результаты, полученные при использовании лазерной установки с низкой скоростью ввода энергии (Герасимов, 1984; Gerasimov et al., 1999) не отвечают наиболее важным требованиям, необходимым для корректного воссоздания процессов, сопровождающих метеоритный удар. Поэтому эти результаты (Герасимов, 1984; Gerasimov et al., 2003, 2007) не могут рассматриваться в качестве имею-

щих отношение к процессам ударной дегазации и абиогенному синтезу новых соединений, возникающих при ударе.

## Заключение

Изложенные выше результаты работы по изучение данных миссии Deep Impact могут иметь интересное продолжение, так как на данном этапе не все необычные результаты миссии оказались доступными. Однако эта работа уже в настоящее время привела к необычному продолжению, но уже в несколько другом и не менее интересном направлении, которое относится к известным свойствам пылевых структур, возникающих в космосе и в лаборатории.

Таким образом, основные результаты, полученные в процессе рассмотрения плазменных эффектов, возникающих в процессе подготовки и реализации миссии Deep Impact, на данном этапе исследовательских работ можно сформулировать следующим образом.

Показано, что при достижении ударником из углерода скорости  $V_{\text{IMP}} \sim 5\text{--}6$  км/с происходит высокоскоростной перегрев среды за счет ее ударного сжатия. Это приводит к поверхностной ионизации взаимодействующих тел и к регулярному образованию плазменного факела. Возникающая в этих процессах плазменная среда по своим характеристикам (по степени ионизации, плотности, температуре и величине дебаевского радиуса) отвечает основным требованиям идеальной плазменной среды с большим запасом по диапазону плотности и температуры (*Основы физики плазмы, 1983*).

В условиях, когда в соударяющихся телах достигается поверхностная ионизация вещества, концентрация плазмы в факеле примерно в  $\sim 10\text{--}20$  раз ниже концентрации плазмы, образованной при объемной ионизации ударника и мишени, возникающей при достижении «критической»  $V_{\text{IMP}}$ , равной  $\sim 15\text{--}20$  км/с.

При разлете факела возникающие плазменные образования будут разделяться по скоростям разлета на отдельные сгустки. Горячая часть плазменного факела будет опережать выброс пылевой компоненты, а низкотемпературная часть факела будет выходить вместе с ней. Этот эффект впервые наблюдался в процессе подготовки и реализации миссии Deep Impact благодаря значительным характерным размерам ударного эксперимента.

Возникающий при скоростях удара, равных 2–3 (для Fe), 5–6 (для C и Al) и 10–11 (для льда) км/с, плазменный выброс, согласно результатам лабораторного моделирования процессов удара, способен обеспечивать синтез новых, в том числе и органических соединений. Это существенно увеличивает вероятность возникновения условий, необходимых для появления живой материи на многих космических телах с массами, не превышающими земную.

Обнаруженный относительно низкий порог ударного плазмообразования, позволяет при использовании плазменной диагностики и масс-спектрометрии провести исследования синтеза органических соединений в прямых ударных воздействиях в условиях лаборатории при диаметре ударника, достигающем от 0,3 до 0,6 см. Для этого могут быть использованы возможности ускорителя НАСА в Эймсе, а также другие, менее высокоскоростные и поэтому более доступные ускорители, позволяющие разгонять частицы со значительными массами ударника до 5–6 км/с.

В проведенных ранее (*Герасимов, 1984; Gerasimov et al., 1999*) исследованиях процессов ударной дегазации и абиогенного синтеза органических соединений в парогазовой фазе исключалось возможность возникновения плазменной среды. Без плазменной среды, обладающей высокой каталитической активностью, последствия ударного воздействия, а также продукты ударной дегазации и абиогенного синтеза будут совершенно другими. Поэтому результаты, полученные в подобных опытах, не могут иметь никакого отношения к механизмам и конечным продуктам возникающих в природных процессах ударной дегазации и ударного синтеза органических соединений.

Автор выражает благодарность М. А. Херну, А. А. Захарову, Л. М. Зеленому, А. В. Игнатову, А. А. Рухадзе, А. А. Чернову за обсуждения работы и замечания, Д. А. Моисеенко за помощь в подготовке отчета.

## Литература

- Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. (2002) Избранные задачи теории лазерной абляции // УФН. Т. 172. № 3.  
Афонин В. И. (2001) О механизме стратификации и filamentации многозарядной плазмы Z-пинчей // Физика плазмы. Т. 27. № 6.

- Афонин В. И., Потапов А. В., Угоденко А. А. (2001) Исследование влияния филаментации лазерной плазмы на формирование ударной волны в плоской мишени // Известия Челябинского научного центра. Вып. 3 (12), Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский НИИ технической физики им. акад. Е. И. Забабахина, г. Снежинск, Россия. С. 17.
- Басов Н. Г., Бойко В. А., Дементьев В. А., Крохин О. Н., Склизов Г. В. (1967) Нагрев и распад плазмы, созданной при фокусировке гигантского лазерного импульса, фокусированного на твердотельную мишень. ЖЭТФ. 51. С. 989.
- Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. (1982) Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука.
- Герасимов М. В. (1984) Ударная дегазация Земли и планет земной группы. Диссертация на соискания ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва.
- Гуревич Л. Э. (1940) Основы физической кинетики. Гостехиздат.
- Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. (2008) Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматлит. 656 с.
- Ковалев А. Т., Немчинов И. В., Шувалов В. В. (2005) Ионосферные и магнитосферные эффекты // В сб.: Катастрофические воздействия космических тел / Под ред. В. В. Адушкина и И. В. Немчинова. Институт динамики геосфер РАН. М.: ИКЦ «Академкнига».
- Клумов Б. А., Ким В. В., Ломоносов И. В., Султанов В. Г., ШUTOV A. B., ФОРТОВ В. Е. (2005) Возможные наблюдательные эффекты в эксперименте Deep Impact // УФН. Т. 175. № 7.
- Лебедев А. Т. (2003) Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 493 с.
- Лимпоух Й., Розанов В. Б. (1984) Поперечные структуры (филаменты, спикеры, джеты) в лазерной плазме // Квантовая электроника. Т. 11. С. 1416.
- Манагадзе Г. Г. (2009) Плазма метеоритного удара и добиологическая эволюция. М.: Физматлит. 352 с.
- Основы физики плазмы (1983) / Под ред. А. А. Галеева и Р. Судана. М.: Энергоатомиздат. 640 с.
- Райзер Ю. П. (2009) Физика газового разряда. Научное издание. Долгопрудный: «Интеллект». 736 с.
- Смирнов Б. М. (1982) Возбужденные атомы. М.: Энергоатомиздат.
- ФОРТОВ В. Е., Терновой В. Я., Жерноклетов М. В., Мочалов М. А., Михайлов А. Л., Филимонов А. С., Пялигин А. А., Минцев В. Б., Грязнов В. К., Иосилевский И. Л. (2003) Ионизация давлением неидеальной плазмы в мегабарном диапазоне динамических давлений // ЖЭТФ. Т. 124. Вып. 2 (8). С. 288–309.
- ФОРТОВ В. Е., Храпак А. Г., Храпак С. А., Молотков В. И., Петров О. Ф. (2004) Пылевая плазма // УФН. Т. 174. № 5.
- A'Hearn M. F. and The Deep Impact Team (2006), Deep Impact: Excavating Comet Tempel 1. LPS XXXVII. #1978.
- A'Hearn M. F. et al. (2005) // Deep Impact: excavating Comet Tempel 1. Science. 310. P. 258–264.
- Bailey J. (2000) Circular Polarization and the Origin of Biomolecular Homochirality Bioastronomy 99: A New Era in the Search for Life. ISBN: 1-58381-044-7. ASPC. 213–349B.
- Bailey J., Chrysostomou A., Hough J., Gledhill T., McCall A., Clark S., Menard F., Tamura M. (1998) Circular Polarization in Star-Formation Regions: Implications for Biomolecular Homochirality // Science. V. 281. Iss. 5377. P. 672.
- Barron L. D. (2008) Hilarity and life. Published in the book Strategies of Life Detection. Space sciences series of ISSI / Eds. O. Botta, J. L. Bada, J. Gomez-Elvira, E. Javaux, F. Selsis and R. Summons. P. 380.
- Chrysostomou A., Gledhill T., Ménard F., Hough J., Tamura M., Bailey J. (2000) Polarimetry of young stellar objects — III. Circular polarimetry of OMC-1 // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. V. 312. Iss. 1. P. 103–115.
- Chrysostomou A., Menard F., Gledhill T., Clark S., Hough J., McCall A., Tamura M. (1997) Polarization, scattering, stars: pre-main-sequence, dust, extinction // ISM: Individual: GSS 30, reflection nebulae, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. V. 285, Iss. 4. P. 750–758.
- Crawford D. A., Schultz P. H. (1999) Electromagnetic properties of impact-generated plasma, vapor and debris // Int. J. Impact Engng. 23, P 169–180.
- Crawford D. A. and Schultz P. H. (1991) Laboratory investigations of impact-generated plasma // J. Geophys. Res. 96 (E3). P. 18807–18817.
- Crawford D. A. and Schultz P. H. (1988) Laboratory observations of impact-generated magnetic fields // Nature. 336. P. 50–52.
- Crawford D. A. and Schultz P. H. (1993) The production and evolution of impact-generated magnetic fields // Int. J. Impact Engng. 14. P 205–216.
- Eberhardy C. A., Schultz P. H. (2004) LPS XXXV. #1855.
- Ernst C. M., Schultz P. H. (2003) LPS XXXIV. #2020.
- Ernst C. M., Schultz P. H. (2005) LPS XXXVI. #1475.
- Ernst C. M., Schultz P. H., A'Hearn M. F. and the Deep Impact Science Team (2006), Brown University, Department of Geological Sciences, Photometric Evolution of the Deep Impact Flash. LPS XXXVII. # 2912.
- Drapatz S. and Michel K. W. (1974). Theory of Shock-Wave Ionization upon High-Velocity Impact of Micrometeorites // Zeitschrift für Naturforschung 29a. P. 870.
- Gerasimov M. V., Ivanov B. A., Yakovlev O. I., Dikov Yu. P. (1999) Physics and chemistry of impacts // Laboratory Astrophysics and Space Research / Eds. P. Ehrenfreund

- et al. Amsterdam: Kluwer Academ. Publisher. V. 236. P. 279–329.
- Gerasimov M. V., Safonova E. N., Dikov Yu. P.* (2007) Synthesis of organic molecules during impacts at accretion of the Earth and planets // Second International Conference. Biosphere Origin and Evolution. October 28 – November 2, 2007. Loutraca, Greece. Thesis's of conference, O-14.
- Gerasimov M. V., Safonova E. N. and Paskonova E. A.* (2003) Synthesis of Complex Organic Molecules During an Impact. LPS XXXIV, 1580.
- Goldsworthy B. J. et al.* (2002) Laboratory calibration of the Cassini Cosmic Dust Analyzer (CDA) using new, low density projectiles, *Advances in Space Research* 29 (8), 1139.
- Göller J. and Grün E.* (1989) Calibration of the Galileo/Ulysses Dust Detectors with different projectile materials and at varying impact angles // *Planetary and Space Science*. 37(10). P. 1197.
- Hillenkamp F., Unsold E., Kaufmann R., Nitsche R.* (1975) // *Nature*. 256. P. 119.
- Karas M., Gluckmann M., Schafer J.* (2000) // *J. Mass Spectrom.* 35. P. 1-12.
- Kim P. H., Namba S.* (1967) // *Bull. Amer. Phys. Soc.* 12. P. 137.
- Kissel J. and Krüger F. R.* (1987) Ion Formation by Impact of Fast Dust Particles and Comparison with Related Techniques // *Applied Physics A-Solids and Surfaces*. A, 42. P. 69-85.
- Khochenmuss R., Stortelder A., Breuker K., Zenobi R.* (2000) // *J. Mass Spectrom.* 35. 1237.
- Knecht W. L.* (1965) // *Appl. Phys. Letts.* 6. P. 99.
- Knecht W. L.* (1966) // *Appl. Phys. Letts.* 8. P. 254.
- Lisse C. M. and the Deep Impact Spitzer Science Team* (2006) Spitzer Space Telescope. Observations of the Nucleus and Dust of Deep Impact Target Comet 9P/Tempel 1. LPS XXXVII. P. 1960.
- Managadze G. G.* (2010) Plasma and Collision Processes of Hypervelocity Meteorite Impact In Prehistory of Life // *International Journal of Astrobiology*. V. 9. Iss. 03. P. 157–174.
- Managadze G. G., Eismont N. A.* (2009) A Low-Orbit Experiment on Modeling Superhigh-Velocity Impact of a Meteorite Reproducing Abiogenic Synthesis of Complex Organic Compounds in Torch Plasma // *Cosmic Research*. V. 47. № 6. P. 491.
- McFadden L., A'Hearn M.* (2004) Our first look inside a comet: Deep Impact // *The planetary report*. November-December 2004. V. XXIV. № 6. P. 12–17.
- Meierhenrich U. J., Nahon L., Alcaraz C., Bredehöft J. H., Hoffmann S. V., Barbier B., Brack A.* (2005) Asymmetric Vacuum UV photolysis of the Amino Acid Leucine in the Solid State // *Angew. Chem.* V. 117. P. 5774–5779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44 (2005), 5630–5634.
- Melosh H. J. and the Deep Impact Team, Lunar and Planetary Lab.* (2006) Deep Impact: the First Second. LPS XXXVII. #1165.
- Namba S., Kim P. H., Hoh T.* (1966a) // *Japan. J. Appl. Phys.* 6. 273.
- Namba S., Kim P. H., Mitsuyama A.* (1966) // *J. Appl. Phys.* 37. P. 3300-3301.
- Namba S., Kim P. H., Schwarz H.* (1967) // 8 th Int. Conf. on Phenomena in Ioniz. Gases. Vienna. P. 59.
- Roberts J. A.* (1984) Supernovae and Life // *Nature*. 308. 318.
- Rubenstein E., Bonner W. A., Noyes H. P. and Brown G. S.* (1983) Supernovae and Life // *Nature*. 306. 118.
- Schultz P. H.* (1996) // *JGR*, 101. P. 21117–21136.
- Schultz P. H. and Anderson J. L. B.* (2005) LPS XXXVI. #1926.
- Schultz P. H., Ernst C., A'Hearn M. F., Eberhardy C., Sunshine J. M., and the Deep Impact Team* (2006) The Deep Impact Collision: A Large-Scale Oblique Impact Experiment. LPS XXXVII. #2294.
- Schultz P. H. et al.* (2005) // *Space Sci. Rev.* 117. 207–239.
- Srama R., Woitwode W., Postberg F., Armes S. P., Fujii S., Dupin D., Ormond-Prout J., Sternovsky Z., Kempf S., Moragas-Klostermeyer G., Mockel A., Grün E.* (2009) Mass spectrometry of hyper-velocity impacts of organic micrograins // *Rapid Commun. Mass Spectrom.*; 23 : 3895–3906 Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/rcm.4318
- Stübig M.* (2002) New insights in impact ionization and time-of-flight mass spectroscopy with micrometeoroid detectors by improved impact simulations in the laboratory. Dissertation for the Doctor of Natural Sciences // Combined Faculties for the Natural Sci. and for Math. of Ruperto-Carola Univ. of Heidelberg, Germany.
- Stübig M., Schafer G., Ho T. M., Srama R., Grün E.* (2001) Laboratory simulation improvements for hypervelocity meteorite impacts with a new dust particle source // *Planetary and Space Science*. V. 49. P. 853.
- Stübig M., Srama R., Grün E., Schafer G.* (2002a) Time-of-flight mass spectra from new projectile materials for calibration of micrometeorite detector CDA // *Proc EGS 27<sup>th</sup> General Assembly*. Abstract EGS02-A-01364, European Geophysical Society, Nice, April, 2002a. P. 274.
- Zenobi R., Khochenmuss R.* (1999) // *Mass Spectrom. Rev.* 1.

# ГЛАВА IV

---

## **СОБЫТИЯ И ФАКТОРЫ ЭВОЛЮЦИИ БИОСФЕРЫ**

---

<i>А. Л. Верещак, Д. Н. Кулагин, А. А. Лунина, А. С. Микаэлян, А. Е. Сивкович, А. Н. Ступникова</i>	
Роль фронтальных зон в эволюции морских экосистем.....	441
<i>М. С. Бараиш</i>	
Причины великого вымирания на границе перми и триаса.....	461
<i>М. А. Семихатов, В. Н. Сергеев, Н. Г. Воробьева, Н. М. Чумаков</i>	
Вендская микробиота уринской свиты Патомского комплекса Средней Сибири: биостратиграфическое и эволюционное значение.....	477
<i>М. А. Ахметьев, Г. Н. Александрова, В. Н. Беньямовский, Ю. О. Гаврилов, Н. И. Запорожец, С. М. Ляпунов, Т. В. Орешкина, К. А. Печникова, Б. Г. Покровский, Е. А. Щербинина</i>	
Результаты биостратиграфического, литологического и изотопно-геохимического изучения экосистемных событий рубежа палеоцена и эоцена .....	499
<i>Ю. Б. Гладенков, В. А. Захаров, В. Г. Ганелин, А. Ю. Гладенков, А. В. Дронов, О. А. Корчагин, М. А. Rogov</i>	
Новые подходы к расшифровке развития палеоэкосистем фанерозоя бореального пояса.....	525
<i>Т. В. Кулаковская, Н. А. Андреева, Н. А. Бреус, В. М. Вагабов, В. В. Дмитриев, Л. П. Рязанова, И. С. Кулаев</i>	
Исследование минералообразования в живых системах на примере фосфорных минеральных соединений у дрожжей .....	551
<i>О. Н. Зезина</i>	
О продолжительности существования облигатных родов современной морской фауны в разных широтных фаунистических поясах (по материалам исследования брахиопод) и о возможностях океанологических палеореконструкций .....	561
<i>Г. Н. Батулин</i>	
Металлоносность биогенных фосфатных отложений Майкопского моря и зон апвеллинга в современном океане .....	567
<i>П. Н. Маккавеев</i>	
Изменения карбонатного равновесия вод Мирового океана в прошлом .....	581
<i>М. М. Филиппов, Н. С. Бискэ</i>	
Феномен «Шуньга» и его аналоги.....	597
<i>Е. Ю. Голубкова, Е. Г. Раевская, А. В. Ивановская</i>	
Закономерности латерального распространения микрофоссилий в вендских нефтегазоносных отложениях непского свода Непско-Ботуобинской антеклизы Восточной Сибири.....	615
<i>В. Н. Подковыров</i>	
Литогеохимия вендских отложений юго-востока Сибирской платформы .....	621
<i>Т. Н. Герман</i>	
Конструктивные особенности древних дрожжевидных клеток <i>Eosaccharomyces</i> .....	629
<i>А. Г. Малыгин</i>	
Осцилляции жизнеспособности мышей в процессе их роста и старения.....	635



---

## РОЛЬ ФРОНТАЛЬНЫХ ЗОН В ЭВОЛЮЦИИ МОРСКИХ ЭКОСИСТЕМ

---

*А. Л. Верещака, Д. Н. Кулагин, А. А. Лунина, А. С. Микаэлян,  
А. Е. Сивкович, А. Н. Ступникова*

*Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН.  
alv@ocean.ru*

Планктонные сообщества Антарктики и Субантарктики обладают характеристиками, позволяющими рассматривать их в качестве модельных сообществ, демонстрирующих высокую структурную и функциональную изменчивость и предоставляющих возможность изучить общие закономерности и конкретные механизмы сукцессионных и эволюционных изменений морских экосистем. Особенный интерес представляют высокоградиентные фронтальные зоны, где на небольших пространственных и временных масштабах наблюдаются наиболее резкие изменения среды и условий обитания планктонных сообществ. Сложная гидрологическая структура антарктических вод позволяет изучить влияние гидрологических процессов на видовую структуру и количественное развитие планктона.

Проведенная на двух меридиональных разрезах съемка в Атлантическом секторе Антарктического циркумполярного течения (АЦТ) позволила оценить влияние фронтальных зон на смену таксономического состава зоопланктона и на характер распределения биомассы планктона в эпипелагиали. Изменчивость абиотических и биотических параметров была исследована на пяти основных фронтах: Субтропическом, Субантарктическом, Полярном, Южном и на Южной границе АЦТ. Анализ полученных данных позволяет сформулировать рабочие положения концепции, иллюстрирующей механизм эволюции биологической структуры океана. Показано, в частности, что процессы изменчивости структуры и функционирования океанических экосистем наиболее сильно проявляются именно в высокоградиентных фронтальных зонах. Перестройки биологической структуры захватывают все элементы сообщества, при этом изменения могут быть весьма значительными — абсолютные значения численности и биомассы могут меняться на два порядка величин на расстоянии нескольких миль.

### **Введение**

#### *Постановка проблемы*

Накопившаяся палеонтологическая информация и успехи современной биоокеанологии позволяют довольно уверенно реконструировать биологическую структуру Мирового океана и общий облик сообществ. Располагая обширной и разносторонней информацией об основных законах жизни современного океана (Верещака, 2000, 2003; Верещака, Малинников, 2005) и имея реперные точки в прошлом (палеонтологические остатки, данные палеоокеанографии и модели геологических и геохимических процессов), можно реконструировать древние и древнейшие сообщества. При этом оказывается, что «фантазия» реконструкторов имеет очень мало степеней свободы, — слишком хорошо известны и сильны связи между био-, гидро-, и геохимическими процессами в океане.

Одна из попыток реконструкции была сделана несколько лет назад (Верещака, 2008). Исходя из современных представлений об основных закономерностях функционирования современных экосистем, была предпринята попытка схематичной реконструкции того, как происходила эволюция биологической структуры Мирового океана. Однако конкретные механизмы, которые приводят к тем или иным перестройкам, остались «в тени», в частности потому, что они недостаточно изучены даже в современном океане. В то же время Мировой 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.

Эволюция экосистем (поступательное развитие) происходит на фоне циклических сукцесси-

онных изменений. Очень важно отличать *сукцессию* и *эволюцию* экосистем. Наиболее характерные общепринятые различия приведены ниже:

- (1) *эволюция* экосистем имеет поступательное направление изменений, допускает множественность решений. Как правило, она не имеет обратного направления в пределах той же траектории развития;
- (2) *сукцессия* экосистем имеет циклический тип трансформации, множественность решений существует только в точках фуркации системы. В рамках сукцессионного развития экосистем изменения обратимы и система может вернуться в исходное состояние.

В большинстве случаев изменчивость наземных и морских экосистем носит циклический характер и изменения в таких экосистемах обратимы. Однако в высокоградиентных зонах существуют сукцессионные изменения, неотличимые от эволюционных. Например, экосистема оторвавшегося от фронта меандра или вихря претерпевает однонаправленные необратимые изменения, причем множественность решений возможна не только в точках фуркации системы. Механизмы, лежащие в основе трансформации таких экосистем, носят универсальный характер, могут и должны использоваться для понимания эволюционных процессов, происходящих в иных временных масштабах.

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 или изучить молекулярно-генетическими методами (нанобиота), абиотические параметры среды относительно немногочисленны и могут быть количественно определены с достаточной точностью;
- (2) изменение структуры и функционирования сообществ должны происходить быстро, чтобы можно было зарегистрировать их изменчивость в широком диапазоне величин. 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 значительными. 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: 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. Эти сообщества были предметом пристального внимания в ходе выполнения Программы Президиума РАН 25П. В ходе исследования была сделана попытка оценить:

- (1) степень временной и пространственной изменчивости этих экосистем;
- (2) скорости изменения структуры и функции этих экосистем;
- (3) роли фронтальных экосистем в эволюции биологической структуры океана.

#### *Что мы знаем о сообществах фронтальных зон Южной Атлантики?*

Сложная гидрология антарктических вод, предполагающая наличие множественных фронтальных зон, позволяет предполагать существование разных по происхождению сообществ фитопланктона с повышенной продуктивностью. Изучение влияния гидрологических процессов на видовую структуру и уровень количественного развития планктона являлось основной задачей данного исследования. При этом особое внимание было уделено корректности получения данных по количественному развитию сообществ. Применение разных методов сбора и обработки проб позволило корректно учесть весь размерный спектр, что особенно важно для сопоставления с другими общими параметрами.

Антарктические воды относятся к категории вод с высоким содержанием биогенных элементов

и относительно низкой скоростью роста планктонных водорослей.

Основными факторами, обуславливающими относительно низкий уровень развития фитопланктона (при достаточно высоком для роста фитопланктона содержании основных биогенных элементов) на большей части акватории Южного океана, являются большая толщина верхнего перемешанного слоя, что приводит к низкой «средней» освещенности (Riley, 1951) и, как следствие, к лимитации роста светом, низкие температуры воды, снижающие скорость жизнедеятельных процессов в клетках, и низкие концентрации растворенного железа. Соотношение этих факторов меняется в течение года и в пространстве и, действуя совместно со сложными гидрологическими процессами, создает для антарктического фитопланктона крайне вариабельную среду обитания.

Считается, что высокое содержание биогенных элементов не определяет скорость роста микроводорослей (Jaques, 1983). Однако было показано, что при низких температурах, близких к нулю, потребности в обеспечении биогенных элементов резко возрастают. Обычно кинетика потребления биогенного элемента описывается S-образной функцией Монода (Monod, 1950), где ключевой точкой является константа полунасыщения  $K_s$  (такая концентрация элемента в воде, при которой достигается скорость потребления, равная половине от максимальной). Например, если обычно  $K_s$  для кремния и азота у разных водорослей варьирует от 0,2 до 0,6  $\mu\text{M}$  по кремнию и от 0,5 до 1,0  $\mu\text{M}$  по фосфору (Watson et al., 2003), то для антарктических видов при температуре 0 °C они варьировали от 8,4 до 88,7  $\mu\text{M}$  по кремнию и от 0,3 до 4,2  $\mu\text{M}$  по фосфору (Sommer, 1986). При уровне концентраций этих элементов, характерном для Антарктических вод в летний сезон, от 2,0 до 36  $\mu\text{M}$  Si и от 0,2 до 1,7  $\mu\text{M}$   $\text{PO}_4$  (Микаэлян и др., 2010) лимитация вполне возможна. Кроме того, скорости потребления биогенных элементов видоспецифичны даже в пределах одной группы водорослей. Так, рост диатомовой водоросли *Thalassiosira antarctica* чаще лимитируется концентрацией нитратов, а у *Corethron criophyllum* — концентрацией кремния, что сказывается на их пространственном распределении (Sommer, 1986).

Важная роль в процессе ограничения роста микроводорослей принадлежит такому микроэле-

менту, как железо. В различных экспериментальных исследованиях, в том числе и с обогащением природных популяций непосредственно в океане, была показана связь низких концентраций Fe с уровнем развития фитопланктона Южного океана (Boyd et al., 2007). Например, в неритических областях с высокой первичной продукцией (3 г С  $\text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$ ) концентрации железа существенны (7,4  $\text{nmol kg}^{-1}$ ). В водах пролива Дрейка при величинах первичной продукции (0,2 г С  $\text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$ ) уровень железа составлял 0,16  $\text{nmol kg}^{-1}$  (Martin et al., 1990).

Общая схема циркуляции биогенных элементов и микроэлементов (железо) в Антарктике определяется глобальным Антарктическим циркумполярным течением. Считается, что на южной стороне Антарктического Южного фронта (ЮФ) в районе 60 градуса среднестатистически происходит подъем вод, богатых кремнием, нитратами и фосфатами и обедненных железом. При ослаблении световой лимитации летом и весной здесь развивается диатомовый фитопланктон, образуя так называемый Антарктический Пояс продуктивности (Antarctic Circumpolar Productivity Belt), максимум развития в котором лимитируется содержанием железа (Ito et al., 2005). Южнее этого Пояса из-за влияния дна и берегов железо не лимитирует рост водорослей. На северной стороне ЮФ кремний регулярно становится элементом, лимитирующим рост диатомовых водорослей, т. к. подъем вод наблюдается там значительно реже. Здесь доминируют мелкие водоросли (Smith et al., 2000). Севернее 40 градуса лимитирование железом прекращается и рост водорослей ограничивают биогенные элементы. Настоящая схема не является общепризнанной, ее несовершенство и упрощенность прежде всего обусловлены ограниченным количеством данных по лимитации роста фитопланктона в антарктических водах. В этом плане проведенные в данном рейсе исследования позволят дополнить имеющиеся в мире данные и представить более ясную картину развития микроводорослей в Атлантическом секторе Антарктики.

Биологические процессы в океане тесно связаны и зависят от характеристик среды обитания. Моделью для изучения влияния гидрологических параметров на биоту могут служить высокоградиентные фронтальные зоны, где на небольших пространственных и временных масштабах на-

блюдаются наиболее резкие изменения в условиях среды обитания планктонных сообществ. На примере высокоградиентных зон можно изучить разные масштабы взаимодействия физических и биологических процессов. Это изменение гидрологических параметров и смена сообществ при переходе через фронт, а также мезомасштабные колебания, возникающие как внутри фронта, так и в прилежащих зонах.

Часто на фоне общей низкой биомассы зоопланктона возникают всплески повышенной биомассы, сопряженные с фронтом, иногда эти различия могут достигать двух порядков. Для выявления механизмов образования зон повышенной или пониженной продукции зоопланктона необходим системный подход в изучении пелагических сообществ.

Оценка биомассы зоопланктона, закономерностей ее изменения в зависимости от смены гидрологических условий в широтном направлении, а также мезомасштабных колебаний необходима для понимания общих процессов в биологии. Уникальная съемка почти единомоментно двух меридиональных разрезов через все гидрологические границы АЦТ на западной и восточной частях Атлантического сектора позволяет оценить влияние этих границ на смену таксономического состава зоопланктона и изменения его суммарной биомассы.

Оценка биомассы зоопланктона и ее пространственной неоднородности необходимы для понимания общих закономерностей влияния факторов среды на распределение зоопланктона. Съемка с высоким пространственным разрешением на двух меридиональных разрезах через все гидрологические границы Антарктического циркумполярного течения (АЦТ) в западной и восточной частях Атлантического сектора позволила оценить влияние этих границ на смену таксономического состава зоопланктона и на характер распределения биомассы планктона в эпипелагиали.

В связи с тем что наиболее важные группы зоопланктона в летний период находятся в активном слое водного столба, и мигрирующие виды уже поднялись из более глубоких в верхние слои для размножения и питания, исследование верхнего активного слоя достаточно для первичной оценки влияния различных факторов среды на распределение зоопланктона.

## 1. Материал и методы

Материал для исследования планктонных сообществ был собран в ходе трех комплексных биоокеанологических экспедиций в Южную Атлантику. Первая экспедиция охватывала район пролива Дрейка между 57° и 60° ю. ш. в период с 23 октября по 3 ноября 2008 г. (биологическая весна, 25-й рейс НИС «Академик Сергей Вавилов» — рис. 1). Вторая и третья экспедиции состоялись в ноябре 2009 – январе 2010 и в ноябре – декабре 2010 г. в проливе Дрейка и на разрезе SR-2 к югу от Африки (30-й рейс НИС «Академик Иоффе» и 31-й рейс НИС «Академик Сергей Вавилов» — рис. 2–3).

Пробы фито- и зоопланктона отбирали на CTD станциях гидрологического полигона. Для достижения максимально возможного пространственного разрешения расстояние между станциями составляло порядка 10 миль.

Отбор количественных проб зоопланктона производили замыкающей сетью Джели 37/50 с площадью входного отверстия 0,1 м<sup>2</sup> и размером ячеек сита фильтрующего конуса 180 мкм. Ловы выполняли со скоростью 0,9–1 м/с. Объем профильтрованной воды определяли по длине троса и площади входного отверстия, принимая коэффициент фильтрации равным 100 %. Сбор материала происходил вне зависимости от времени суток.

На каждой станции, где проводили сетные работы, осуществлялось три послонных лова. Выделялись следующие горизонты:

- верхний перемешанный слой (обычно около 50 м, не более 100 м);
- к югу от Полярного фронта облавливали холодный промежуточный слой, а к северу от ПФ — слой термоклина или зону переслоенности;
- слой от нижней границы предыдущего лова до глубины 300 м.

В дальнейшем данные три горизонта нами будут условно называться 0–50 м, 50–200 м и 200–300 м соответственно.

В случаях, когда не удавалось однозначно выделить три горизонта по гидрологическим параметрам, облавливали четыре слоя.

*Флуориметрия.* Рост численности фитопланктона и его фотосинтетической активности контро-

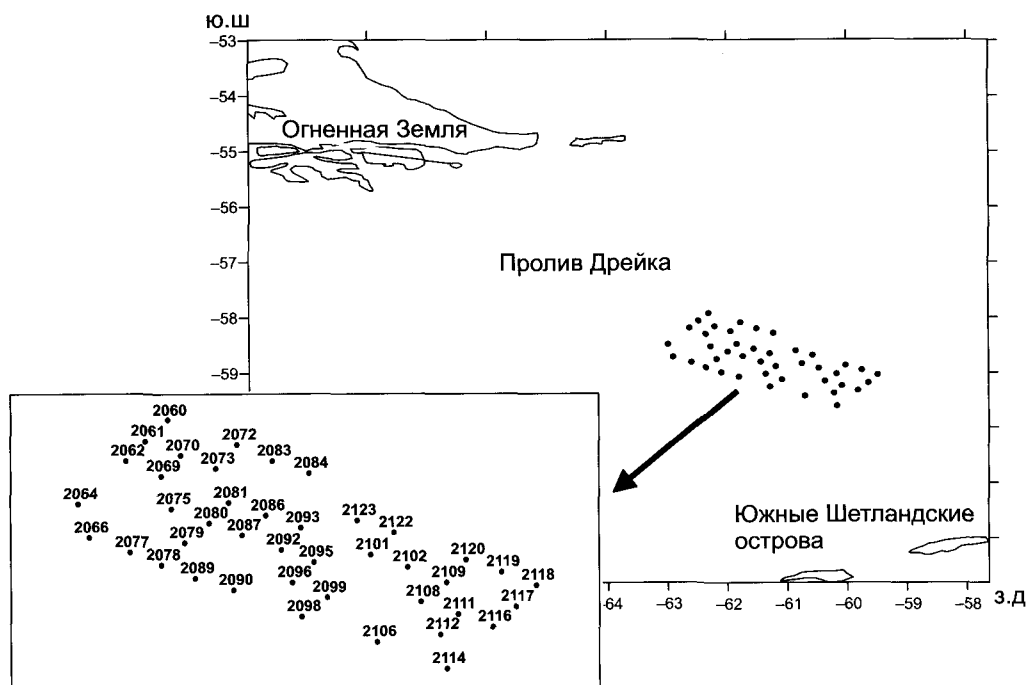


Рис. 1. Расположение планктонных станций в 25-м рейсе НИС «Академик Сергей Вавилов»

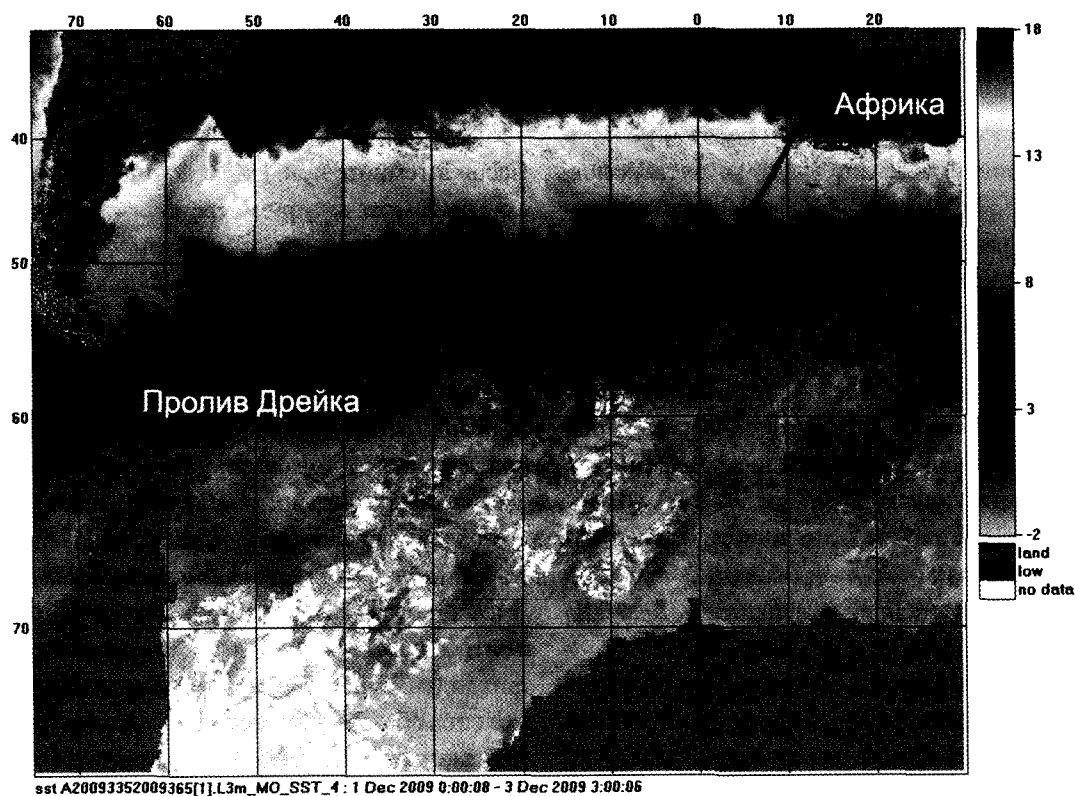
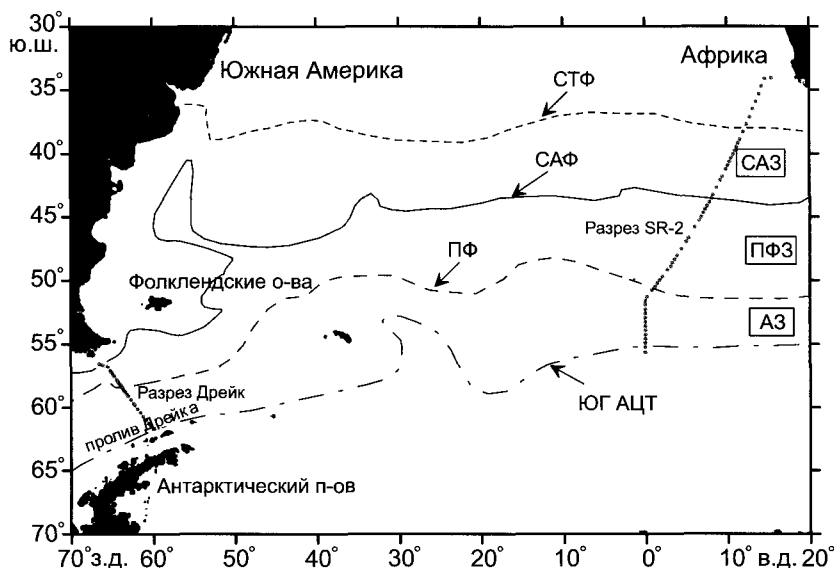


Рис. 2. Схематическое изображение района экспедиционных работ в 30-м рейсе НИС «Академик Иоффе». Черными точками показано расположение станций на двух предполагаемых разрезах: (1) — между Африкой и Антарктидой (по международной номенклатуре разрез SR-2), расстояние между станциями — 20 миль, всего около 100 станций и (2) — между Южной Америкой и Антарктидой (пролив Дрейка, по международной номенклатуре разрез SR-1), расстояние между станциями — 10 миль, всего около 50 станций. Станции расположены настолько плотно, что в масштабе карты почти сливаются в сплошную линию. Цветной фон показывает поверхностную температуру (шкала справа). Оба разреза позволяют пересечь все фронтальные зоны Южного океана и изучить происходящие там экосистемные процессы



**Рис. 3.** Расположение разрезов в 31-м рейсе НИС «Академик Сергей Вавилов». На карте отмечено климатическое положение основных гидрологических фронтов: СТФ — Субтропический фронт, САФ — Субантарктический фронт, ПФ — Полярный фронт, ЮГ АЦТ — Южная граница Антарктического циркумполярного течения; и гидрологических зон: САЗ — Субантарктическая зона, ПФЗ — Полярная фронтальная зона, АЗ — Антарктическая зона

лировался флуориметрически через день с помощью импульсного флуориметра МЕГА-25. Флуориметр позволяет измерять изменения концентрации хлорофилла «а» в воде (начальная ( $F_0$ ) и максимальная ( $F_m$ ) флуоресценция) и эффективность преобразования световой энергии в поток электронов, создаваемый фотосистемой II фотосинтетического аппарата растительных клеток (относительная переменная флуоресценция  $F_v/F_m = (F_m - F_0)/F_m$ ). Отношение  $F_v/F_m$  является показателем потенциально возможной эффективности использования световой энергии, зависящей от работы электронно-транспортной цепи фотосинтетического аппарата клетки, далее обозначается как эффективность фотосинтетического аппарата (ЭФА). В зависимости от состояния фотосинтетического аппарата растительного организма относительная переменная флуоресценция изменяется от 0 до 0,84 (Schreiber, 2004).

Для определения флуоресцентных параметров из каждого флакона пипет-дозатором отбиралась аликвота объемом 3 мл и переносилась во флуориметрическую кювету. Измерения величин  $F_0$ ,  $F_m$ ,  $F_v/F_m$  на флуориметре МЕГА-25 проводились после 5 мин темновой адаптации. Чтобы избежать загрязнения флаконов биогенными элементами из других повторностей, использовали чистые наконечники для пипет-дозатора, отдельные для каждого биогенного элемента.

Концентрация хлорофилла «а» в исходной пробе (до начала эксперимента) была определена методом фильтрации 500 мл морской воды через стекловолнистые фильтры Whatman GF/F, экстракции пигментов в 90 % ацетоне в течение 24 часов в темноте при 4 °C и флуорометрии экстрактов на том же флуориметре согласно стандартной методике (Holm-Hansen, Riemann, 1978). Одновременное измерение флуоресценции хлорофилла «а» в исходной пробе (нативная флуоресценция) позволило нам рассчитать переходный коэффициент — отношение концентрации хлорофилла «а» к величине флуоресценции пробы ( $F_0$ ). Коэффициенты использовались для оценки изменений биомассы фитопланктона в ходе эксперимента по измеряемым величинам  $F_0$ .

Видовой и размерный состав, численность и биомассу определяли в исходных пробах воды теми же методами, что и в остальных пробах фитопланктона. В конце экспериментов отдельно обе повторности по каждому фактору объемом не менее 2/3 от начального (что позволяет сравнивать данные начала и конца эксперимента) концентрировали на фильтрах 1 мкм в пробирки объемом 5 мл, фиксировали 2 % формалином для дальнейшего анализа видового и размерного состава под световым микроскопом в береговой лаборатории. Скорость роста в экспериментах рассчитывали для каждого проме-

жутка времени между измерениями. Для этого использовали удельную скорость роста, определяемую по формуле:

$$\mu = (1/t) \ln(Nt/No),$$

где  $t$  — продолжительность периода между измерениями в сутках,  $No$  и  $Nt$  — начальная и конечная концентрации хлорофилла.

Отдельно собирались пробы нанобиоты для обработки методами молекулярно-генетического анализа. Результаты такого анализа дают принципиально новые данные (López-García *et al.*, 2007; Lara *et al.*, 2009).

## 2. Изменчивость абиотических факторов

Максимальной изменчивости экосистем можно ожидать там, где наиболее велики и разнообразны воздействия на экосистему, среди которых могут быть длительные смены абиотических факторов, а также появление иных, нехарактерных для данной экосистемы видов. Такие высокоградиентные зоны показывают значительную изменчивость как абиотических, так и биотических параметров.

Основным элементом циркуляции Южного океана является Антарктическое циркумполярное течение (АЦТ). АЦТ включает в себя несколько фронтов, характеризующихся усилением меридиональных градиентов гидрофизических свойств воды. В настоящее время в Южном океане обычно выделяют три динамических фронта (струи АЦТ): Субантарктический фронт (САФ), Антарктический полярный фронт (АПФ) и Южный фронт АЦТ (ЮФАЦТ). Каждый из фронтов протягивается непрерывно вокруг Антарктиды и отмечается от поверхности до дна. Фронты разграничивают различные водные массы с характерными для каждой гидрофизическими параметрами.

Фронты АЦТ характеризуются сильной изменчивостью, проявляющейся в продольном расщеплении отдельных фронтов на струи, их меандрировании, формировании вихрей, обратном слиянии. В районах сужения АЦТ (в проливе Дрейка) струи существенно сближаются и зачастую сливаются, образуя «суперфронты».

Восточный разрез (SR-2) пересекает пять основных фронтов: Субтропический фронт (ст. 2184–

2185), Субантарктический фронт (ст. 2201–2202), Полярный фронт (три струи Южного полярного течения между станциями 2222–2231), Южный фронт (ст. 2234–2235) и Южная граница АЦТ (ст. 2238–2240). На разрезе SR-2 зоопланктонные пробы отбирались на 58 станциях. В соответствии с положением фронтов все станции были помещены в пять зон (рис. 4). В Субтропической зоне, ограниченной с севера течением Агульяс (37° ю. ш.) и с юга Субтропическим фронтом (39,5° ю. ш.), работы проводились на 6 станциях, начиная с 2176 и заканчивая 2184. Верхний 300-метровый слой, в котором отбирались пробы зоопланктона, характеризовался высокими температурой (+12–14 °C на поверхности) и соленостью (35,00–35,20 ‰ на поверхности).

Верхний перемешанный слой был хорошо выражен на всех станциях и облавливался отдельно, его толщина колебалась от 30 до 80 м. Глубже верхнего перемешанного слоя облавливалось еще два слоя, границей между которыми служил горизонт, где менялся наклон кривых температуры и солености (на глубинах 120–210 м).

При переходе через Субтропический фронт в Субантарктическую зону происходило резкое падение температуры (на поверхности с +12,8 °C севернее СТФ до +10 °C южнее СТФ) и солености (на поверхности с 35,1 ‰ севернее СТФ до 34,6 ‰ южнее СТФ). Субтропический фронт является также мощной биогеографической границей, разделяющей субтропическую и антарктическую фауну.

В Субантарктической зоне, находящейся между СТФ и Средней струей Субантарктического фронта (срСАФ) (48,5° ю. ш.), работы проводились на 14 станциях (с 2186 по 2201), а также облавливался верхний перемешанный слой (от поверхности до глубины 50–100 метров) и два более расположенных слоя, выделяемые на основании профилей температуры и солености. Внутри этой зоны происходит постепенное снижение температуры и солености. На ст. 2187 (40,3° ю. ш.) температура на поверхности составила 10,7 °C, солености 34,6 ‰, а на более южной станции 2200 (44,1° ю. ш.) — 6,8 °C и 34,1 ‰.

Антарктическая Полярная фронтальная зона (ПФЗ) ограничена с севера срСАФ (ст. 2201), а с юга — Полярным фронтом, проходившим на разрезе SR-2 через станции 2222–2230. Полярная

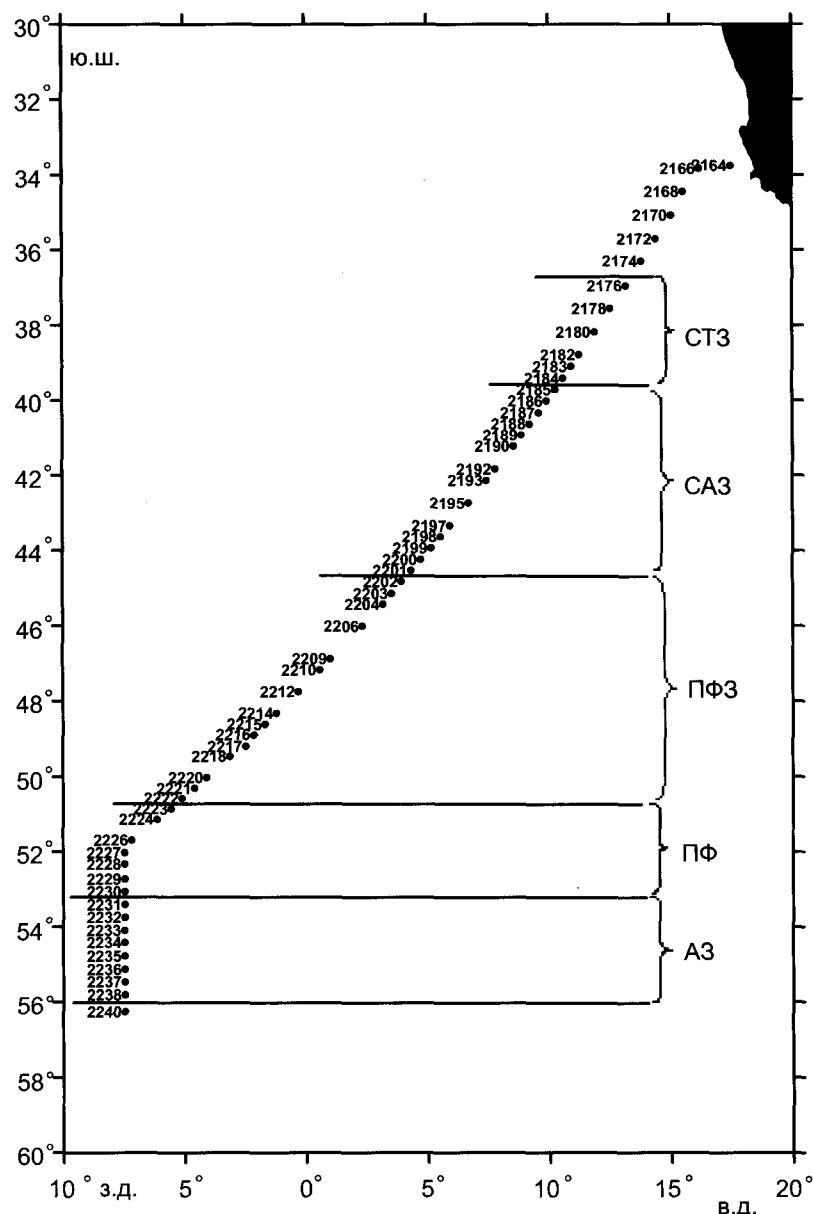


Рис. 4. Положение выделенных зон на восточном разрезе (SR-2, 31-й рейс НИС «Академик Сергей Вавилов»)

фронтальная зона отличалась в верхнем 300-метровом слое от юга Субантарктической главным образом более низкой температурой, а соленость практически не менялась.

Южнее Полярного фронта в Антарктической зоне под верхним перемешанным слоем располагался холодный промежуточный слой зимней воды (на глубинах 80–200 метров), который облавливался отдельно. Южнее Полярного фронта зоопланктонные пробы были отобраны на 9 станциях (с 2265 по 2282).

Самая южная станция разреза 2240 находилась в водах моря Уэдделла.

В проливе Дрейка самые северные станции захватили зону Субантарктики (7 станций с 2325 по 2331). Температура была несколько ниже, чем в аналогичной зоне на разрезе SR-2 (на глубине 300 метров  $+4,7^{\circ}\text{C}$  на ст. 2331, на поверхности  $+6,6^{\circ}\text{C}$ ). Соленость практически не отличалась от таковой на SR-2. Остальные станции, на которых отбирались зоопланктонные пробы, были в Антарктической зоне — 37 станций (с 2287 по 2324). Здесь, как и везде, отдельно облавливался верхний перемешанный слой (до глубины 40–80 метров), слой зимней воды (40–200 метров) и подстилающая его более теплая вода (до глубины 300 метров).



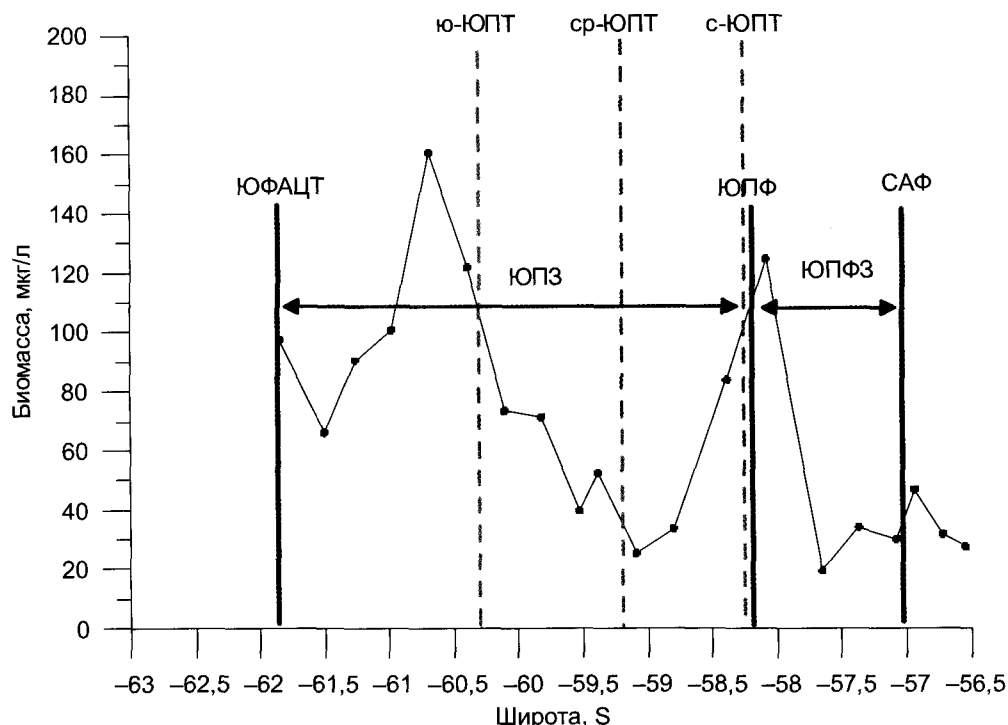


Рис. 5. Распределение общей биомассы нанопланктона на разрезе через пролив Дрейка в ноябре 2010 г.

### 3. Изменчивость фитопланктона

Фитопланктон лежит в основе трофических цепей морских сообществ и обеспечивает энергетическую основу их существования. На разрезе через пролив Дрейка были обнаружены следующие группы нанопланктона: мелкие флагеллаты, диатомеи, гетеротрофные флагеллаты, и на единственной станции 2243 были обнаружены криптонады на горизонтах ниже 20 м.

Доминирующей группой на всем разрезе были мелкие флагеллаты, составлявшие более 60 % от общей численности и биомассы. Их численность достигала максимально 1 890 010 экз/л, а биомасса — 157 мкг/л. Диатомеи встречались на большинстве станций, составляя от 1 % до 30 % от численности и биомассы. Их численность максимально достигала 162 735 экз/л, а биомасса — 13 мкг/л соответственно. Гетеротрофные водоросли составляли небольшую долю от общей биомассы, не превышая 4 % от общей численности и биомассы, а на большинстве станций не были обнаружены совсем. Изменение общей биомассы нанопланктона на протяжении всего разреза фактически отображает изменение биомассы мелких флагеллат как резко доминирующей группы, составляющей в среднем более 90 %

от общей численности и биомассы всего нанопланктона. На рис. 5 обозначены ядра струй ЮПТ (Южное Полярное Течение) в районе пролива Дрейка, по гидрологическим данным рейса, и кривая изменения общей биомассы нанопланктона на разрезе. Здесь выделяются два максимума общей биомассы нанопланктона (ст. 2252 и 2270). При этом южный максимум общей биомассы (ст. 2252) находится южнее ядра ю-ЮПТ, а северный максимум (ст. 2270) находится к северу от ядра с-ЮПТ (ЮПФ). Таким образом, можно говорить, что весной в Южном полушарии максимумы биомассы нано и пикофитопланктона образуются вне границ ЮПТ, а по мере приближения к средней струе ЮПТ биомасса уменьшается в 4–5 раз.

При сравнении общей биомассы нанопланктона в ноябре 2010 г. (весной) и январе 2010 г. (летом), можно отметить похожее расположение максимумов на северной и южной границах ЮПТ (рис. 6). В январе 2010 г. средние значения общей численности и биомассы нанопланктона составляли 716 кл./л и 103 мкг/л соответственно (против 816 кл./л и 67 мкг/л в ноябре 2010 г.), что незначительно отличается по численности и в 1,5 раза больше значений биомассы в ноябре 2010 г. Максимальные значения числен-

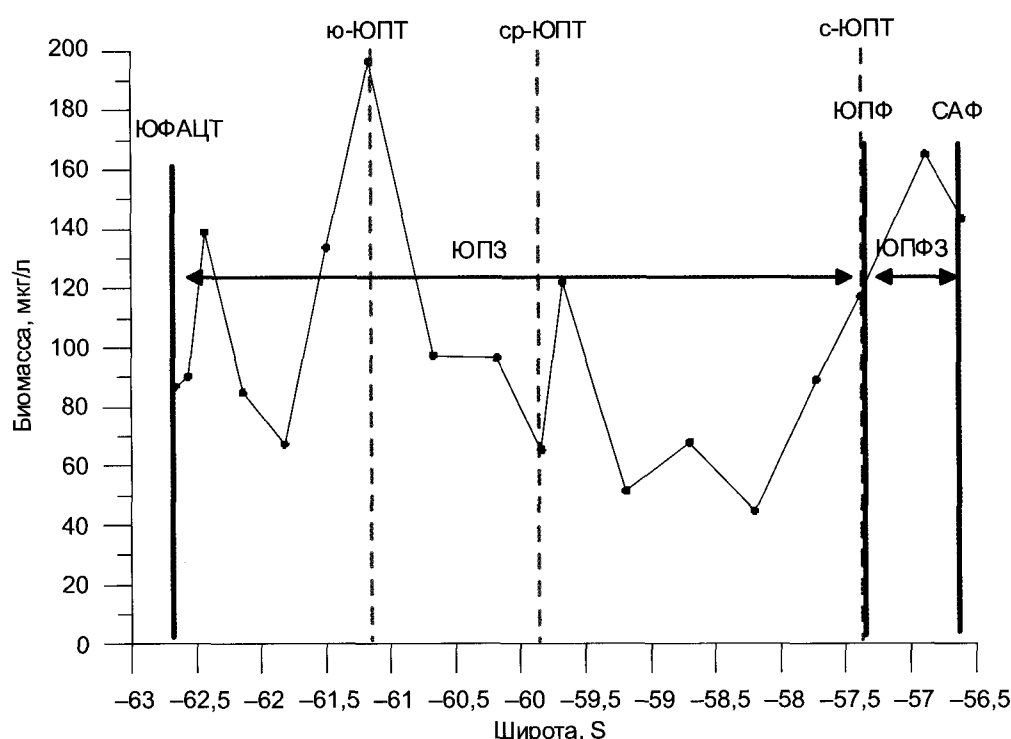


Рис. 6. Распределение общей биомассы нанопланктона на разрезе через пролив Дрейка в январе 2010 г. (30-й рейс НИС «Академик Иоффе»)

ности и биомассы нанопланктона составляли в январе 1 287 400 кл./л и 196 мкг/л и в ноябре — 1 975 660 кл./л и 160,8 мкг/л соответственно. Таким образом, значения общей биомассы нанопланктона в проливе Дрейка в январе в среднем были на 50 % больше, а максимальные значения на 20 % превышали ноябрьские.

Распределение биомассы диатомового пикопланктона на разрезе в ноябре 2010 г. характеризовалось гомогенностью. И только на ст. 2260 образовался пик биомассы.

Все это позволяет сделать вывод о значительной роли ЮПТ в формировании фитоценоза в проливе Дрейка в зимне-весенний период, с формированием максимумов общей биомассы нано и пикопланктона на границах ЮПТ, а значит и максимумов доминирующей группы мелких флгеллят.

#### 4. Изменчивость зоопланктона

На рис. 7 показаны характер распределения суммарной биомассы зоопланктона в столбе воды (мл/м<sup>2</sup>) от поверхности до глубины 300 м на разрезе SR-2 и изменение поверхностной температуры.

Средняя биомасса под квадратным метром в столбе воды 0–300 м на разрезе SR-2 составляет 20,8 мл/м<sup>2</sup>. Полученные данные показывают, что величина биомассы зоопланктона в районе исследования колеблется в довольно широких пределах, почти на два порядка — от 1,3 до 80 мл/м<sup>2</sup>. Наблюдаются значительные колебания внутри каждой зоны, тем не менее можно проследить общие закономерности. Так, наблюдается повышение суммарной биомассы с продвижением с севера на юг почти в 3 раза: в Субтропической зоне средняя биомасса составляет 17,5 мл/м<sup>2</sup>, в Субантарктике — 25,8 мл/м<sup>2</sup>, в Полярной фронтальной зоне — 26 мл/м<sup>2</sup>, в Антарктике — 45,8 мл/м<sup>2</sup>.

*Интересно, что во фронтальных зонах происходит резкое снижение биомассы не только фито-, но и зоопланктона (рис. 7).*

При более детальном анализе характера распределения суммарной биомассы на полигоне наблюдается очень высокая неоднородность этого показателя внутри каждой зоны. В Субтропической зоне биомасса колеблется от 5,5 до 55 мл/м<sup>2</sup>, в Субантарктической зоне — от 3 до 75 мл/м<sup>2</sup>, в Полярной фронтальной зоне — от 1,3 до 36 мл/м<sup>2</sup>, в Антарктике — от 18 до 77 мл/м<sup>2</sup>. Максимальный разброс наблюдается в Субантарктике и Антарктике.

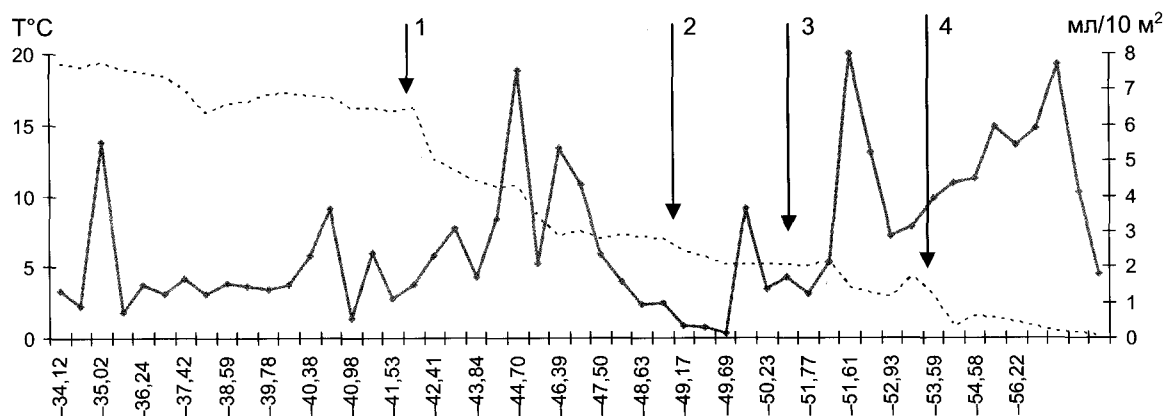


Рис. 7. Распределение суммарной биомассы зоопланктона (мл/10 м<sup>2</sup>), за вычетом желтого, на разрезе SR-2 в поверхностном слое 0–300 м.: 1 — Субтропический фронт; 2 — Субантарктический фронт; 3 — Полярный фронт; 4 — Южная граница АЦТ

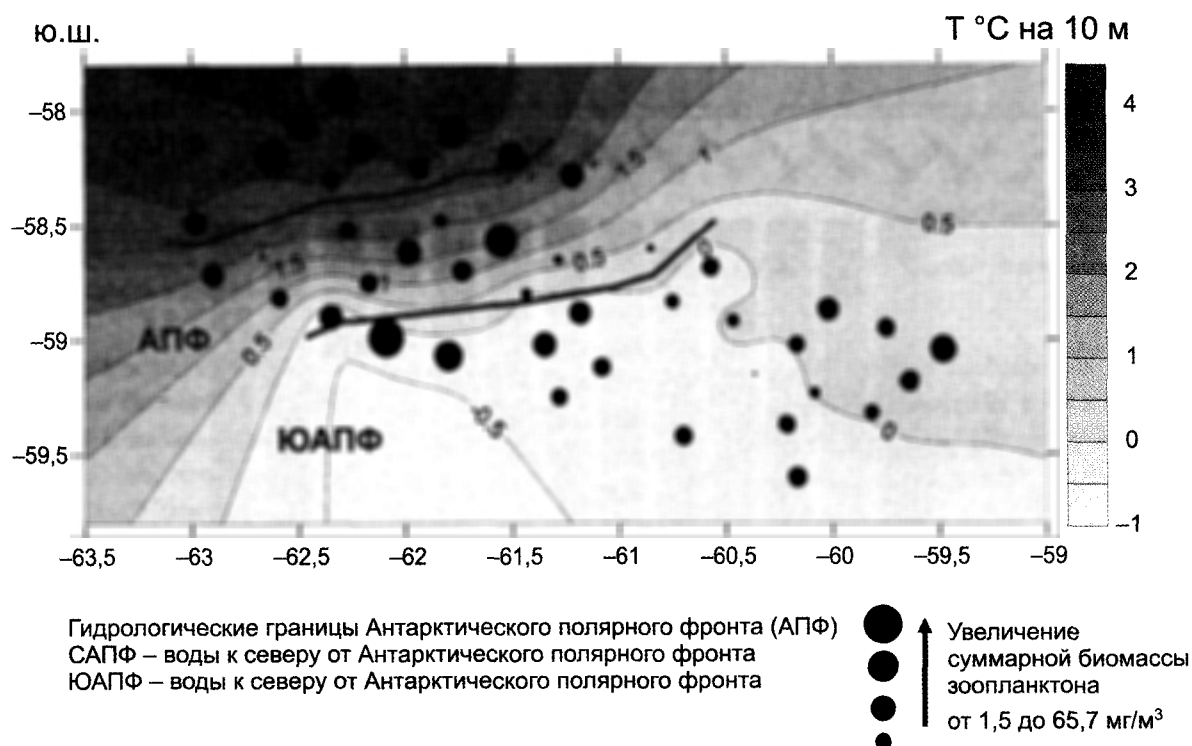


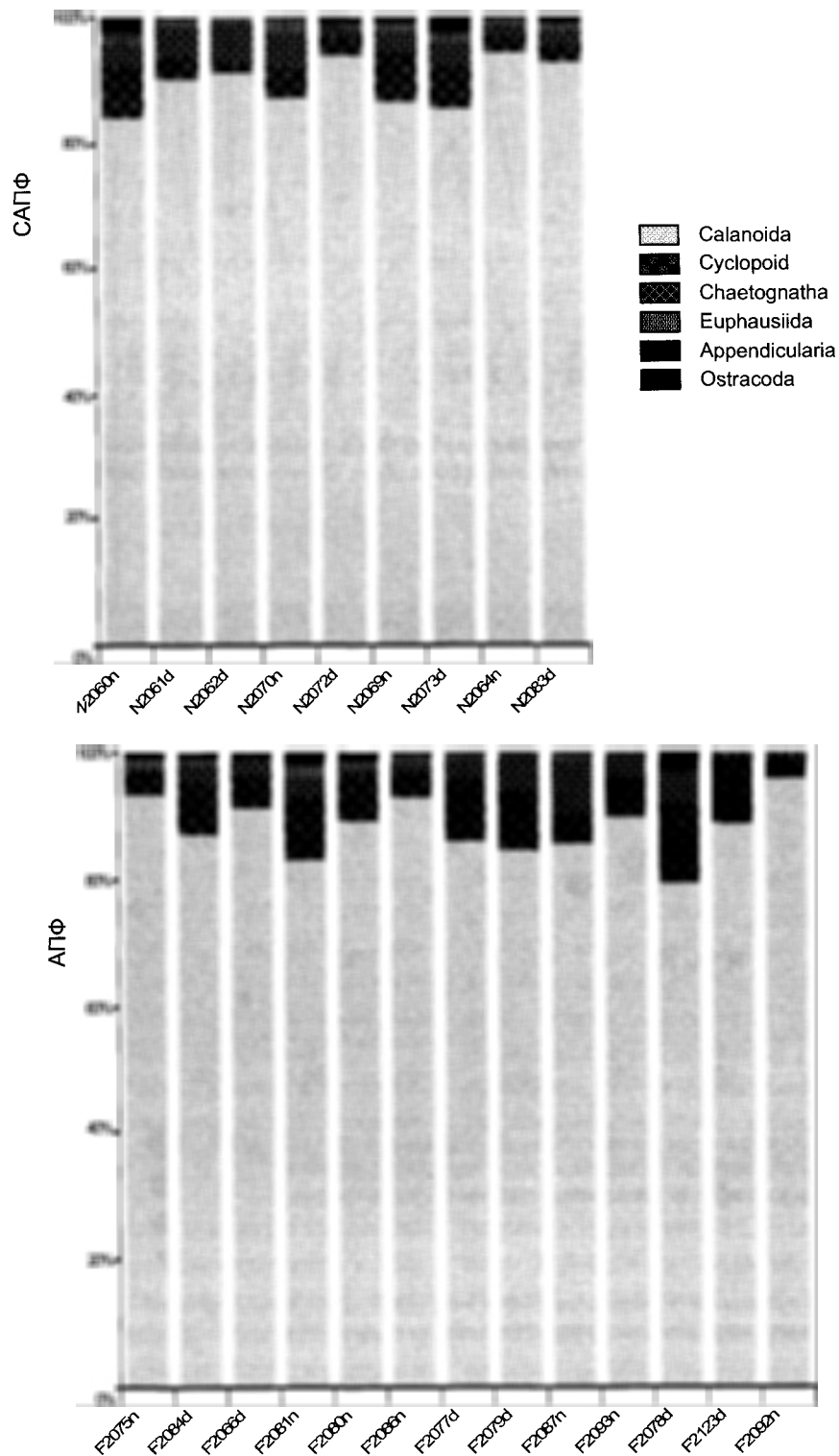
Рис. 8. Распределение суммарной биомассы зоопланктона (мг/м<sup>3</sup>, сырой вес) в проливе Дрейка в поверхностном слое 0–200 м в ранневесенний период и температура воды на глубине 10 м

Распределение зоопланктона в проливе Дрейка повторяет в общих чертах распределение фитопланктона (рис. 8). Биомасса зоопланктона в районе исследования колеблется в довольно широких пределах, почти на два порядка — от 1,3 до 65,7 мг/м<sup>3</sup>. 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.

Более детальный анализ характера распределения суммарной биомассы на полигоне показы-

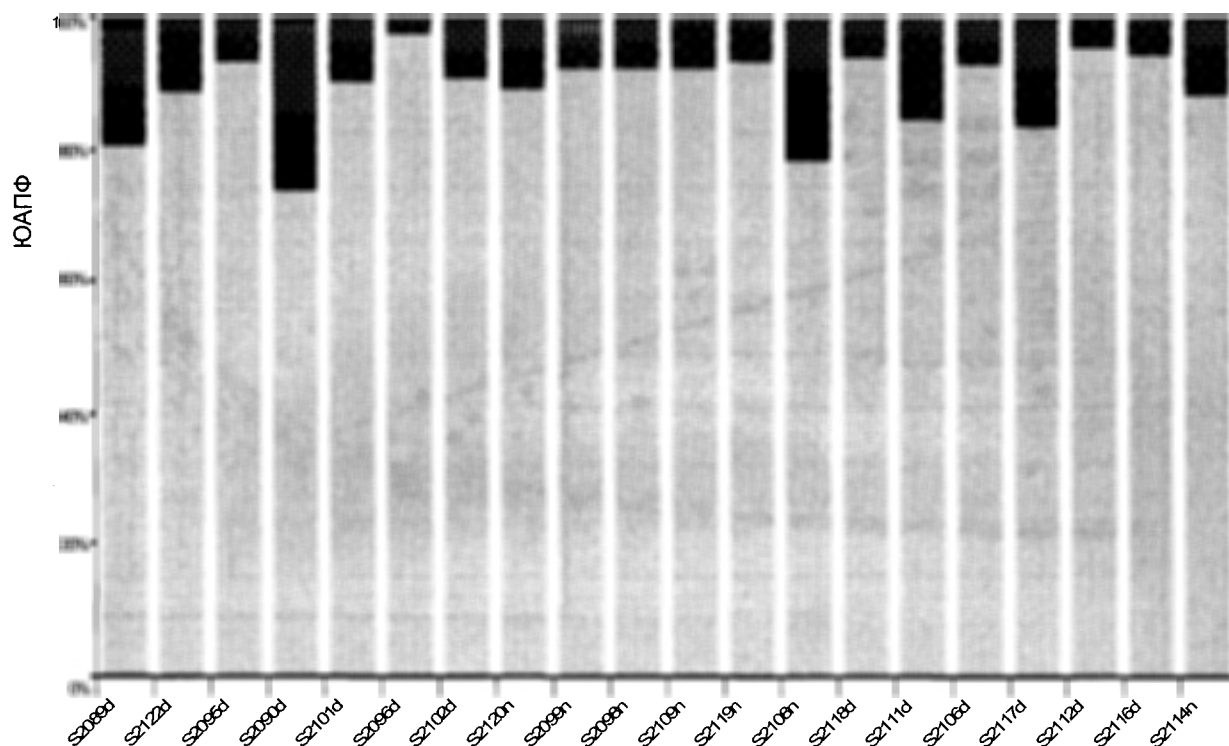
вает очень высокую мезомасштабную изменчивость внутри каждой зоны. В районе САПФ биомасса колеблется от 15,2 до 65,7 мг/м<sup>3</sup>, в зоне фронта — от 3,7 до 23,6 мг/м<sup>3</sup>, в зоне ЮАПФ — от 1,2 до 51,3 мг/м<sup>3</sup>.

На фоне мезомасштабной изменчивости удается проследить закономерное уменьшение суммарной биомассы в направлении с севера на юг. Был подсчитан коэффициент корреляции между суммарной биомассой и всеми возмож-



ными 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.

Исследование вклада основных таксономических групп в биомассу мезопланктонного сообщества показало, что в рассмотренном районе основную роль играют *Copepoda* (рис. 9). Вклад этой группы в общую биомассу колеблется от 85 до 99 %. Второй по важности группой в мезопланктоне являются щетинкочелюстные.



▲  
 ◀ Рис. 9. Относительный вклад (%) основных таксономических групп зоопланктона в его суммарную биомассу в проливе Дрейка в ранневесенний период в 3-х зонах: САПФ, АПФ и ЮАПФ

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 *Ctenocalanus 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:

- 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., *Rhinca-lanus gigas*, *Calanoides acutus*, *Scolecithricella minor*;

- 3) особняком стоят щетинкочелюстные, которые во всем деятельном слое ведут себя 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).

## 5. Факторы, определяющие распределение массовых видов

### 5.1. Эксперименты по влиянию биогенных элементов на рост водорослей

Эксперименты проводились на борту судна, их продолжительность варьировала от 14 до 22<sup>4</sup> суток. Начальное содержание водорослей в 1–3-м экспериментах было сравнимым, в то время как в 4-м

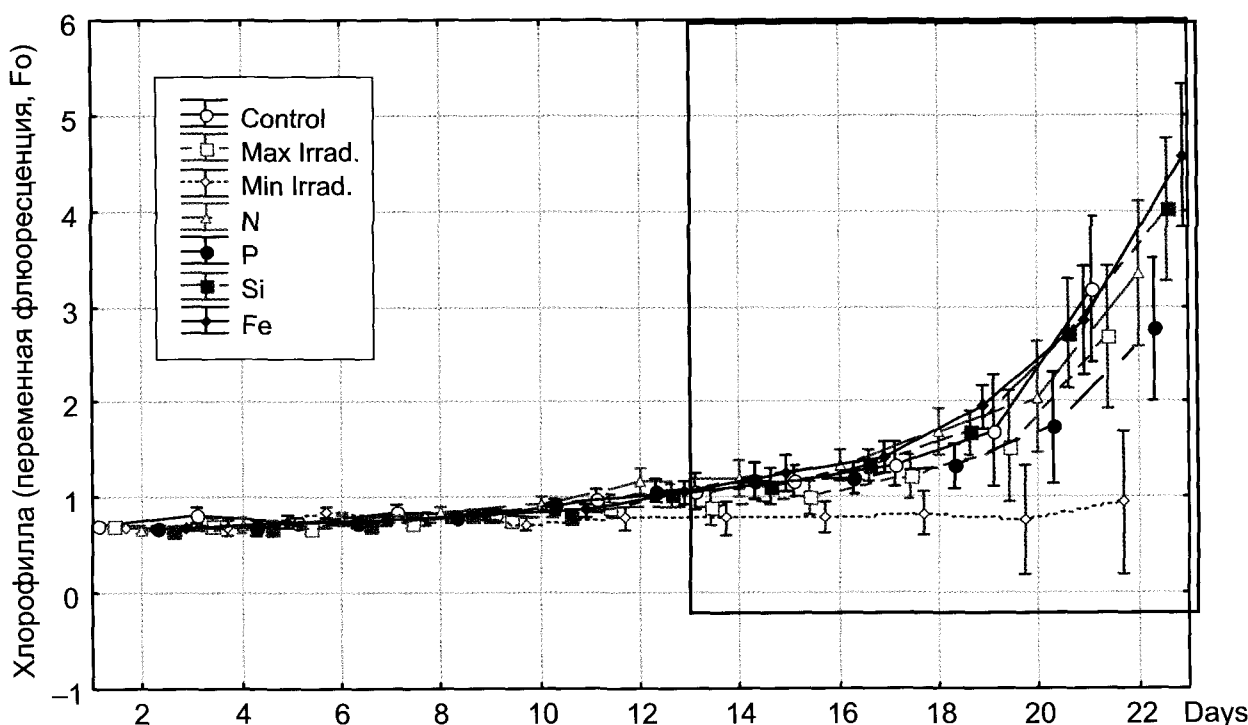


Рис. 10. Изменение содержания хлорофилла а в эксперименте II в зависимости от разных условий. Приведены средние величины по 2-м повторностям. Условные обозначения: Control — контроль; Max Irrad. и Min Irrad. — увеличенная и уменьшенная освещенность; N, P, Si, Fe — варианты с добавками соответствующих биогенных элементов. Прямоугольником отмечена область экспоненциального роста.

оно было выше на порядок. Сильно отличались эксперименты и по конечной биомассе водорослей. Если в 1-м эксперименте она выросла незначительно, в эксперименте 3 она увеличилась более чем в 20 раз. Эффективность фотосинтеза ЭФА возрастала от 1-го эксперимента к 4-му. Сходные различия наблюдались и по удельной скорости роста.

Продолжительность периода лаг фазы роста водорослей в экспериментах сильно варьировала от 2-х дней в эксперименте I до 10 дней в эксперименте II (рис. 10). Для сравнения результатов в разных экспериментах мы не принимали во внимание данные роста, полученные на стадии лаг фазы и сравнивали эксперименты на стадии активного роста. Стадию активного роста определяли как участок кривой роста водорослей в контроле, на котором удельная скорость роста превышала значение 0,1.

Влияние разных факторов на рост фитопланктона прослеживалось по разным параметрам роста и физиологического состояния водорослей.

Во всех экспериментах прослеживалась явная лимитация роста водорослей при пониженной освещенности. Содержание хлорофилла ( $F_0$ ) в этом варианте во всех экспериментах было достоверно

ниже чем в контроле. В среднем оно было ниже в 0,22–0,95 раза. Такая же картина прослеживалась по ЭФА и удельной скорости роста. Почти во всех случаях эти отличия были достоверны. В то же время варианты с повышенной освещенностью никак достоверно не отличались от контрольных ни по одному из 3-х параметров.

Во всех 4-х экспериментах добавки азота и фосфора не влияли на рост водорослей. Средние для участка экспоненциального роста величины  $F_0$ , ЭФА и удельной скорости роста не отличались достоверно от контроля. Отметим, однако, что добавки как N, так и P повышали ЭФА в экспериментах I и II.

Добавка кремния сказалась на водорослях в эксперименте II. ЭФА и  $\mu$  были достоверно выше, чем в контроле. Уровень количественного развития  $F_0$  был также выше в среднем на 24 %, но из-за разброса данных эти отличия оказались достоверны только на 7 % уровне значимости.

Сходная картина наблюдалась в варианте с добавкой железа. В эксперименте II все 3 параметра были достоверно выше, чем в контроле. В эксперименте I ЭФА и  $\mu$  также были выше, чем в контроле на 15–20 %, что указывает на влияние этого фактора на рост водорослей. В экспериментах III

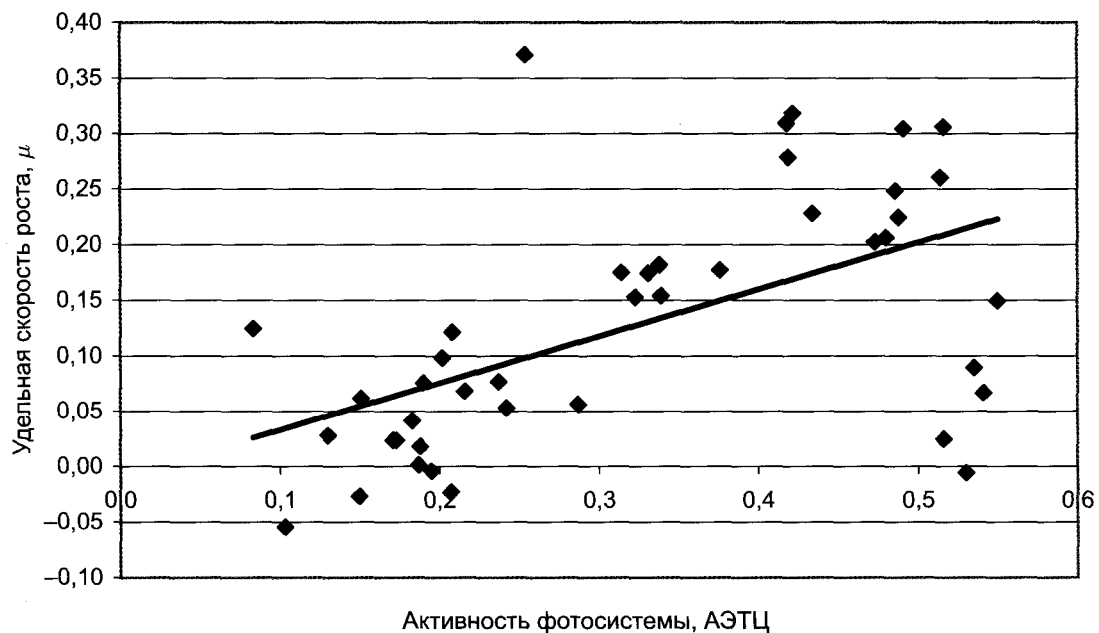


Рис. 11. Зависимость удельной скорости роста водорослей от активности электронно-транспортной цепи фотосинтетического аппарата, ЭФА во всех вариантах 4-х экспериментов

и IV влияние Fe на рост водорослей не прослеживалось.

По результатам обобщения всех вариантов экспериментов наблюдалась зависимость средней удельной скорости роста от средней ЭФА (рис. 11). Зависимость оказалась положительной, коэффициент корреляции был равен 0,55. Полученный результат является ожидаемым, т. к. высокая эффективность электронно-транспортной цепи фотосинтеза предполагает активный фотосинтез и соответственно быстрый рост водорослей. Однако в отличие от теории на практике такая четкая зависимость обнаруживается редко. В данном случае можно предполагать, что столь четкая связь прослеживалась благодаря высокому содержанию основных биогенных элементов N и P, которые не лимитировали рост водорослей.

Полученные результаты свидетельствуют о лимитации роста светом в антарктических водах при нахождении водорослей на глубине. Так, во всех вариантах с пониженной освещенностью рост практически отсутствовал, и физиологическое состояние водорослей было угнетенным. При столь низком уровне освещенности в  $10 \text{ мкЕ сек}^{-1} \text{ м}^2$ , соответствующем нижним слоям фотической зоны, клетки фитопланктона деградировали. Неожиданно, увеличенная освещенность до  $150 \text{ мкЕ сек}^{-1} \text{ м}^2$ , по сравнению с  $60 \text{ мкЕ сек}^{-1} \text{ м}^2$  в контроле, не вызвала увеличения скорости роста фитопланктона,

что в целом противоречит распространенному мнению о световой лимитации роста фитопланктона в антарктических водах.

Отсутствие лимитации роста водорослей по азоту и фосфору соответствует общемировым данным, как в целом и по кремнию. Наблюдаемая лимитация роста по кремнию в эксперименте II скорее всего отражает краткосрочную ситуацию, возможно, связанную с уже прошедшим в этом районе «цветением» фитопланктона.

Обобщение экспериментов показало, что скорость роста водорослей сильно зависит от температуры (рис. 12). В антарктической зоне удельная скорость роста падала в 2 раза при снижении температуры с 10 до 4 градусов, что свидетельствует о сильном влиянии этого фактора.

Очевидная лимитация роста водорослей наблюдалась в эксперименте II и по некоторым признакам в эксперименте I. Эти эксперименты были проведены в наиболее удаленных от шельфовых вод районах (см. рис. 13). В то же время, в экспериментах III и IV, проведенных в зоне Южного полярного течения в относительной близости от берега, железо не лимитировало рост водорослей. Это соответствует представлениям о том, что основным источником железа в Антарктике является материковый материал.

Таким образом, два фактора, ограничивающие рост фитопланктона, действуют разнонаправ-

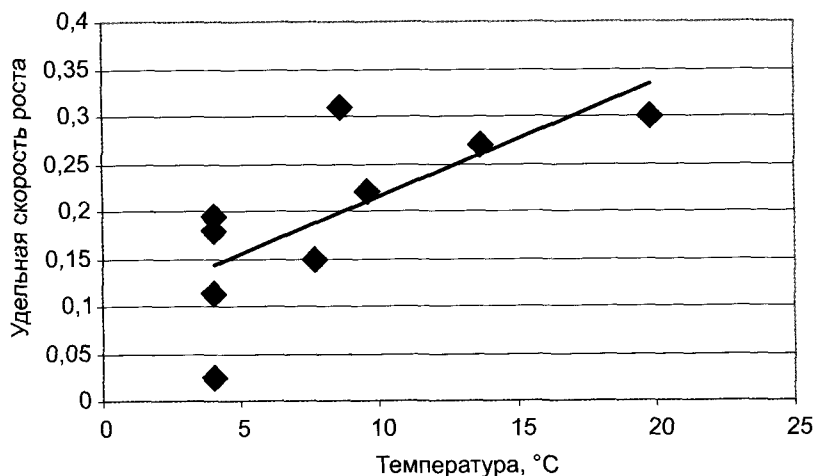


Рис. 12. Зависимость средней удельной скорости роста водорослей от температуры

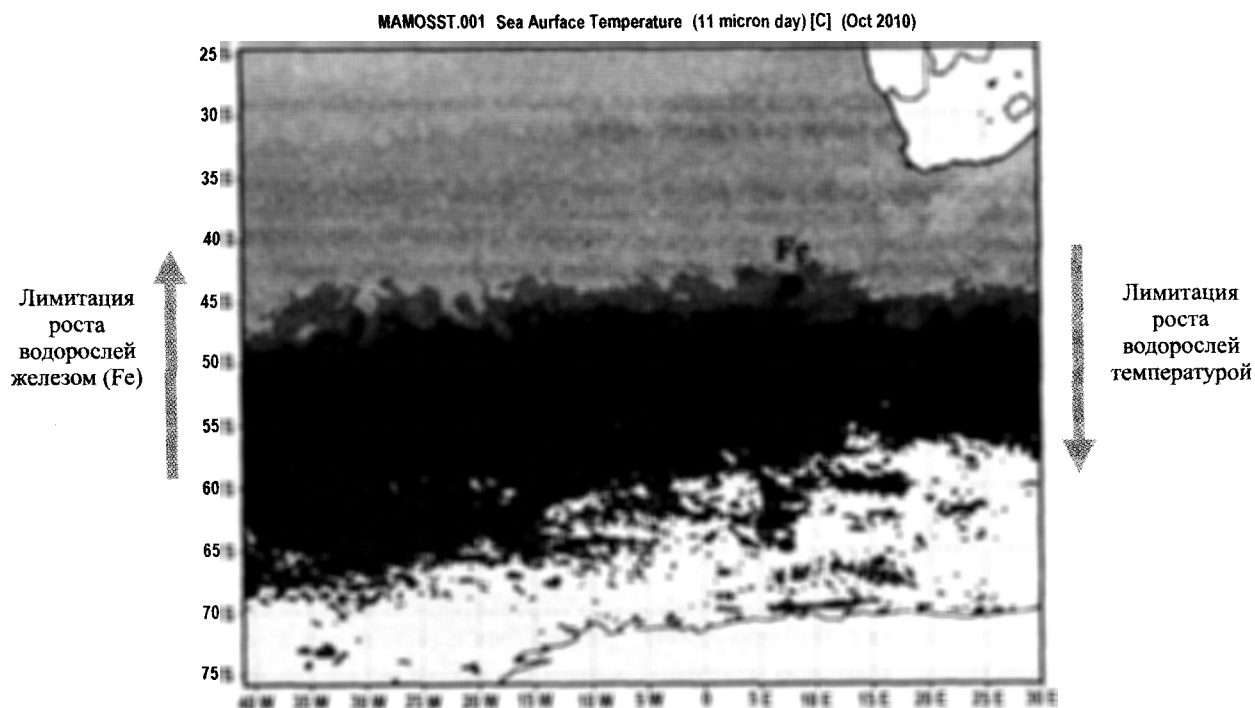


Рис. 13. Факторы, лимитирующие рост водорослей

лено. При движении на юг усиливается лимитирующее влияние температуры, в обратном направлении на первое место выходит нехватка ионов железа. Граница смены этих факторов как лимитирующих рост водорослей безусловно меандрирует, но наиболее вероятно в Атлантическом секторе Антарктики располагается в районе 52–55° южной широты и определяется гидрологическими градиентами. В нашем случае граница между этими зонами пролегла в районе одной из струй (ЮАТ) в районе 53° (рис. 14).

## 5.2. Влияние абиотических факторов на зоопланктон

**Температура.** В мезомасштабе удалось выделить более теплолюбивые виды, для некоторых отмечена положительная корреляция их численности с температурой верхнего перемешанного слоя: *Calanus simillimus*, *Subeucalanus longicornis*, младшие копеподиты *Pareuchaeta* spp., *Ostracoda*). К относительно холодолюбивым видам можно отнести *Microcalanus pygmaeus*, для него выявлена



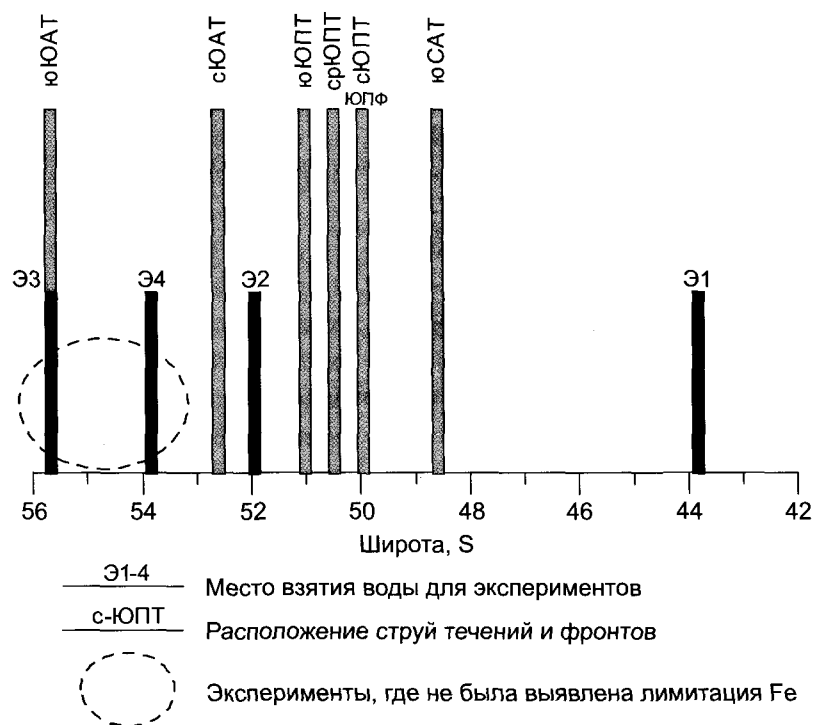


Рис. 14. Взаимное расположение экспериментов и гидрологических структур (по гидрофизическим данным рейса)

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 ( $r = 0,89$ ) с численностью мелких копепод и нет зависимости от температуры.

## 6. Естественная изменчивость экосистем и становление биологической структуры океана

Эволюцию жизни можно рассматривать как процесс создания, накопления и передачи информации в биологических системах. В этом случае можно выделить 3 канала эволюции — генетический канал, экологический и этологический. Экологический канал связан с эволюцией экосистем. Подобно тому, как индивидуальное развитие организма (онтогенез) представляет собой краткое повторение филогенеза, так и эволюция экосистем повторяется в их сукцессионном развитии. Если мы сравним структуру экосистем в ранние и

поздние геологические эпохи, то увидим, что в эволюции экосистем увеличивается их видовое разнообразие, замыкаются биогеохимические циклы, растет способность видов обеспечивать равномерное распределение ресурсов внутри системы и препятствовать их выходу из нее. Так же как в эволюции видов общее прогрессивное развитие сопровождается усложнением отдельных форм, так и в эволюции экосистем возникают такие экосистемы, которые регулируются К-отбором и осуществляют более совершенное перераспределение ресурсов. Одним из свойств К-отбора является замедление темпов эволюционного преобразования. В насыщенной, хорошо сбалансированной экосистеме эволюция встречает множество препятствий: экологические ниши плотно заполнены, связи между группами сильны. Шансы проникнуть извне в такую систему имеют только конкурентоспособные виды, число которых весьма ограничено. Возможно, сбалансированность экосистемы сильно тормозит эволюцию организмов.

Обычно экосистема консервативна по отношению к эволюционным изменениям, поскольку постоянство ее внутренней среды в сочетании с морфогенетическими и морфофункциональными ограничениями на эволюционный процесс стаби-

лизируют видовой состав экосистемы. В свою очередь постоянство видового состава способствует поддержанию относительного постоянства внутренней среды экосистемы. Налицо обратная связь, которая способствует поддержанию экологического гомеостаза и эволюционной стабильности. При этом для экосистемы несущественны таксономическая принадлежность и происхождение каждого организма, важны те функции, которые он в экосистеме выполняет.

Различные воздействия на экосистему, среди которых могут быть длительные смены абиотических факторов, а также появление иных, нехарактерных для данной экосистемы видов приводят к ее эволюционным изменениям. В результате таких воздействий экосистемные отношения нарушаются, снимается ряд ограничений на эволюционные процессы, идет взаимная «подгонка» компонент нарушенного и быстро меняющегося сообщества по принципу разделения выполняемых функций. Сильно нарушенные экосистемы перестают быть таковыми и разбиваются на отдельные сообщества; пройдя несколько эволюционных фаз, на которых обычно возникают новые виды, эти сообщества самоорганизуются в относительно стабильные для некоторого диапазона условий новые экосистемы.

Существование и эволюция отдельных экосистем зависят как от внутренних, так и от внешних локальных и биосферных факторов. Одной из общих тенденцией при эволюционных изменениях экосистем является тенденция к относительно уменьшению потоков энергии и вещества, переносимых в другие экосистемы, а также вещества, захораниваемого в виде геологических отложений. Если нет специфических препятствий, то процессы переноса вещества между компонентами экосистемы оптимизируются в пределах этой экосистемы, что напоминает известный процесс дифференциации.

## Заключение

Анализ полученных в высокоградиентных экосистемах данных позволяет сформулировать рабочие положения концепции, иллюстрирующей механизм эволюции биологической структуры океана.

1. Процессы изменчивости структуры и функции экосистем происходят в Мировом океане неравномерно, наиболее сильна изменчивость в высокоградиентных фронтальных зонах. Именно здесь происходят наиболее быстрые и серьезные перестройки планктонных сообществ и изменения биологической структуры.
2. Перестройки биологической структуры захватывают все элементы сообществ и происходят в ответ на резкие пространственно-временные изменения среды. Абсолютные значения (численность, биомасса) и относительные показатели (соотношения различных элементов) могут меняться на два порядка величин на расстоянии в несколько миль.
3. Высокоградиентные фронтальные зоны представляют собой природные «лаборатории», где под влиянием быстро меняющихся в пространстве и во времени факторов среды постоянно возникают и проходят «проверку на прочность» новые экосистемы.
4. В результате естественной циркуляции (мексиканской и вихря Циркумполярного течения) вновь возникающие экосистемы разносятся в относительно стабильные области по обе стороны фронта. Большинство сообществ перестраивается/погибает, но наиболее успешные вытесняют и постепенно замещают уже существующие сообщества.
5. Необычайно быстрая изменчивость факторов среды приводит к тому, что экосистемы фронтальных зон должны к ним приспосабливаться. Временные градиенты абиотических параметров заведомо превосходят те, что характерны для изменений под действие климата и импактных событий. Например, изменение температуры и солености на несколько градусов и промилле может происходить в течение недели, а не многих тысяч лет. Поэтому «лаборатории» фронтальных зон успешно функционировали на протяжении всей эволюции Земли, поставляя материал для отбора биологической структуры сообществ.

Сформулированные положения позволяют ответить на вопрос: где формируются морские экосистемы с новой структурой и функцией. Дальнейшая разработка концепции должна ответить на вопрос: как это происходит.

## Литература

- Верецака А. Л. (2003) Биология моря. М.: Научный Мир. 192 с.
- Верецака А. Л. (2000) Глубоководная бентопелагиаль: жизнь у дна. М.: Научный Мир. 240 с.
- Верецака А. Л. (2008). Нанобиота Мирового океана: роль в современных экосистемах, возможности реконструкции древних экосистем // Проблемы происхождения и эволюции биосферы / Под. ред. Э. М. Галимова. М.: URSS. С. 439–456.
- Верецака А. Л., Малинников В. А. (2005) Основы экологии моря. М.: Изд-во МИИГАиК. 239 с.
- Микаэлян А. С., Сивкович А. Е., Мошаров С. А. (2010) Исследования фитопланктона в 30-м рейсе НИС «Академик Иоффе» в 2009–2010 гг. Отчет по рейсу. Архив Института Океанологии.
- Boyd P. W., Jickells T., Law C. S., Blain S. et al. (2007) Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993–2005: Synthesis and Future Directions 2 february 2007. V. 315 S. 611–617.
- Holm-Hansen O., Riemann B. (1978) Chlorophyll a determination: improvements in methodology // Oikos. 1978. V. 30. P. 438–447.
- Ito T., Parekh P., Dutkiewicz S. and Follows M. J. (2005) The Antarctic Circumpolar Productivity Belt // Geophys. Res. Lett., 32, L13604; doi:10.1029/2005GL023021.
- Jacques G. (1983) Some ecophysiological aspects of the antarctic phytoplankton. Polar Biol, 2, 27–33.
- Lara E., Moreira D., Vereshchaka A., López-García P., 2009. Pan-oceanic distribution of new highly diverse clades of deep-sea diplomonads. Env. Microbiol., 11(1): 47–55.
- López-García P., Vereshchaka A., Moreira D. (2007) Eukaryotic diversity associated with carbonates and fluid-seawater interface in Lost City hydrothermal field // Env. Microbiol., 9(2): 546–554.
- Martin J. H., Gordon R. M., Fitzwater S. E. (1990) Iron in Antarctic waters // Nature, 345 (10 May 1990). P. 156–158; doi:10.1038/345156a0.
- Monod J. (1950) La technique de la culture continue: theorie et applications // Ann Inst Pasteur. Lille, 79, 390–410.
- Riley G. A. (1951) Oxygen, phosphate and nitrate in the Atlantic Ocean // Bull. Bingham Oceanog. Collection, 13: 1–126.
- Schreiber U. (2004) Pulse amplitude (PAM) fluorometry and saturation pulse method // Chlorophyll fluorescence: a signature of photosynthesis. Advances in photosynthesis and respiration series. Papageorgiou G., Govindjee G. (eds.). Kluwer Academic Publishers. Dordrecht., 2004. P. 270–319.
- Smith W. O. J., Anderson R. F., Moore K., Codispoti L. A. and Morrisone J. M. (2000). The US Southern Ocean Joint Global Ocean Flux Study: An introduction to AESOPS, Deep Sea Res. Part II, 47(15), 3073–3093.
- Sommer U. (1986) Nitrate- and silicate-competition among antarctic phytoplankton. Mar Biol., 91, 345–351.
- Timmermans K. R., Gerringa L. J. A., Baar Hein J. W. de, Wagt Bas van der, Veldhuis M. J. W., Jong J. T. M. de, Croot P. L. (2001) Growth rates of large and small Southern Ocean diatoms in relation to availability of iron in natural seawater // Limnol. Oceanogr., 46(2), 260–266.
- Timmermans K. R., Wagt B. van der, Veldhuis M. J. W., Maatman A., Baar H. J. W. de (2005) Physiological responses of three species of marine pico-phytoplankton to ammonium, phosphate, iron and light limitation // Journal of Sea Research 53, 109–120.
- Watson G. W., Ginoux P., Schopf P. S., Casey N. W. (2003) Phytoplankton and iron: validation of a global three-dimensional ocean biogeochemical model // Deep-Sea Research II 50 (2003) 3143–3169.

---

## ПРИЧИНЫ ВЕЛИКОГО ВЫМИРАНИЯ НА ГРАНИЦЕ ПЕРМИ И ТРИАСА

---

*М. С. Бараши*

*Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН.  
barashms@yandex.ru*

В конце перми, на рубеже палеозоя и мезозоя ( $251,0 \pm 0,4$  млн лет назад) произошла крупнейшая в истории Земли массовая гибель организмов. Вымерло до 96 % видов морских беспозвоночных и около 70 % наземных позвоночных. Для объяснения массовой гибели предложено и обосновано много факторов: исчезновение экологических ниш в процессе соединения материковых плит в Пангею; колебания уровня моря; аноксия; повышенное содержание  $\text{CO}_2$ ; отравление  $\text{H}_2\text{S}$ ; вулканизм; выделение метана из газогидратов; климатические изменения; импакт-события — столкновения с крупными астероидами или комбинация многих из этих механизмов. Некоторые из этих факторов находятся в отношениях соподчиненности, другие действовали независимо. Почти все они развивались относительно медленно и не могли вызвать внезапной массовой гибели организмов в глобальном масштабе. Она могла произойти при падении на Землю крупных астероидов, кратеры которых обнаружены в последние годы. Предполагается, что импакт-события «добили» уже ослабленную биоту. Одновременное изменение многих определяющих биоразнообразие факторов, в том числе не связанных причинно-следственными отношениями, доказывает существование общей космической первопричины, повлиявшей как на изменения во внутренних и внешних геосферах, так и на активизацию астероидных атак (пересечение Солнцем спиральных ветвей Галактики, его колебания перпендикулярно галактической плоскости или др.).

### Введение

На рубеже палеозоя и мезозоя на Земле произошли изменения, которые вызвали массовую гибель организмов, крупнейшую в фанерозое. Вымерло до 96 % видов морских беспозвоночных и около 70 % наземных позвоночных. Число видов морских животных сократилось с ~250 тыс. до менее 10 тыс. Каковы были условия среды, и какие причины привели к этой катастрофе?

В середине перми все континенты соединились, образовав суперконтинент Пангею, окруженный суперокеаном Панталасса (рис. 1), хотя отдельные блоки нынешней Азии присоединились к Пангее в самом конце перми. Дно пермотриасового суперокеана Панталасса, которое занимало две трети земной поверхности, было почти полностью поглощено в результате субдукции. Фрагменты срединно-океанических пород сохранились в виде аккреционных блоков у активных континентальных окраин. Отложения срединных областей океана интервала пермо-три-

асовой границы (PTB — Permian-Triassic Boundary) представлены мелководными карбонатами палео-атоллов, а осадки глубоководных областей — кремнистыми отложениями. Отложения окраинных и шельфовых морей встречаются во многих районах современных материков. Исследование этих отложений дают возможность реконструировать процессы, приведшие к биотической катастрофе.

Интеграция материков сократила площади шельфов, наиболее продуктивных областей океана. Кроме того, при соединении ранее изолированных шельфовых областей сообщества организмов подверглись внедрению чуждых для них элементов. Интеграция Пангеи изменила циркуляцию океана и атмосферы, создав сезонные муссоны у побережий и аридный климат во внутренних областях суперконтинента. В это время имела место первая фаза массового исчезновения морских и наземных организмов, меньшая, чем вторая, главная фаза — «Великое вымирание» конца перми.

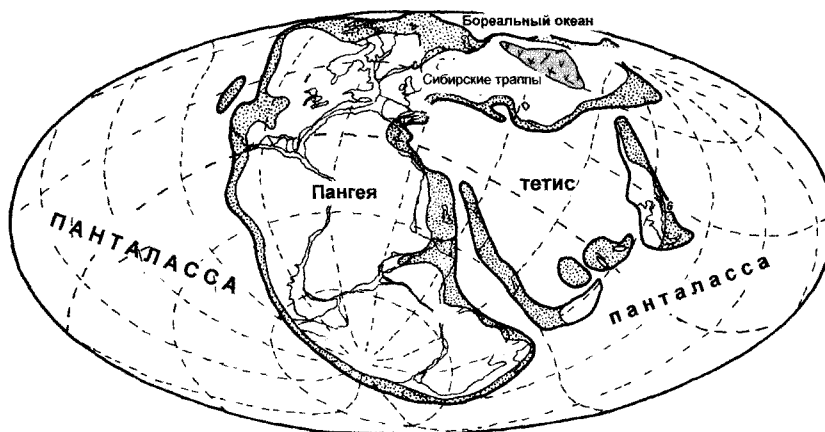


Рис. 1. Глобальная палеогеография на рубеже перми и триаса (по Scotese et al., 1979, с изменениями)

### 1. Изменения морских экосистем и вымирание организмов

Катастрофа изменила структуру экосистем. Перед катастрофой 67 % морских организмов вели «сидячий» образ жизни (бентос), после нее — 50 %. Прикрепленные к субстрату животные, такие как брахиоподы и морские лилии, фильтровали воду и питались находящимися в ней взвешенными частицами. После катастрофы увеличилось количество подвижных организмов, активно добывающих пищу (моллюски, ежи, крабы).

Двустворчатые моллюски были довольно редки в палеозое, а после РТВ стали разнообразны и многочисленны, рудисты стали главными рифообразующими организмами в мезозое.

Во время катастрофических событий интервала пермо-триасовой границы полностью вымерли архаичные палеозойские рыбы (*Acanthodians*, *Placoderms*), а также трилобиты, «морские скорпионы» (*Eurypterida*), граптолиты, из донных фораминифер — фузулиниды. Другие пережили катастрофу с резким уменьшением биоразнообразия. Вымерло 97 % фораминифер (*Foraminifera*), 99 % радиолярий (*Radiolaria*), 79 % мшанок (*Bryozoa*), 96 % плеченогих моллюсков (*Brachiopoda*), том числе полностью исчезли характерные для палеозоя продуктиды (*Productids*). Вымерло также 59 % двустворчатых моллюсков (*Bivalvia*), 98 % брюхоногих моллюсков — гастропод (*Gastropoda*), 97 % аммонитов (*Ammonites*), 98 % иглокожих (*Echinodermata*), 59 % остракод (*Ostracoda*) (Hallam, Wignall, 1997; McKinney, 1987; Racki, 1999; Erwin, 1993).

Как вымирание биоты, так и глобальные изменения условий среды происходили в течение двух фаз: первая — на границе средней и поздней перми ( $P_2/P_3$ , 260 млн лет назад) и вторая — на пермо-триасовой границе (РТВ, 251–252 млн лет назад). Характерной чертой первой фазы является преимущественная гибель бентосных организмов (ругозных кораллов, фузулинид, брахиопод, мшанок и др.) Во время второй фазы (РТВ) биоразнообразие сократилось в основном за счет нектона и планктона (рис. 2). На обоих уровнях пермо-триасового вымирания соотношения биомаркеров показывают значения, обычно ассоциирующиеся с условиями аноксии (Xie et al., 2007). Условия аноксии сначала ( $P_2/P_3$ ) развились в глубоких водах, а затем (РТВ) распространились на шельфы, увлекая хемоклин к поверхности океана. Малоили бескислородные условия охватили почти всю толщу вод океана (супераноксия).

В поздней перми развивались крупные рифовые постройки. Позже РТВ развитие рифов прекратилось на 7–8 млн лет. Экологические особенности рифов в интервале РТВ соответствуют модели сокращения атмосферного кислорода (Isosaki, 2009). Массовая гибель радиолярий объясняется глобальным коллапсом биопродуктивности, который подтверждается и по другим организмам (фораминиферам, кораллам, брахиоподам).

Мелководные таксоны остракод претерпели в конце перми сильные изменения, в то время как глубоководные космополитные остракоды, способные жить в малоокислородной среде, не пострадали. Массовое вымирание конца перми было тяжелейшим в истории брахиопод: вымерло 90 %

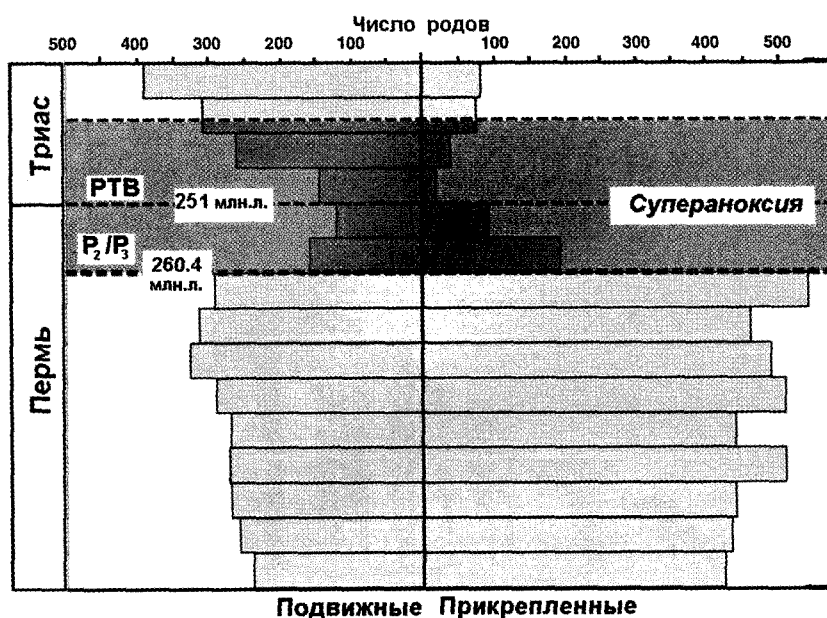


Рис. 2. Сокращение биоразнообразия в конце перми – начале триаса (по Knoll et al., 1996; Isosaki, 2009, с изменениями)

семейств и 95 % родов (Erwin, 1993). Кризис лучше пережили долгоживущие группы, населявшие малоокислородные зоны. Среди гастропод лучше пережили кризис формы широкого географического распространения. Раньше границы перми и триаса гастроподы были разнообразными, но малочисленными, а в раннем триасе они стали менее разнообразными, но многочисленными. Предполагается, что аммоноидеи и наутилоидеи, как и другие хищники (рыбы, конодонты), относительно мало пострадали во время кризиса.

Мелководные бентосные фораминиферы фузулины населяли эвфотическую зону низкоширотных регионов океана. В конце перми они также подверглись двухступенчатому вымиранию. Сначала, на GLB, исчезли семейства *Schwagerinidae* и *Verbeekinidae*, оставшиеся семейства *Ozawainellidae*, *Schubertidae* и *Staffellidae* вымерли на РТВ (Stanley, Yang, 1994). Деградация фузулинид, как и одновременное сходное развитие двустворок и ругозных кораллов, могло быть вызвано вымиранием симбиотических водорослей, которое, в свою очередь, вероятно, определялось сокращением инсоляции.

Динамика вымирания организмов у перм-триасовой границы наиболее детально изучена в разрезах провинции Мейшан (Meishan), в Южном Китае (Jin et al., 2000) (рис. 3).

Вымирание происходило в течение 3-х млн лет как раньше, так и позже границы. Однако наибо-

лее интенсивным и внезапным (в интервале менее 500 лет) оно было 251,4 млн лет назад. Событие совпадает с резким падением  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$  и возрастанием количества предположительно вулканических микросферул в ~100 раз по сравнению с выше- и нижележащими осадками. В области РТВ наблюдаются прослойки пирита (свидетельство аноксии) и вулканического пепла. Обнаружено повышенное содержание Ir, на порядок превышающее фоновую концентрацию в верхнепермских и нижнетриасовых осадках (Xu, Zheng, 1993). Наконец, у РТВ произошла быстрая трансгрессия. В этом разрезе, как в ряде других, отмечается обилие спор грибов, что является индикатором мощного нарушения в наземных экосистемах.

## 2. Причины массовой гибели организмов

Массовая гибель организмов в конце перми отражает очень сильные и разнообразные изменения условий среды. Для ее объяснения предложено много гипотез: исчезновение экологических ниш в процессе соединения материковых плит в Пангею; гиперсолёность; аноксия; повышенное содержание  $\text{CO}_2$ ; отравление  $\text{H}_2\text{S}$ ; падение уровня моря до минимального значения в фанерозое; трансгрессии; вулканизм; потепление и кислые дожди в результате вулканизма; потепление вслед-

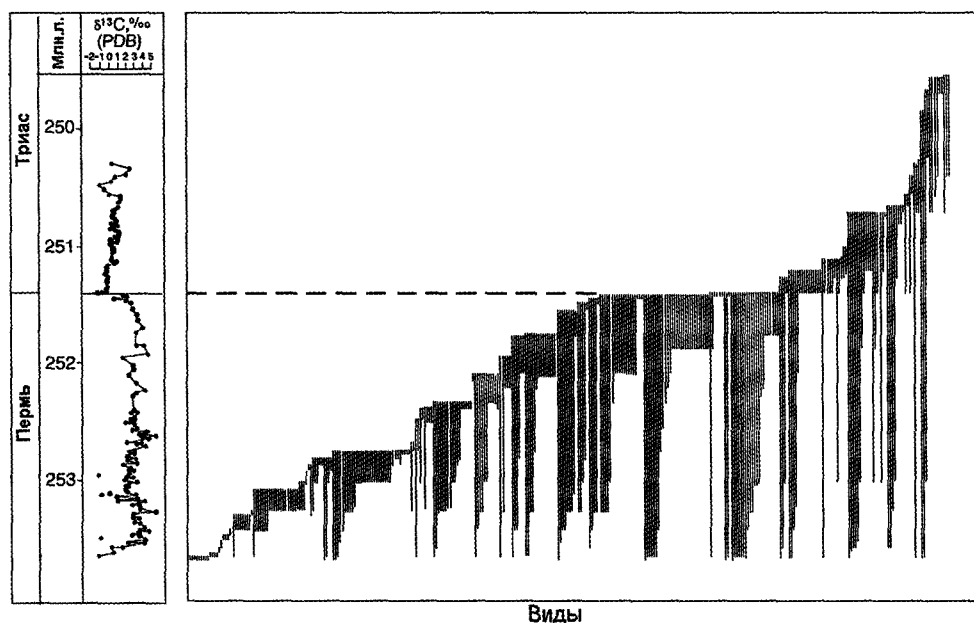


Рис. 3. Стратиграфическое распределение видов в разрезах Мейшана и колебания  $\delta^{13}\text{C}$  (по Jin et al., 2000, упрощено)

ствие выделения метана из газогидратов; кратковременные эпизоды похолодания; импакт-события — столкновения с крупными астероидами или комбинация многих из этих механизмов. Смещение фаций в результате любых изменений (температуры, уровня моря и пр.) оказывало вредное влияние, особенно в окраинных и мелководных областях. Все эти факторы, сократившие биоразнообразие, обосновываются палеонтологическими, геологическими, геохимическими, изотопными и др. данными. Очень важно отметить, что некоторые из этих факторов находятся в отношениях соподчиненности, но другие действовали независимо, причем в достаточно ограниченном интервале времени.

### 3. Химические и изотопные индикаторы условий среды

Исследование распределения ряда химических компонентов и соотношения изотопов дает возможность более конкретно охарактеризовать условия среды и процессы их изменений.

В фанерозое соотношение  $\text{Mg}/\text{Ca}$  в морской воде колебалось в интервале 1,0–5,2, что было обусловлено либо преимущественным накоплением арагонита и высокомагнезиального кальцита ( $\text{mMg}/\text{Ca} > 2$ ; «араконитовые моря»), либо низкомагнезиального кальцита ( $\text{mMg}/\text{Ca} < 2$ ; «кальци-

товые моря»). Это соотношение определяется смешением гидротермальных вод срединных хребтов и речных вод, и фиксируется в геологической летописи (жидкие включения в первичном морском галите, содержание  $\text{Mg}$  в ископаемых морских ежах и моллюсках и первичная минералогия отложений абиотических карбонатов и морских эвапоритов). Соотношение  $\text{Mg}/\text{Ca}$  морской воды колеблется обратно пропорционально глобальной скорости роста океанской коры (Ries J. B., 2010). Конец палеозоя — начало мезозоя — интервал преимущественно арагонитового осадконакопления. Следовательно, скорость глобального рифтинга была минимальной, что отражает определенное своеобразие условий.

Срединно-океанические кремнистые отложения в Японии и Британской Колумбии (Канада) отражают условия супераноксии (пиритизация, соотношение изотопов серы, геохимия органического вещества, редкие элементы, доломитовые конкреции). Аноксия длилась около 20 млн лет с поздней перми до среднего триаса (Isozaki, 2009). До этого интервала и после него в течение 50 млн лет у глубоководного дна океана господствовали насыщенные кислородом воды. Концентрация кислорода в атмосфере в конце перми также резко сократилась. Если на рубеже карбона и перми она достигла максимального уровня 35 %, то в конце этого периода упала до 15 % (Toran L., 2010). Таких резких колебаний не фик-

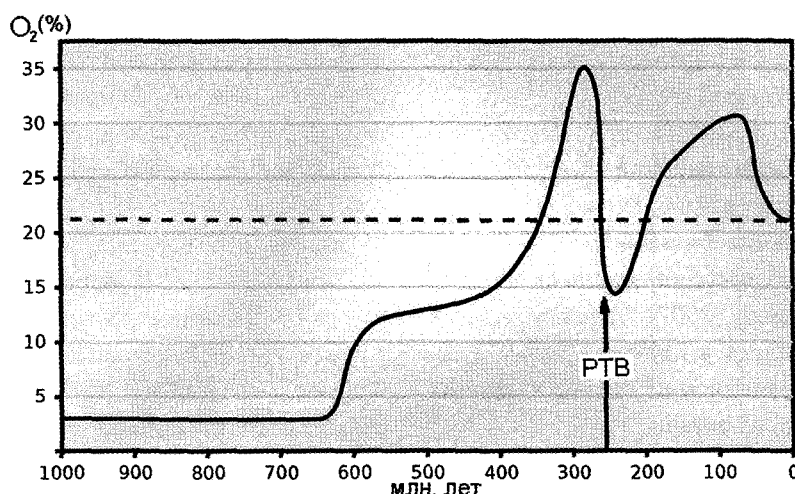


Рис. 4. Содержание кислорода в атмосфере в течение 1 млрд лет (по Toran, 2010, с изменениями): штриховая линия — современное значение; РТВ — пермо-триасовая граница

сируется в течение всего фанерозоя (рис. 4). Основной эпизод глобального потепления в конце перми, как полагают А. Хэллем и П. Виньолл (Hallam, Wignall, 1997), был вызван сильным увеличением содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере вследствие мощного вулканизма. Уровень атмосферной  $\text{CO}_2$ , выраженный в миллионных долях по объему ( $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ ), в интервале 260–250 млн лет назад вырос от 1500 до 3000  $\text{pCO}_2$  ( $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Saunders, Reichow, 2009).

В сочетании с сокращением концентрации в воде кислорода это создало условия для образования аноксии. Большинство ученых рассматривает аноксию как прямую причину гибели организмов, однако другие считают, что более опасной была гиперкапния — отравление  $\text{CO}_2$  (Knoll et al., 1996). В условиях аноксии конца перми сульфатредуцирующие бактерии *Chlorobiaceae* могли стать доминантами в океанических экосистемах, выделяя сероводород, который был губителен для наземных и морских животных, и ослаблял озоновый слой атмосферы. В результате организмы подвергались возросшему вредному ультрафиолетовому облучению (Kump et al., 2005). Кроме того, сульфидное отравление само по себе могло быть одной из причин вымирания (Grice et al., 2005).

На рубеже перми и триаса резко изменилось соотношение некоторых изотопов. Наблюдающееся в интервале РТВ резкое понижение  $\delta^{18}\text{O}$  было вызвано потеплением (Hallam, Wignall, 1997). В интервалах обеих фаз вымирания ( $\text{P}_2/\text{P}_3$  и РТВ) отмечены отрицательные отклонения значений  $\delta^{13}\text{C}$ . На  $\text{P}_2/\text{P}_3$  был обнаружен отрицательный сдвиг значений  $\delta^{13}\text{C}$  в карбонатах и органическом веще-

стве на 2–4 ‰ в морских, в том числе срединно-океанических, и в наземных отложениях в Южном Китае, Японии, Британской Колумбии, Греции, Армении (Jin et al., 2000; Isozaki, 2009; Isozaki et al., 2009 и др.). Перед этим отрицательным сдвигом  $\delta^{13}\text{C}$  отмечен необычно высокий положительный сдвиг на 5–7 ‰. Интервал положительных отклонений длительностью 3–4 млн лет получил название события Камура (Kamura event). Оно, возможно, представляет интервал высокой биопродуктивности, вызванной активизацией вертикальной циркуляции. Для объяснения быстрого падения  $\delta^{13}\text{C}$  на РТВ предлагаются следующие процессы: сокращение поступления биогенных элементов в эвфотическую зону и падение биопродуктивности, влияние вулканизма, выветривания, выделения газогидратов и окисления биомассы (Hallam, Wignall, 1997).

Отрицательный сдвиг  $\delta^{13}\text{C}$  в разрезах РТВ южного Китая мог быть вызван излияниями Сибирских траппов, изменением соотношения поступления органического углерода наземного и морского происхождения или сменой доминирующих сообществ морских организмов в связи с изменениями условий среды. Так, для условий шельфа предполагается переход от цианобактерий к фототрофным сероокисляющим бактериям в связи с поднятием эвксинской воды в фотическую зону. В условиях аноксии конца перми сульфатредуцирующие бактерии *Chlorobiaceae* могли стать доминантами в океанических экосистемах, выделяя сероводород, который был губителен для наземных и морских животных и ослаблял озоно-



вый слой атмосферы. В результате организмы подвергались возросшему вредному ультрафиолетовому облучению (*Kump et al., 2005*).

Диagenетические процессы приводили к изменению изотопных соотношений (*Riccardi et al., 2006, 2007*). На обоих уровнях пермо-триасового вымирания соотношения биомаркеров показывают значения, обычно ассоциирующиеся с условиями аноксии (*Xie et al., 2007*). Условия аноксии сначала ( $P_2/P_3$ ) развились в глубоких водах, а затем (РТВ) распространились на шельфы, увлекая хемоклин к поверхности океана.

Д. Эрвин (*Erwin, 1993*) полагает, что единственным процессом, который количественно может соответствовать суммарному глобальному падению соотношения  $^{13}C/^{12}C$  на ~10 ‰, является выделение метана из газогидрата океанских осадков. Это происходит при быстром повышении температуры или падении давления. Такой процесс, например, мог иметь место при излиянии лав Сибирской трапшовой формации на дно соседних арктических морей.

Падение  $^{87}Sr/^{86}Sr$  в конце перми до фанерозойского минимума объясняется изменением характера выветривания при аридизации суши (*Isozaki, 2009*). Аридизация была вызвана возникновением гигантского суперматерика Пангеи, потеплением и образованием системы атмосферной циркуляции, при которой поступление влаги в центральные области материка было минимальным.

#### 4. Колебания климата и уровня моря

В течение перми уровень моря опустился на ~230 м, а с середины карбона — на ~280 м (*Hallam et al., 1984*), что связывается с интеграцией Пангеи. Это произошло около 260 млн лет назад (*Haq, Schutter, 2008*). Одновременно, вероятно, имело место кратковременное похолодание, которое было определено по позднегваделупским известнякам из низкоширотных районов океана Панталасса (*Isozaki et al., 2007*) и по ледниковым тиллитам в высоких широтах. В области Тетиса за ним последовала трансгрессия. В конце перми (РТВ) снова произошла регрессия. Долгое время быстрые изменения уровня моря рассматривались как одна из первопричин массового вымирания мор-

ских организмов. Однако исследования многочисленных разрезов в интервале РТВ, наряду с усовершенствованием биостратиграфии по конодонтам, внесли сомнения относительно важности трансгрессионно-регрессионного механизма. Хотя конец перми обычно считается интервалом низкого стояния уровня моря, новые данные показали, что массовая гибель происходила во время фаз быстрого подъема и распространения малоокислородных или бескислородных глубинных вод на мелководьях (*Hallam, Wignall, 1999*). Пострадали прежде всего шельфовые сообщества.

Д. Киддер и Т. Уорсли (*Kidder, Worsley, 2004*) описывают изменения климатической системы в конце перми — начале триаса и связанные с этим процессы. В перми герцинский орогенез постепенно прекратился, что ослабило химическое выветривание силикатов. Соответственно уменьшилось поступление в биосферу биогенных компонентов, которое еще более упало в связи с возрастанием  $CO_2$  и потеплением. Таяние полярных льдов сократило погружение холодных морских вод, обогащенных  $O_2$  и биогенными элементами. Уменьшился термальный градиент полюс—экватор, ослабели апвеллинги, еще более сократились продуктивность и осаднение карбонатов. По мере потепления засушливые условия охватили средние широты, вызывая широтную экспансию среднеширотных атмосферных циркуляционных ячеек Ферреля (Ferrel cells) при уменьшении полярных ячеек. Возросшее прибрежное испарение привело к погружению приповерхностных теплых, бедных  $O_2$  и биогенными элементами вод и образованию придонных вод со слабой циркуляцией. Они переносили тепло в высокие широты и поднимались в зонах апвеллингов. При прекращении погружения приполярных вод океан быстро заполнился теплой малоокислородной водой. Трансгрессии принесли условия аноксии в шельфовые области. Аноксия или гипоксия были причиной массовых вымираний, что доказано для конца перми исследованиями фаций, геохимии и биомаркеров (*Grice et al., 2005; Wignall, Twitchett, 2002*). Для конца перми известны также кратковременные эпизоды похолодания, которые вызывали смещение фаций и оказывали вредное влияние на шельфовые экосистемы.

Комплексное моделирование климатических условий для конца перми (*Kiehl, 2005*) показало температуры поверхности океана (SST — Sea Sur-

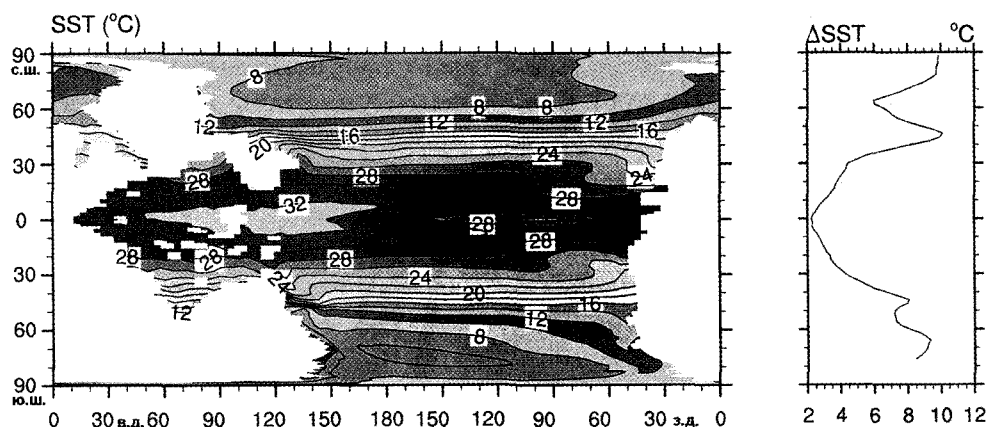


Рис. 5. Среднегодовые температуры поверхности океана (SST) в конце перми (моделирование) и отличие зональных средних SST конца перми от современных модельных значений (по Kiehl, Shields, 2005, с изменениями)

face Temperatures) в тропической зоне, сходные с современными, но в высоких широтах на 8–10 °C выше (рис. 5). Увеличивалась также соленость. Для внутренних областей суперконтинента Пангеи моделирование температуры времени РТВ показало очень высокие среднегодовые значения, более 40 °C (Kiehl, Shields, 2005).

## 5. Изменения в наземных экосистемах

Пертурбации условий среды вызвали коренные изменения и наземных экосистем. Для наземных позвоночных сочетание падения концентрации в атмосфере кислорода и потепления должно было сократить разнообразие экологических ниш и ограничить их вертикальное распространение низменными областями. Животные должны были приспособиться к недостатку кислорода (Huey, Ward, 2005). Баланс озона в стратосфере должен был нарушиться вследствие активной эмиссии гидротермальных галогенов при извержении сибирских траппов. Вымирала лесная растительность. Увеличение ультрафиолетовой радиации должно было вызвать усиление мутации наземных растений. Леса гипноспермовых растений, покрывавшие обширные зоны, сменились травянистыми ликопсидами (Visser et al., 2004). В бассейне Кару (Кагоо) в Южной Африке в интервале РТВ имела место перестройка состава палеопочв, показавшая сдвиг от аридного и высоко сезонного палеоклимата к более влажному и менее сезонному. В пограничных пермо-триасовых наземных отложениях

в бассейнах Волги и Двины присутствуют доказательства климатических флюктуаций (Krassilov, Karasev, 2009). Здесь возросла роль хвойных растений, уменьшились размеры листьев у лиственных, изменился индекс устьев (stomatal index). Флористические свидетельства крупных изменений обнаружены и в других районах.

Наземные животные подверглись массовому вымиранию. На РТВ вымерли две трети семейств наземных амфибий (*Amphibia*), завропсид (*Sauropsida*) (пресмыкающихся) и терапсид (*Therapsida*) (рептилий, похожих на млекопитающих). Наибольшие потери понесли крупные травоядные пресмыкающиеся (Maxwell, 1992). Массовая гибель постигла насекомых (Labandeira, Sepkoski, 1993). Всего вымерло 88 % позвоночных, в раннем триасе появились менее специализированные рептилии — листозавры (Retallack et al., 2003).

Здесь же на РТВ обнаружен упомянутый выше 1-метровый слой с обилием спор грибов (fungal event), который прослеживается в наземных и морских разрезах. Продолжительность его накопления не превышает 40 тыс. лет (Steiner et al., 2004). Этот же слой, содержащий почти исключительно остатки грибов и переработанные частицы древесины, обнаружен в скважинах в южном Израиле. Микроскопические грибки *Reduviasporonites* распространились по всей Пангее. Соотношения в них изотопов углерода и азота аналогичны содержащимся в остатках древесины. Следовательно, эти грибки питались погибшими растениями (Sephton et al., 2009). Глауконит и пирит, растительные остатки, изотопные данные свидетельствуют о падении уровня моря, эрозии почв

и развитии бескислородных условий даже на мелководье, подтверждают крупномасштабное выделение метаногидратов (Sandler *et al.*, 2006). В угленосном бассейне Боуэн в восточной Австралии палеофлористические данные показывают, что после интервала холодного климата поздней перми, продолжавшегося 9 млн лет, наступил коллапс экосистемы болот (погибло ~95 % растений), что объясняется кратковременными коренными изменениями в атмосфере (Michaelsen, 2002).

Перечисленные выше изменения условий среды были вызваны общими первопричинами более высокого порядка, к которым относят вулканизм и удары крупных астероидов (импакт-события). Наиболее популярной гипотезой о причине позднепермского вымирания является инициирование его крупномасштабным вулканизмом, прежде всего ввиду совпадения интервалов этих явлений. Имел место как базальтовый магматизм срединно-океанических хребтов, так и внутримитный маг-

матизм. Кислый вулканизм в нескольких крупных провинциях изверженных пород в восточной Пангее тоже внес вклад в вулканическое подавление пермской биосферы. Прослежено временное совпадение между излияниями базальтов в Южном Китае и первой фазой вымирания биоты в конце перми, а также крупнейшими извержениями сибирских траппов и второй, главной фазой вымирания (рис. 6).

В Чаотяне (Chaotian), Китай (Isozaki *et al.*, 2004) выделено два значительных горизонта массового исчезновения: один на границе  $P_2/P_3$  и другой на РТВ. На каждой из границ резко уменьшается биоразнообразие, а затем появляется новая фауна. В горизонтах исчезновения присутствуют слои кислых риодацитовых туфов. Таким образом, позднепермская биосфера дважды подверглась воздействию мощного эксплозивного вулканизма. Оба слоя туфов прослежены на этих же стратиграфических уровнях в Южном Китае и Японии, подтверждая крупномасштабную связь эксплозивного вулканизма и массовых вымираний.

Вулканизм у пермо-триасовой границы, кислый и средний, был широко развит вдоль западного края Панталассы, в южном Приморье (Vrzhešek, 1997), Южном Китае (Yin *et al.*, 1992) и Гондване (Veevers, Tewari, 1995). Он мог быть связан с конвергенцией плит или рифтингом. Последовавшая субдукция скрыла источники извержений. Однако лишь в Южном Китае слой вулканокластитов покрывает более 1 млн км<sup>2</sup>. Вулканизм имел взрывной характер, при котором выделяются огромные массы газов и пепла. Он происходил в области развития карбонатных осадков, что приводило к выделению мощных объемов CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>.

Однако главное воздействие на возникновение губительных условий для биоты оказало извержение Сибирских траппов. Сибирские траппы — результат крупнейшего вулканического извержения за всю историю Земли. Траппы развиты на всей Восточно-Сибирской платформе, в Хатангском прогибе, в Минусинской котловине; зона магматизма простирается и на дне Карского моря (рис. 7).

Кроме трапповых полей и межпластовых внедрений лав (силлы), огромные площади в этой вулканической провинции покрыты вулканическими туфами — результатом эксплозивных извержений. Трапповая провинция покрывает около 2 млн км<sup>2</sup>, а ее первоначальная площадь оценива-

## 6. Влияние вулканизма

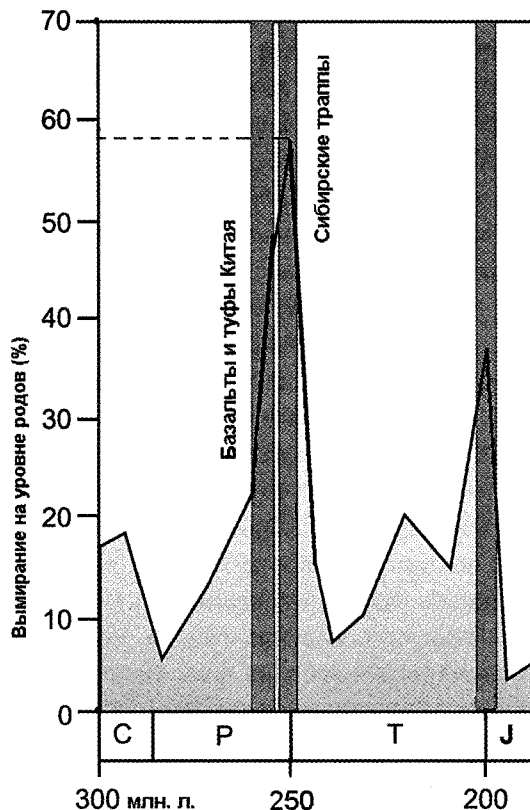


Рис. 6. Вымирание родов организмов в связи с вулканизмом (по Saunders, Reichow, 2009, с изменениями)

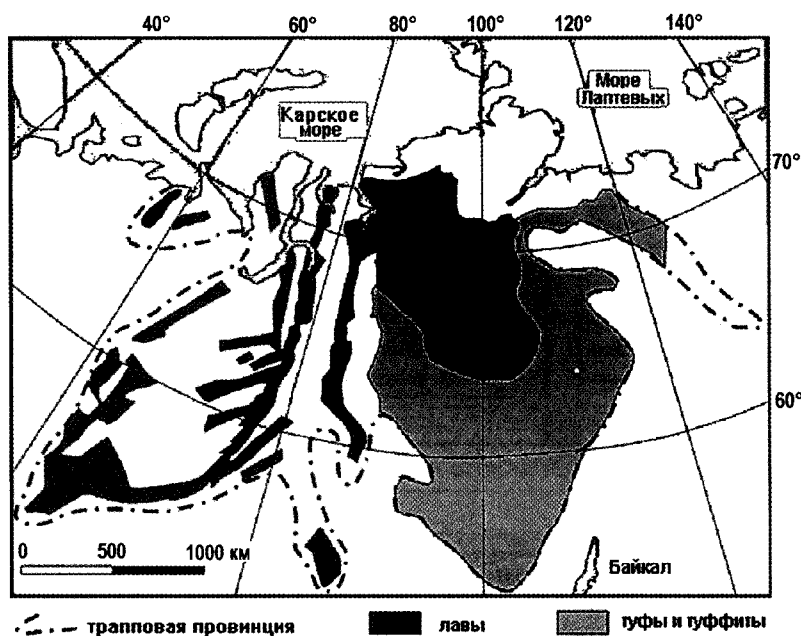


Рис. 7. Сибирская трапповая провинция (по Масайтус, 1983; Ivanov, 2011)

ется в 7 млн км<sup>2</sup>, объем лав — в  $1-4 \times 10^6$  км<sup>3</sup> (Масайтус, 1983). Местами мощность вулканических пород значительна, например, в районе Норильска — 3,5 км. Если объем базальтов Сибирских траппов равномерно распределить по поверхности Земли, толщина слоя составит около 3 м (Renne et al., 1991).

Сибирский трапповый вулканизм начался  $251,7 \pm 0,4$  млн лет назад и ослабел  $251,1 \pm 0,3$  млн лет назад. Наиболее интенсивным он был  $250,2 \pm 0,3$  млн лет назад. Совпадение интервалов этого извержения и возраста РТВ подтверждает, что оно было важнейшей причиной массовой гибели организмов в конце перми. При извержении до  $4 \times 10^6$  км<sup>3</sup> вулканического материала в течение короткого интервала времени (около 0,6 млн лет) большие количества CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, фтора и хлора должны были выделяться достаточно быстро для разрушения систем атмосферы и биосферы (Kamo et al., 2003). Эти компоненты вулканических выбросов в атмосферу могли оказать влияние на условия среды. Если Сибирские траппы извергались в основном в течение 200 тыс. лет, они должны были удвоить содержание CO<sub>2</sub> в атмосфере и поднять глобальную температуру на 1,5–4,5 °C.

Выделение CO<sub>2</sub> вело к глобальному потеплению, SO<sub>2</sub> и сульфатные аэрозоли — к глобальному похолоданию. Галогены и их соединения вызвали уменьшение содержания озона и повышение вред-

ного ультрафиолетового облучения (Reichow et al., 2009). Там, где излияния Сибирских базальтов произошли в районах распространения залежей угля и горючих сланцев, при термальном метаморфизме в атмосферу должны были выделяться огромные количества CO<sub>2</sub> и метана. Это усиливало парниковый эффект (Svenson et al., 2009). В морских осадках конца перми, отложенных непосредственно перед массовым исчезновением, имеются заметные количества углистых частиц, которые образовались при сгорании угля и горючих сланцев и затем широко распространились. Эти частицы подобны современным продуктам сжигания каменного угля и могли отравлять водную среду (Grasby et al., 2011).

Извержения вызывали «вулканическую зиму» с глобальным похолоданием из-за аэрозольного экранирования атмосферы, выделением газов и выпадением кислотных дождей, вредных для растений. После главного излияния базальтов следовало «вулканическое лето», задерживая восстановление биоразнообразия и усиливая стратификацию океана. Разложение газогидратов вело к выделению в атмосферу огромных количеств CO<sub>2</sub> и возникновению очень сильного губительного парникового эффекта. Быстрое глобальное потепление вызывало вредные для биосферы изменения среды: ослабление апвеллингов, стагнацию океана, падение продуктивности. Это повторилось два-

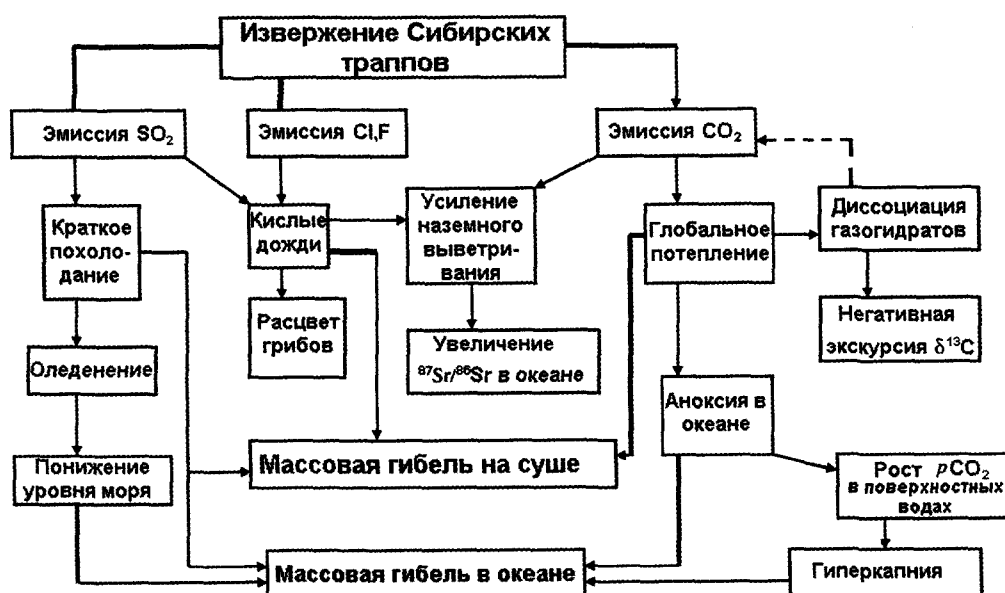


Рис. 8. Основные следствия извержения Сибирских траппов (по Wignall, 2007)

ды, во время обеих фаз позднепермского вымирания. Схема основных следствий мощного извержения представлена на рис. 8.

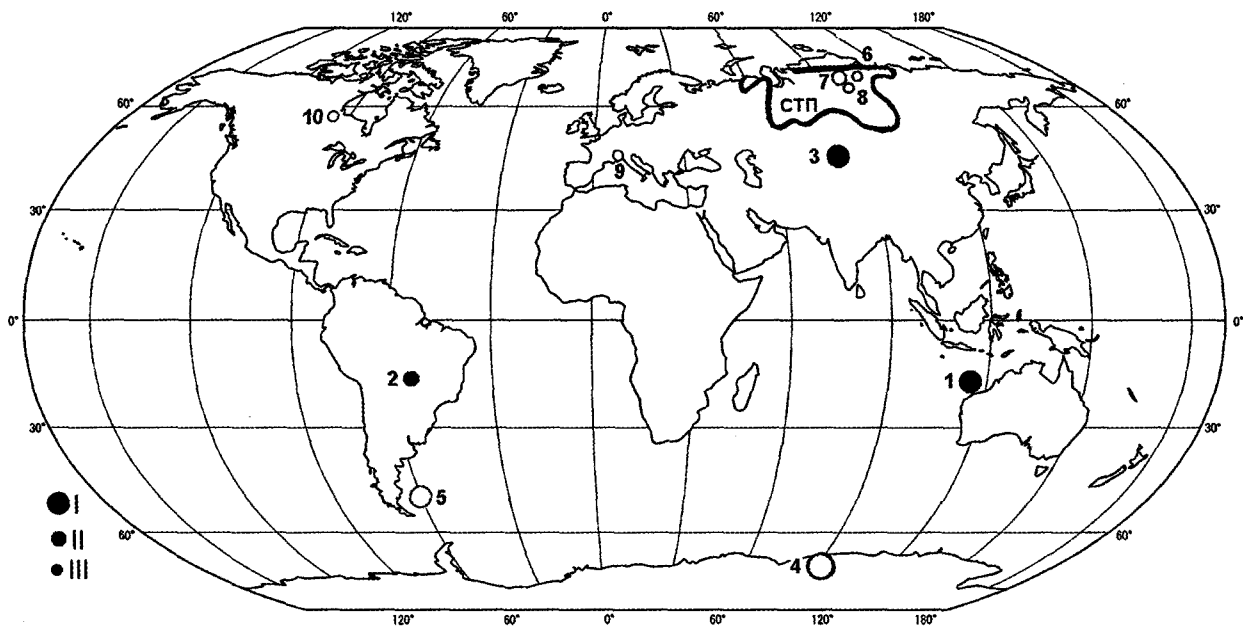
## 7. Влияние импакт-событий

Хотя рассмотренные факторы отрицательно влияли на биоразнообразие, они развивались относительно медленно и не могли вызвать внезапной массовой гибели организмов в глобальном масштабе. Триггером резких изменений экологических условий были, вероятно, удары крупных астероидов или комет. Влияние импакт-событий доказано лишь в последние годы. Материал, характерный для импакт-событий, был встречен на РТВ в нескольких разрезах: ударный кварц в Антарктике и Австралии; Fe–Ni–Si и Fe–Ni фрагменты и сферулы, а также фуллерены с признаками газов неземного происхождения ( $^3\text{He}$ ) в Китае и Японии. Заметные колебания значений  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  и  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в разрезах Китая в конце перми, наряду с высокой концентрацией импактных минералов и значительным уменьшением содержаний Mn, P, Ca и микрофоссилий, доказывают, по мнению К. Кейхо и др. (Kaiho et al., 2001), падение в океан астероида или кометы, которое вызвало мощное выделение из мантии серы в систему океан — атмосфера. Это привело к значительному падению концентрации кислорода, кислотным дождям и биотическому кризису. Дж. Тери и др. (Théry et al., 2007) приводят

данные о микросферулах Sr/Ni-шпинели космического происхождения в нескольких разрезах на пермо-триасовой границе, точно определенной по микропалеонтологическим данным, в восточной Европе и Кавказском регионе.

Однако реальные кратеры обнаружены лишь в последние годы (рис. 9). Так, на северо-западной материковой окраине Австралии, в 25 км от берега найдены свидетельства погребенной под осадками импакт-структуры Беду (Bedout, Bedoo) ( $18,18^\circ$  ю. ш.,  $119,25^\circ$  в. д. (Becker et al., 2001, 2004). Здесь проведены сейсмические, гравиметрические исследования, пробурены две скважины до глубины 3000 м. Обнаружена импакт-брекчия мощностью в сотни метров с почти чистым стеклом, раздробленными зернами плагиоклазов. В центре кратера диаметром 180–200 км находится характерное для крупных астроблем центральное поднятие. По плагиоклазу определен Ag/Ag возраст —  $250,1 \pm 4,5$  и  $253 \pm 5$  млн лет, что соответствует РТВ.

Известны также другие кратеры, образовавшиеся на пермо-триасовой границе (Catalogue..., 2009). В Бразилии обнаружен кратер Арагуайна (Araguainha) ( $16,77^\circ$  ю. ш.,  $52,98^\circ$  з. д., диаметр 40 км) возрастом около 250 млн лет (Lana, Marangoni, (2009) и  $244,4 \pm 3,25$  млн лет по (Catalogue..., 2009). 40-километровая структура Арагуайна является крупнейшим кратером в Южной Америке. Кратер вскрывает горизонтально залегающие осадки бассейна Параны в центральной Бразилии. Падение астероида произошло около 250 млн лет назад. Он



**Рис. 9.** Современное положение кратеров, возникших в интервале РТВ, и Сибирской трапповой провинции (СТП). Кратеры: 1 — Беду, 2 — Арагуайна, 3 — Арганаты, 4 — Уилкс, 5 — Фольклендский, 6 — Большой Куонамки, 7 — Гулинский, 8 — Ессей, 9 — Альпийский, 10 — SAR 28. Диаметры кратеров (км): I — > 100, II — 100–10, III — < 10. Черные кружки — доказанные ударные кратеры, полые кружки — вероятные или возможные кратеры

имел диаметр 2–3 км и пробил 2-километровую толщу осадков, обнажив кристаллические породы фундамента на площади шириной в 4 км. Хорошо топографически выражены центральное поднятие шириной 6–7 км и кольцевой трог. Ударный расплав имеет гранитный состав. В юре кратер был заполнен осадками и базальтовыми лавами.

К достоверно установленным относят кратер Арганаты (Arganaty) в Казахстане, который был обнаружен по материалам космической фотосъемки (Зейлик, 1987). Кратер расположен между озерами Балхаш и Сасыкколь. Внутреннее кольцо с поперечником 60 км отражает цокольный вал кратера. По внешним дугообразным разломам диаметр структуры достигает 300–315 км. Кольцевой вал выбросов (rim) превышает в высоту 700 м, его ширина 7,5–11,5 км. Кратер и его кольцевые структуры представлены песчаными отложениями, которые в центральной части подстилаются гранитами. Космогенная природа кратера подтверждена петрографическими исследованиями (шоковый кварц) и кольцевыми магнитными и гравитационными аномалиями. В центре структуры под чехлом рыхлых отложений располагается овальный массив лейкократовых гранитов. Автор полагает, что поступление гранитной магмы из глубинного очага было инициировано космоген-

ным взрывом. По совокупности геолого-геофизических данных возраст кратера отнесен к рубежу перми и триаса.

К вероятным относят также Фольклендский (Falkland) кратер у Аргентины (51° ю. ш., 60° з. д., диаметр 300 км, возраст 250 млн лет). К менее достоверным относят следующие кратеры на Восточно-Сибирской платформе: Большой Куонамки (Great Kuonamki) (70° с. ш., 111° в. д., диаметр не указан, возраст 251 млн лет); Гулинский (Gulinskiy) массив (70,91° с. ш., 101,2° в. д., диаметр > 50 км, возраст 251 млн лет); Ессей (Essey) (68,81° с. ш., 102,18° в. д., диаметр 4,5 км, возраст 251 млн лет); а также в Европе Альпийский (Alpian) (43° с. ш., 8° в. д., возраст ~250 млн лет) и в Канаде SAR 28 (56,57° с. ш., 110,57° з. д., возраст ~250 млн лет, диаметр 7,5 км) (Catalogue..., 2009).

В Антарктиде в Центральных Трансантарктических горах на Графитовом гребне, около ледника Бердмор (Beardmore) в слое пермо-триасовой пограничной аргиллитовой брекчии найдены многочисленные фрагменты хондритовых метеоритов с характерными геохимическими признаками, ударным кварцем и внеземными фуллеренами с захваченным  $^3\text{He}$  (Basu et al., 2003)<sup>4</sup>. Найдены металлические зерна, какие встречались также в пограничных слоях в Южном Китае и Японии.

Возраст определен по палеоботаническим и изотопным данным. Находка подтверждает импакт-событие глобального масштаба.

Таким событием могло быть крупнейшее в истории Земли импакт-событие в Антарктиде, на Земле Уилкса (*Von Frese et al., 2006*). Здесь была обнаружена крупная отрицательная магнитная аномалия, совпадающая с топографической кольцевой депрессией шириной в 243 км и минимальной глубиной 848 м, с центром в координатах 70° ю. ш., 120° в. д. Гравитационное спутниковое картирование в 2006 г. выявило положительную гравитационную аномалию, которая показывает выступ ультраосновных пород мантии, что характерно для крупных ударных кратеров. Подповерхностное радарное картирование NASA выявило 500-километровый кратер, располагающийся под Восточно-Антарктическим ледниковым щитом. Предполагается, что это следствие удара 55-километрового астероида, превышающего в 4–5 раз астероид Чиксулуб, который привел к массовой гибели организмов 65 млн лет назад. Удар вызвал подъем 200-километрового купола мантийного материала. По гравитационным данным следует, что это импакт-событие произошло около 250 млн лет назад. Вероятно, именно оно, наряду с крупным импакт-событием Беду и другими, было важнейшей причиной внезапной массовой гибели организмов на рубеже перми и триаса. Геологические образцы из-под ледникового щита пока не получены, и для подтверждения импакт-события требуются непосредственные доказательства. По поводу возникновения этой структуры имеются и другие гипотезы: образование мантийного плюма или проявление другой крупномасштабной вулканической активности.

Несомненно, большая часть астероидов падала в океан, занимавший около 70 % земной поверхности. Однако следы этих импакт-событий не сохранились, т. к. океаническая кора старше 200 млн лет исчезла — погрузилась в зонах субдукции.

Последствия ударов крупных астероидов, тем более нескольких, произошедших в пределах узкого интервала времени, должны были оказать губительное воздействие на морские и наземные организмы (*Alvarez et al., 1980*). Происходили понижение освещенности, изменение температуры, кислотные дожди и пожары. При ударе должна была выделяться энергия, соответствующая взрыву

заряда в 100 миллионов мегатонн, в 1000 раз больше, чем взрыв ядерного арсенала всего мира. Глобальное распространение облаков пыли, состоящей из частиц пород земной коры, выброшенных из кратера, и материала космического тела, снижало солнечную инсоляцию, сокращало фотосинтез и нарушало всю пищевую цепь. Возникла «космическая зима», которая вызывала гибель многих наземных и морских организмов. Удар астероида по карбонатным породам с большим содержанием  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$  (как это было при образовании кратера Чиксулуб на Юкатане) увеличил содержание  $\text{CO}_2$  и сернокислых аэрозолей в атмосфере. Это должно было привести к выпадению кислотных осадков и повышению температуры на несколько градусов, частичному разрушению озонового слоя. Гипотеза о глобальном распространении пожаров на КТ-границе подтверждается необычно высоким содержанием сажи в пограничных прослоях глины в Дании, Испании, Новой Зеландии.

По представлениям Ю. Исозаки (*Isozaki, 2009*), изменения систем Земли начались около 265 млн лет назад, когда после 50 млн лет стабильности геомагнитного поля имело место Иллаварское событие изменения полярности. После него начался длительный период частых изменений геомагнитного поля. Это событие, обусловленное, изменениями состояния ядра и мантии Земли, через 5 млн лет проявилось на поверхности Земли серией событий, перечисленных выше (рис. 10).

Сопоставление временных серий импакт-событий на Земле и Луне с данными о вулканической активности мантийных плюмов показало их корреляцию на 90-процентном доверительном уровне. Так, мел-палеогеновый Деканский плюм показывает сильно возросшую активность непосредственно после импакт-события Чиксулуб. Исследование показывает, что крупные импакт-события могут усилить вулканизм существующих в это время мантийных плюмов (*Abbott, Isley, 2002*).

## Заключение

Вероятно, единые внешние космические причины вызвали как изменения в сферах Земли, так и астероидные атаки. Влияние космоса на земные процессы предполагалось еще в первой поло-

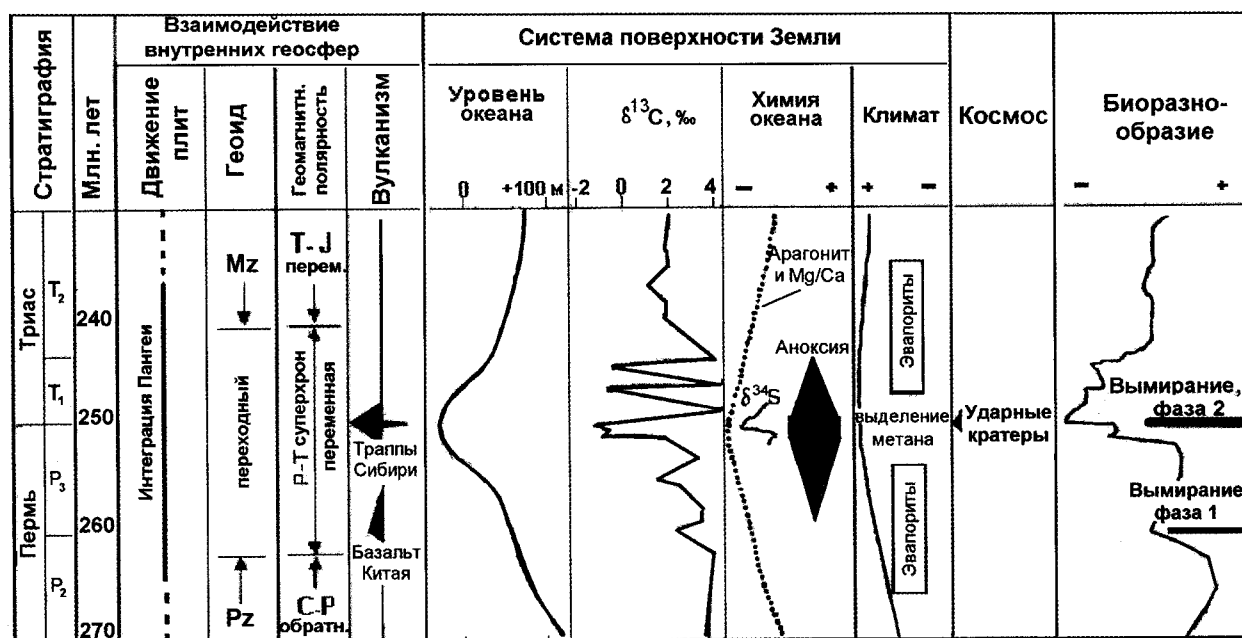


Рис. 10. Связь между абиотическими факторами и массовой гибелью организмов на рубеже перми и триаса (по Yin et al., 2007, уровень океана по Hallam, 1984, с изменениями). Климат: Т — теплее, Х — холоднее. Геомагнитные суперхроны: C-P — карбон-пермский, P-T — пермо-триасовый, T-J — триасово-юрский

вине XX века (В. И. Вернадский, А. Л. Чижевский, М. Миланкович и др.) и исследуется с середины XX века. Рассматривалось влияние колебаний солнечной активности, взаимодействия Земли и Луны, орбитальное вращение Земли, столкновение Земли с другими космическими телами — астероидами и кометами. В последние годы исследования в этом направлении активно развиваются. В качестве причин геологической цикличности обычно называют изменение гравитационного потенциала Галактики на разном удалении от ее центра, вариации скорости движения Солнца по орбите, пересечение Солнцем спиральных ветвей Галактики, его колебания перпендикулярно галактической плоскости и др.

Период орбитального движения Солнца в Галактике (200–300 млн лет) сопоставляется с продолжительностью геологических эр. Время пересечения ветви Галактики — 20–30 млн лет, 4–5 млн лет — время, в течение которого Солнечная система испытывает влияние галактических ударных волн (Христофорова, 2000). С такими интервалами периодичности связываются границы подразделений разного уровня стратиграфической шкалы фанерозоя. Геологические, и прежде всего палеонтологические, изменения, происходящие через интервалы 0,1–10 млн лет, объяснимы столкновениями Земли с крупными одиночными астерои-

дами километровых размеров либо с «астероидными атаками» — падением на Землю серии астероидов (Rampino, Stothers, 1998 и др.). А. А. Баренбаум (2010) полагает, что смертность организмов и активность тектонических процессов резко возрастают в моменты пребывания Солнца в областях газоконденсации и звездообразования ветвей Галактики.

Оценки возраста ударных кратеров показывают корреляцию с событиями массовой гибели организмов. Массовые вымирания имеют периодичность 26–30 млн лет, и последовательность хорошо датированных ударных кратеров имеет периодичности  $30 \pm 0,5$  и  $35 \pm 2$  млн лет (Rampino, Stothers, 1998). Для объяснения этой квазипериодичности предлагаются космические явления сходной частоты, упомянутые выше. Что касается событий массовой гибели организмов, то, учитывая их внезапность и кратковременность, они могут быть объяснимы только быстрыми катастрофическими изменениями условий среды, какие вызываются ударами крупных астероидов. Вероятно, на фоне постепенного, происходящего в течение сотен тысяч – миллионов лет ухудшения экологических условий и соответствующего угнетения биоты астероидные атаки внезапно резко усиливали стресс и вызвали кратковременную массовую гибель организмов.



## Литература

- Баренбаум А.А. Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS, 2010. 544 с.
- Зейлик Б. С. (1987) Космогенный кратер Арганаты и сопряженные с ним кольцевые структуры (Южный Казахстан) // Докл. АН СССР. Т. 297. № 4. С. 925–928.
- Масайтис В. Л. (1983) Пермский и триасовый вулканизм Сибири // Записки Всероссийского Минералог. об-ва. Т. 4. С. 412–425.
- Христофорова Н. Н. (2000) О влиянии спиральной структуры Галактики на эволюцию планеты // Гео-ресурсы. № 1. С. 15–27.
- Abbott D. H., Isley A. E. (2002) Extraterrestrial influences on mantle plume activity // Earth and Planet. Sci. Lett. V. 205. P. 53–62.
- Alvarez L. W., Alvarez W., Asaro F., Michel H. V. (1980) Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction: experimental results and theoretical interpretation // Science. V. 208. P. 1095–1108.
- Basu A. R., Petaev M. I., Poreda R. J. et al. (2003) Chondritic Meteorite Fragments Associated with the Permian-Triassic Boundary in Antarctica // Science. V. 302. № 5649. P. 1388–1392.
- Becker L., Poreda R. J., Basu A. R. et al. (2004) Bedout: A Possible End-Permian Impact Crater Offshore of Northwestern Australia // Science. V. 304. № 5676. P. 1469–1476.
- Becker L., Poreda R. J., Hunt A. G. et al. (2001) Impact Event at the Permian-Triassic Boundary: Evidence from Extraterrestrial Noble Gases in Fullerenes // Science. V. 291. P. 1530–1533.
- Catalogue of the Earth's Impact structures. (2009) Siberian Center for Global Catastrophes, Russian Academy of Sciences, Siberian division. Retrieved 2009–08–12. [Электронный ресурс] <http://omzg.sccc.ru/impact/index1.html>
- Erwin D. H. (1993) The Great Paleozoic Crisis, Life and Death in the Permian. New York: Columbia University Press. 327 p.
- Frese R. R. von, Potts L., Wells S. et al. (2006) Permian-Triassic mascon in Antarctica // Eos Trans. AGU Jt. Assem. Suppl. V. 87. № 36. Abstract T41A-08.
- Grasby S. E., Sanei H., Beauchamp B. (2011) Catastrophic dispersion of coal fly ash into oceans during the latest Permian extinction // Nature Geoscience. V. 4. P. 104–107.
- Grice K., Cao C., Love G. D. et al. (2005) Photic zone euxinia during the Permian-Triassic superanoxic event // Science. V. 307. P. 706–709.
- Hallam A. (1984). Pre-Quaternary sea-level changes // Ann. Rev. Earth Planet Sci. V. 12. P. 205–243.
- Haq B. U., Schutter S. R. (2008) A chronology of Paleozoic sea-level changes // Science. V. 322. P. 64–68.
- Huey R. B., Ward P. D. (2005) Hypoxia, Global Warming, and Terrestrial Late Permian Extinctions // Science. V. 308. N. 5720. P. 398–401.
- Hallam A., Wignall P. B. (1997) Mass Extinctions and Their Aftermath. Oxford Univ. Press. 320 p.
- Isozaki Y. (2009) Integrated «plume winter» scenario for the double-phased extinction during the Paleozoic-Mesozoic transition: The G-LB and P-TB events from a Panthalassan perspective // Jour. Asian Earth Sc. V. 36. P. 459–480.
- Isozaki Y., Kawahata H., Ota A. (2007) A unique carbon isotope record across the Guadalupian-Lopingian (Middle-Upper Permian) boundary in mid-oceanic paleo-atoll carbonates: the high-productivity «Kamura» event and its collapse in mid-superocean // Global and Planetary Change. V. 55. P. 21–38.
- Isozaki Y., Yao J., Matsuda T. et al. (2004) Stratigraphy of the Middle-Upper Permian and Lowermost Triassic at Chaotian, Sichuan, China. Record of Late Permian double mass extinction event // Proc. Japan Acad. V. 80. Ser. B. P. 10–16.
- Ivanov A. V. (2011) There is plenty of amphibole in the Siberian Traps // <http://www.mantleplumes.org/SiberiaAmphibole.html>
- Jin Y. G., Wang Y., Wang W. et al. (2000) Pattern of Marine Mass Extinction Near the Permian–Triassic Boundary in South China // Science. V. 289. P. 432–436.
- Kaiho K., Kajiwaraya Y., Nakano T. et al. (2001) End-Permian catastrophe by a bolide impact: Evidence of a gigantic release of sulfur from the mantle pages // Geology. V. 29. P. 815–818.
- Kamo S. L., Czamanske G. K., Amelin Yu. et al. (2003) Rapid eruption of Siberian flood-volcanic rocks and evidence for coincidence with the Permian-Triassic boundary and mass extinction at 251Ma // Earth and Planet. Sci. Letters. V. 214. P. 75–91.
- Kiehl J. (2005) Permian Surface Temperature // Astrobiology Magazine. <http://www.astrobio.net/pressrelease/1692/the-dog-days-of-the-permian>
- Kiehl J. T., Shields Ch. A. (2005) Climate simulation of the latest Permian: Implications for mass extinction // Geology. V. 33. № 9. P. 757–760.
- Knoll A. H., Bambach R. K., Canfield D. E., Grotzinger J. P. (1996) Comparative Earth history and Late Permian mass extinction // Science. V. 273. P. 452–457.
- Krassilov V., Karasev E. (2009) Paleofloristic evidence of climate change near and beyond the Permian-Triassic boundary // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. V. 284. P. 326–336.
- Kump L. R., Pavlov A., Arthur M. A. et al. (2005) Massive release of hydrogen sulfide to the surface ocean and atmosphere during intervals of oceanic anoxia // Geology. V. 33. № 5. P. 397–400.
- Labandeira C. C., Sepkoski J. J. (1993) Insect diversity in the fossil record // Science. V. 261. P. 310–315.

- Lana C., Marangoni Y. (2009) The Araguainha impact: a South American Permo-Triassic catastrophic event // *Geology Today*. V. 25. № 1. P. 21–28.
- Maxwell W. D. (1992) Permian and Early Triassic extinction of non-marine tetrapods // *Palaeontology*. V. 35. P. 571–583.
- McKinney M. L. (1987) Taxonomic selectivity and continuous variation in mass and background extinctions of marine taxa // *Nature*. V. 325. № 6100. P. 143–145.
- Michaelsen P. (2002) Mass extinction of peat-forming plants and the effect on fluvial styles across the Permian-Triassic boundary, northern Bowen Basin, Australia // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 179. P. 173–188.
- Rampino M. R., Stothers R. B. (1998) Mass extinctions, comet impacts, and the Galaxy // *Highlights Astron.* V. 11A. P. 246–251.
- Reichow M. K., Pringle M. S., Al'Mukhamedov A. I. et al. (2009) The timing and extent of the eruption of the Siberian Traps large igneous province: Implications for the end-Permian environmental crisis // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 277. P. 9–20.
- Renne P. R., Black M. T., Zichao Zh. et al. (1995) Synchrony and Causal Relations Between Permian-Triassic Boundary Crises and Siberian Flood volcanism // *Science*. V. 269. № 5229. P. 1413–1416.
- Retallack G. J., Smith R. M. H., Ward P. D. (2003) Vertebrate extinction across Permian–Triassic boundary in Karoo Basin, South Africa // *GSA Bull.* V. 115. №. 9. P. 1133–1152;
- Riccardi A. L., Arthur M. A., Kump L. R. (2006) Sulfur isotopic evidence for chemocline
- Riccardi A., Kump L. R., Arthur M. A., D'Hondt S. (2007) Carbon isotopic evidence for chemocline upward excursions during the end-Permian event // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 248. № 1–2. P. 73–81.
- Ries J. B. (2010). Review: geological and experimental evidence for secular variation in seawater Mg/Ca (calcite-aragonite seas) and its effects on marine biological calcification // *Biogeosciences*. V. 7. P. 2795–2849.
- Sandler A., Eshet Y., Schilman B. (2006) Evidence for a fungal event, methane-hydrate release and soil erosion at the Permian-Triassic boundary in southern Israel // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 242. № 1–2. P. 68–89.
- Saunders A., Reichow M. (2009) The Siberian Traps and the End-Permian mass extinction: a critical review // *Chinese Sci. Bull.* V. 54. № 1. P. 20–37.
- Scotese C. R., Bambach R. K., Barton C. et al. (1979) Paleozoic Base Maps // *J. Geology*. V. 87. P. 217–277.
- Sephton M. A., Visscher H., Looy C. V. et al. (2009) Chemical constitution of a Permian-Triassic disaster species // *Geology*. V. 37. № 10. P. 875–878.
- Stanley S. M., Yang X. (1994) A double mass extinction at the end of the Paleozoic Era // *Science*. V. 266. P. 1340–1344.
- Steiner M. B., Eshet Y., Rampino M. R., Schwindt D. M. (2003) Fungal abundance spike and the Permian-Triassic boundary in the Karoo Supergroup (South Africa) // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 194. P. 405–414.
- Svenson H., Planke S., Polozov A. G. (2009) Siberian gas venting and the end-Permian environmental crisis // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 277. P. 490–500.
- Théry J. M., Vachard D., Dransart E. (2007) Late Permian limestones and the Permian-Triassic boundary: new biostratigraphic, palaeobiogeographical and geochemical data in Caucasus and eastern Europe // *Geol. Soc., London. Spec. Publ.* V. 275. P. 255–274.
- Toran L. (2010) Oxygen content of Earth's Atmosphere during the Course of Last Billion Years: upward excursions during the end-Permian mass extinction // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. V. 70. P. 5740–5752. [Электронный ресурс] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sauerstoffgehalt-1000mj2.png>
- Veevers J. J., Tewari R. C. (1995) Permian-Carboniferous and Permian-Triassic magmatism in the rift zone bordering the Tethyan margin of southern Pangea // *Geology*. V. 23 № 5. P. 467–470.
- Visscher H., Looy C. V., Collinson M. E. et al. (2004) Environmental mutagenesis during the end-Permian ecological crisis // *PNAS*. V. 101. № 35. P. 12952–12956.
- Vrzhosek A. A. (1997) Late Permian bimodal volcanism in South Primorye // *Late Palaeozoic and Early Mesozoic Circum-Pacific Events and their Global Correlation* (ed. J. M. Dickins et al.). Cambridge: Cambridge University Press. P. 106–108.
- Wignall P. B. (2007) The End-Permian mass extinction — how bad did it get? // *Geobiology*. V. 5. P. 303–309.
- Wignall P. B., Twitchett R. J. (2002) Extent, duration and nature of the Permian–Triassic superanoxic event // *Catastrophic Events and Mass Extinctions: Impacts and Beyond* (ed. C. Koeberl, K. G. MacLeod). GSA Special Paper. V. 356. P. 395–413.
- Xie S., Pancost R. D., Huang X. et al. (2007) Molecular and isotopic evidence for episodic environmental change across the Permo/Triassic boundary at Meishan in South China // *Global and Planetary Change*. V. 55. № 1–3. P. 56–65.
- Xu D.-Y., Zheng Y. (1993) Carbon isotope and iridium event markers near the Permian/Triassic boundary in the Meishan section, Zhejiang Province, China // *Palaeoecology*. V. 104. P. 171–176.
- Yin H., Feng Q., Lai X. et al. (2007) The protracted Permian-Triassic crisis and multi-episode extinction around the Permian–Triassic boundary // *Global and Planetary Change*. V. 55. № 1–3. P. 1–20.
- Yin H. F., Huang S. J., Zhang K. X. et al. (1992) The effects of volcanism on the Permo–Triassic mass extinction in South China // *Permo–Triassic Events in the Eastern Tethys* (ed. W. C. Sweet et al.). Cambridge: Cambridge University Press. P. 169–174.

---

## ВЕНДСКАЯ МИКРОБИОТА УРИНСКОЙ СВИТЫ ПАТОМСКОГО КОМПЛЕКСА СРЕДНЕЙ СИБИРИ: БИОСТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ И ЭВОЛЮЦИОННОЕ ЗНАЧЕНИЕ

---

М. А. Семихатов, В. Н. Сергеев, Н. Г. Воробьева, Н. М. Чумаков

Геологический институт РАН.  
semikhatov@ginras.ru

Патомский комплекс, развитый в пределах Патомского и Северо-Байкальского нагорий Средней Сибири, представляет собой наиболее полный и мощный разрез неопротерозоя на южной окраине Сибирской платформы и в ее обрамлении. Однако у исследователей региона нет единого мнения о стратиграфическом возрасте отдельных частей этого комплекса, хотя в уринской свите, залегающей в верхней части средней (дальнетайгинской) его серии, заключена ассоциация органостенных микрофоссилий, характерных для отложений нижнего венда. В общей сложности в стратотипе уринской свиты, расположенном в приустьевой части р. Ура (правый приток р. Лена), присутствует 36 видов микрофоссилий (в том числе шесть видов, описанных неформально), которые относятся к 23 родам акантоморфных и сфероморфных акритарх, нитчатых и коккоидных микроорганизмов, а также форм необычной морфологии (Воробьева и др., 2008; Sergeev et al., 2011). Доказательство нижневендского возраста Патомского комплекса, который долгое время считался верхне- или даже среднерифейским либо относился к Общему подразделению верхнего докембрия России — к байкалию (850–650 млн лет назад; Хоменковский, 2002), радикально меняет сложившуюся интерпретацию геологической истории юга Сибирской платформы и смежной части Байкало-Патомского региона.

### Введение

Результаты исследований последних лет показали, что в верхней части протерозойских отложений биостратиграфия вышла на первый план при обосновании общего расчленения и телекорреляции осадочных последовательностей. Проведенные исследования опирались прежде всего на данные о пространственно-хронологическом распределении эукариотных микроорганизмов, дополненных сведениями о распространении в пространстве прокариотных разновидностей микрофоссилий, а также об ихнофоссилиях, флористических остатках, первых мелкораковинных организмах и о биомаркерах. Синтез перечисленных данных, полученных для отрезка времени от середины раннего протерозоя (от ~2 млрд лет назад) до основания томмотского яруса нижнего кембрия, позволило установить семь последовательных таксономиче-

ски обособленных ассоциаций микрофоссилий и редких сопутствующих макроскопических окаменелостей. Каждая из ассоциаций обладает субглобальным распространением и отражает сукцессию основных этапов развития органического мира протерозоя (Sergeev, 2009; Сергеев и др., 2010). Стратиграфическими эквивалентами этих ассоциаций являются биогоризонты, длительность которых быстро (на два порядка), но неравномерно убывает вверх по разрезу. Так, длительность первого (Лабрадорского) биогоризонта близка к 150 млн лет, длительность рифейских биогоризонтов соответствует тем или иным частям эратем рифея, а вендские отвечают длительности эпох данной системы.

Помимо выделения биогоризонтов, микрофоссилии обеспечивают расчленение отдельных частей верхнепротерозойских последовательностей на более дробные биостратиграфические подразделения — на зоны, которые по принципам построения близки фанерозойским биозональным единицам. Наиболее показательной в этом отношении является последовательность отложений нижневендского Амадеусского биогоризонта Центральной

---

Работа выполнена при поддержке программы приоритетных исследований Президиума РАН № 24 и при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-05-00234, 10-05-00294, 11-05-00232 и 11-05-92692-ИНД).

Австралии. В нижней части этого биогоризонта в типовом для него разрезе (в бассейне Амадеус) К. Грей (Grey, 2005) выше тиллитов Марино выделила изменчивый по мощности (от 25 до 420 м) и по стратиграфическому объему стратон, охарактеризованный простыми, мелкими акритархами *Leiosphaeridia jacutica* и *L. crassa*, имеющими очень широкий диапазон вертикального распространения. В более высоких горизонтах разреза, после маркирующих слоев, несущих следы удара метеорита Акроман<sup>1</sup>, в формации Пертататака и в ее аналогах в Центральной и Южной Австралии (Grey, 2005; Willman et al., 2006; Willman, Moczyłowska, 2008; Grey, Calver, 2007) развита богатая ассоциация сложно построенных крупных (от первых десятков до первых сотен микрометров) акантоморфных акритарх пертататакского типа или эдиакарский комплекс акантоморфной палинофлоры (ЭКАП). Этот комплекс представлен 50 видами, относящимися к 28 родам, которые ранее ошибочно считались нижнекембрийскими таксонами, а ныне относятся к нижнему венду и используются для обоснования последовательности микропалеонтологических зон (Grey, 2005; Grey, Calver, 2007). Анализ распространения этих акритарх на обширной территории Центральной и Южной Австралии (на востоке бассейна Офисер, в бассейнах Амадеус и Джорджина, в рифтовом комплексе Аделаида и на шельфе Стюарт) позволил К. Грей (Grey, 2005; Grey, Calver, 2007) обособить четыре последовательные пространственно выдержанные палеонтологические комплексные зоны, общий возрастной диапазон распространения которых достаточно провизорно был оценен как 580–565 млн лет (Walter et al., 2000; Grey, Calver, 2007). Характерными формами этих четырех зон ЭКАП являются следующие роды и виды акритарх пертататакского типа: I) *Appendisphaera barbata* — *Alicesphaeridium medusoideum* — *Gyalosphaeridium pulchrum*; II) *Tanarium conoideum* — *Schizofuza risoria* — *Variomargosphaeridium lithoschum*; III) *Tanarium irregulare* — *Ceratosphaeridium glaberosum* — *Multifronsphaeridium pelorium*; IV) *Ceratosphaeridium mirabile* — *Distosphaera australica* — *Apodastoides verobturatus*. Эти зоны

прослеживаются не только в Австралии. Аналоги нижней зоны недавно были установлены в керне буровой скважины в Притиманской депрессии на северо-востоке Русской плиты в верхней части вычегодской свиты на глубине 2779–2312 м (Бейс и др., 2006; Vorob'eva et al., 2007, 2009a, b). Присутствующая здесь биота акантоморфных акритарх пертататакского типа, получившая название кельтминской, содержит комплекс таксонов акантоморфид относительно сложного строения, которые обладают симметричными, а иногда и беспорядочно расположенными выступами. В составе этих ископаемых в кельтминской микробиоте преобладают представители рода *Alicesphaeridium* (*A. medusoideum*, *A. cornigerum*, *A. tubulatum* и *A. lappaceum*), которые представляют 37 % всех акантоморфид микробиоты и около 15 % всех хорошо сохранившихся ее представителей. Другими важными членами микробиоты являются представители рода *Tanarium* (*T. conoideum*, *T. tuberosum*, *T. pilosiusculum* и *T. sp.*), составляющие около 7 % всех ее членов. Редкими компонентами микробиоты являются *Cavaspina* и *Appendisphaera*, а также эндемичные *Keltmia cornifera*, *K. irregularia*, *Bullatosphaera velata*, *Timanisphaera apophysa*, *Eotylotopalla strobilata*, *Galeasphaeridium bicorporis*, *G. oviscoris* и *Weissiella grandistella* (Vorob'eva et al., 2009a). Важно подчеркнуть, что кельтминская микробиота содержит таксоны акантоморфных акритарх, общих с установленными К. Грей (Grey, 2005) в первой зоне типовой (Австралийской) последовательности пертататакских форм. Кроме акантоморфных акритарх, в кельтминской микробиоте содержатся сфероморфные акритархи, нитчатые, спирально-цилиндрические и коккоидные цианобактерии. Изотопный возраст кельтминской микробиоты в настоящее время определен только в довольно широких пределах. Эта биота моложе  $644 \pm 11$  млн лет (Rb–Sr изохронного возраста неизмененного глауконита из нижней части укской свиты верхнего рифея; Зайцева и др., 2008) и древнее  $558 \pm 1$  млн лет (U–Pb определенного на SHRIMP возраста вулканогенных цирконов из несогласно залегающих вышележащих отложений редкинского региона; Martin et al., 2000). Дополнительные данные о возрасте кельтминской микробиоты представляет анализ таксономического состава трех последовательных ассоциаций микрофоссилий, присутствующих в вычегодской

<sup>1</sup> Время внедрения этого метеорита ряд авторов оценивают как ~ 578 млн лет назад (Grey, 2005; Grey, Calver, 2007), но другие исследователи приводят доводы, что эта датировка «омоложена» (Zhou et al., 2007).

свите. В верхней ее части (глубина 2279–2312 м), как уже говорилось, присутствует кельтминская микробиота, содержащая ряд характерных таксонов, общих с описанными в первой зоне ЭКАП (Grey, 2005). Стратиграфически ниже в вычегодской свите (глубина 2899–2780 м) развита обедненная биота, которую представляют виды родов *Muxococcoides*, *Leiosphaeridia*, *Chuaria*, *Simia*, *Caudosphaera*, *Siphonophycus*, *Obruchevella* и *Elatera*. Базальная часть вычегодской свиты (глубина 2910–2900 м) заключает характерные верхнерифейские акритархи *Trachyhystrichosphaera aimica* и *Prolatoforma aculeata*. Такое распределение микробиот свидетельствует, что базальные 10 м вычегодской свиты относятся к верхнему рифею, средняя часть свиты (глубина 2855–2780 м), вероятно, может быть сопоставлена с ледниковыми отложениями, залегающими в основании венда, а на глубине 2279–2212 м (в терминальной части вычегодской свиты) представлены отложения нижнего венда, охарактеризованного акантоморфными акритархами пертататакского типа.

В отложениях верхнего венда (редкинского и котлинского региоярусов) акритархи пертататакского типа исчезли из разреза, а в основании редкинских отложений появились первые представители рода *Saarina*, отнесенного к древнейшим погоноформам (Соколов, 1967, 1997; Гниловская, 1996). Эту форму сопровождали первые остатки вендотениевых многоклеточных водорослей *Eoholynia*, *Archyfasta*, *Beltanelloides sorichevae*, *Serebrina cristata*, новые формы цианобактерий *Orygmato-sphaeridium rubiginosum*, *Polytrichoides*, *Trachysphaeridium*, *Synsphaeridium* и акритархи *Satka granulosa*, *Octoedryxium inornatum*, *Spumosina rubiginosa*, *Leiosphaeridia laminarita*, *Obruchevella valdaica*, *O. cylindrica*, *Circumella mogilensis* и другие формы (в общей сложности 30 новых видов). В основании редкинского региояруса появляются свитые в узкие спирали нити родов *Tortunema*, *Volyniella* и *Cochleatina*, которые в верхней части подразделения сопровождаются новыми морфотипами *Oscillatorites wernadskii*, *Striatella coriacea*, *Tortunema sibirica*, акантоморфными акритархами *Micrhystridium tornatum* и морфологически сложными микрофоссилиями *Teophipolia*, *Ceratophyton* и другими родами, а в средней части региояруса появляются колониальные цианобактерии *Ostiana*, ассоциирующие с акритархами *Leiosphaeridia ternata* и *L. tenuissima*.

Таким образом, отложения с кельтминской микробиотой в Притиманском разрезе, имеющие мощность 467 м, ограничены резкими биостратиграфическими рубежами как снизу, так и сверху. Используя некоторые гляциогоризонты для корреляции разрезов, К. Грей и К. Калвер пришли к выводу, что в Австралии пертататакские акритархи существовали всего лишь от 575 до 565 млн лет назад (Grey, Calver, 2007). Однако, если принять более широко принятую схему межрегиональной корреляции рассматриваемых отложений, то придется признать, что современные изотопно-геохронологические данные позволяют обособить лишь широкий возрастной интервал от 635 до 560–550 млн лет, в котором в Австралии развивались рассматриваемые акритархи (Sergeev, 2009; Голубкова и др., 2010), и, как подчеркнули Жоу и его соавторы (Zhou et al., 2007), изменить взгляды на возраст метеорита Акротан.

## 1. Стратиграфическое положение уринской свиты

Патомский комплекс, который составляет большую часть Патомского и часть Северо-Байкальского нагорий, представляет собой наиболее полный и мощный разрез неопротерозоя на южной пассивной окраине Сибирской платформы. Этот комплекс несогласно залегает как на отложениях двух нижележащих свит тепторгинской серии (песчано-сланцевой пурпольской и более молодой медвежевской, сложенной конгломератами и диамиктитами с прослоями основных вулканитов, джеспелитов и редких оолитовых карбонатов), так и на прорывающих эти свиты гранитах, имеющих U–Pb возраст около 1800 млн лет (Иванов и др., 1995).

В составе Патомского комплекса выделяют три серии: нижнюю баллаганахскую, несогласно залегающую на ней дальнотайгинскую и верхнюю жуинскую. Баллаганахская серия имеет мощность до 1,5–2,0 км и представлена главным образом песчаниками с прослоями диамиктитов, редкими глинистыми сланцами, а у кровли — известняками, песчанистыми известняками и местами строматолитовыми доломитами. Дальнотайгинская серия в пределах Уринского поднятия объединяет четыре согласно залегающие свиты: большепатомскую (джемкуканскую в альтернативной стратиграфической схеме), баракунскую, уринскую и каланчев-

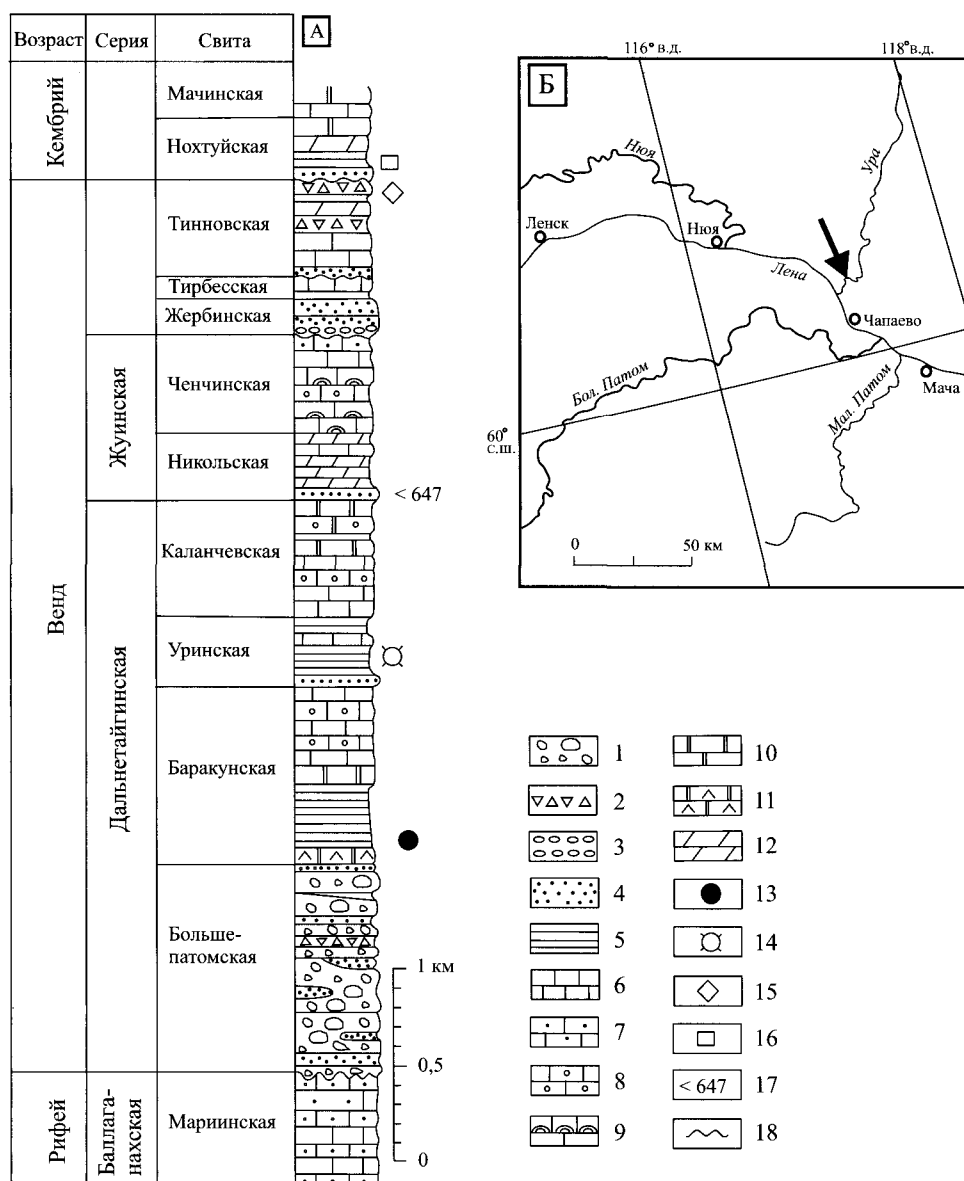


Рис. 1. Разрез Патомского комплекса. Условные обозначения: 1 — ледниковые отложения; 2 — карбонатные брекчии; 3 — конгломераты; 4 — песчаники; 5 — глинистые и алевролитовые сланцы; 6 — известняки; 7 — песчаные известняки; 8 — оолитовые известняки; 9 — строматолитовые известняки; 10 — доломиты; 11 — венчающий доломит (cap dolomite); 12 — мергели; 13 — остатки водорослей *Beltanelloides sorichevae*; 14 — уринский комплекс акритарх; 15 — фауна немакит-далдынского яруса (зоны *Anabarites trisulcatus* и *Purella antique*); 16 — фауна томмотского яруса (зона *Ajacyathus sunnaginicus*); 17 — U-Pb (SHRIMP) определения обломочных возраста цирконов (Чумаков и др., 2011); 18 — несогласия

скую (рис. 1). Большепатомская свита представлена мощной толщей (до 1000 м) марино-гляциальных и континентальных ледниковых отложений, содержащих прослои конгломератов, песчаников и карбонатных брекчий (Чумаков, Красильников, 1991).

Вышележащая баракунская свита (600–650 м) в основании сложена типичными ритмично-тонкослоистыми венчающими доломитами мощностью до 5 м, осложненными текстурами «типи». Эти породы вверх по разрезу свиты сменяются

толщей темноцветных глинистых и алевролитовых сланцев (300–350 м), а затем различными карбонатами (общей мощностью 450–500 м) — доломитами, тонкозернистыми и оолитовыми известняками, обломочными плоскогалечниковыми известняками с линзами и прослоями кремней. Вблизи основания баракунской свиты (в 150 м выше венчающих доломитов) обнаружены остатки эдиакарских фоссилий *Beltanelloides sorichevae* (Леонов, Рудько, 2012).

Карбонатные породы, слагающие верхнюю часть баракунской свиты, согласно перекрыты уринской свитой, которая содержит рассматриваемые в данной статье акантоморфные микрофоссилии и расчленяется на две подсвиты. Нижняя подсвита (250 м) сложена тонкозернистыми песчаниками, алевролитами и аргиллитами, содержащими прослой и линзы мелкозернистых доломитов. Верхняя подсвита (120 м) представлена серыми и зеленовато-серыми, тонкослоистыми, иногда слабо углистыми аргиллитами и алевролитами с редкими тонкими (1–1,5 м) прослоями тонкозернистых известняков и более редких доломитов.

На уринские осадки согласно налегает каланчевская свита (600–650 м), которая завершает разрез дальнотайгинской серии Уринского поднятия. Каланчевская свита в нижней части представлена серыми и темно-серыми известняками, в средней части — оолитовыми известняками, а в верхней — оолитовыми доломитами. Вышележащая жуинская серия (1000–1200 м), сложенная главным образом породами карбонатного состава, расчленяется на две согласно залегающие свиты — нижнюю никольскую (500–700 м) и верхнюю ченчинскую (500–750 м). Никольская свита представлена мелкозернистыми тонкослоистыми серыми мергелями, глинистыми доломитами и подчиненными им известняками. В основании свиты залегает пласт песчаников, заключающих фрагменты разновозрастных обломочных цирконов (Чумаков и др., 2011). Вверх по разрезу никольская свита постепенно сменяется ченчинской свитой, сложенной в нижней части главным образом строматолитовыми и оолитовыми известняками. Верхняя часть ченчинской свиты состоит из чередования оолитовых, строматолитовых и алевроитовых известняков. Количество последних и примесь в них терригенной компоненты вверх по разрезу свиты увеличивается. Довольно резко (иногда со следами перерыва и конгломератами) на ченчинской свите залегает жербинская свита кварцитовидных глауконитовых песчаников в верхней части которой обособляется 80-метровая пачка чередования известковистых аргиллитов, известняков и доломитов, содержащих глиптоморфозы галита (эту пачку иногда выделяют как тирбесскую свиту). Вышележащая тинновская свита (300–600 м) в основании состоит из песчаников и алевролитов, переходящих вверх по разрезу в карбонатные брекчии,

глинистые известняки и мергели. В верхней части свиты тинновские породы содержат мелкораквинную фауну (SSF) зон *Anabarites trisulcatus* и *Purella antiqua* немакит-далдынского яруса верхнего венда (Хоментовский и др., 1998; Хоментовский, Карлова, 2002). Тинновская свита со следами местного размыва перекрывается терригенно-карбонатной нохтуйской свитой, вблизи основания которой содержится фауна зоны *Ajacyathus sunnaginicus* — первой зоны томмотского яруса нижнего кембрия.

## 2. Возрастные ограничения Патомского комплекса и уринской свиты

В конце прошлого века в литературе развернулась широкая дискуссия о стратиграфическом возрасте отдельных подразделений Патомского комплекса. При обсуждении этой проблемы большинство исследователей опиралось на состав микрофитолигов (онколитов и катаграфий), содержащихся в различных сериях комплекса, а также на историко-геологические и отчасти строматолитовые данные. В результате сложилось мнение, что две нижние серии Патомского комплекса (баллаганаскую и дальнотайгинскую) следует относить к среднему рифею (Журавлева и др., 1961; Келлер и др., 1967; Семихатов, 1985; Chumakov, Semikhatov, 1981) либо к среднему и верхнему рифею (Иванов и др., 1995; Дольник, 2000) или верхнему рифею (Хоментовский и др., 1999; Хоментовский, Постников, 2001; Мельников и др., 2005), а верхнюю (жуинскую) серию считать верхнерифейской. Однако вскоре был установлен фациальный контроль за пространственно-хронологическим распределением таксонов микрофитолигов (Семихатов, 1974; Серебряков, 1975), а ряд морфологических признаков, использованных при обосновании их систематики, оказались вторичными (Радионова, 1972). Поэтому большинство авторов перестали рассматривать микрофитолиги в качестве биостратиграфического инструмента, хотя отдельные исследователи продолжают использовать таксономический состав комплексов онколитов и катаграфий при определении возраста верхнедокембрийских отложений Сибири (Хоментовский, Постников, 2001; Дольник, 2000; Станевич и др., 2007). Что же касается строматолитов Патомского комплекса

и его аналогов в Южной Сибири, то они при ближайшем рассмотрении оказались членами особой (южно-сибирской) строматолитовой провинции, отличающейся высоким содержанием эндемичных таксонов (Семихатов, 1985; Semikhatov, 1991), что, естественно, снизило их роль в определении возраста вмещающих пород.

Вместе с тем широкую популярность среди российских исследователей приобрела точка зрения, согласно которой границы главных стратиграфических подразделений верхнего докембрия следует определять событийными рубежами (этапами тектонических перестроек) и что два таких рубежа обособляют новое Общее стратиграфическое подразделение неопротерозоя России — байкалий (850–650 млн лет назад), который предшествует венду и в Байкало-Патомском нагорье представлен дальнотайгинскими и жуинскими отложениями (Хоментовский и др., 1999; Хоментовский, Постников, 2001; Хоментовский, 2002 и ссылки в этих работах).

Использовать изотопно-геохронологические данные для разрешения противоречий в датировании Патомского комплекса воспрепятствовал тот факт, что в разрезе комплекса нет залегающих *in situ* магматических геохронометров, а попытка применить осадочные геохронометры (валовые пробы глинистых пород, Виноградов и др., 1996) априори привела к недостоверным результатам (Горохов и др., 2003).

Первым, кто усомнился в рифейском возрасте двух верхних серий Патомского комплекса, был Ю. К. Советов, который отнес их к венду (Sovetov, 2002). К такому заключению он пришел на основе межрегиональных корреляций и палеогеографических построений. Затем были получены детальные хемотратиграфические данные, подтверждающие этот вывод (Покровский и др., 2006). Обнаружились исключительно большие вариации значений  $\delta^{13}\text{C}$  в верхней части дальнотайгинской серии и в жуинской серии от +8,1 до –12,5 ‰, характерные только для верхов позднего протерозоя (750–545 млн лет назад), и высокие минимальные отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в карбонатах дальнотайгинской и жуинской серий (0,70725–0,70799), что еще более сузило возможные возрастные пределы для двух верхних серий Патомского комплекса. Окончательно решила проблему находка в верхней части уринской свиты богатого комплекса микрофоссилий пертататакского типа (Воробьева и др., 2008; Sergeev et al., 2011) и обнаружение достаточно бога-

той разновозрастной выборки обломочных цирконов в базальной терригенной пачке никольской свиты, что позволило использовать U–Pb (SHRIMP) метод для определения возраста этих цирконов и установления нижнего возрастного предела никольских отложений (Чумаков и др., 2011).

Образцы никольской свиты, содержащие обломочные цирконы, были взяты на левом берегу р. Ура в 1 км выше ее устья, а определения их возраста выполнены в Центре изотопных исследований Всероссийского научно-исследовательского института в Санкт-Петербурге. Среди обломочных цирконов, выделенных из никольской свиты, на кривой относительной вероятности по отношениям  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  выделяются пики, равные 2900, 2700, 2500, 2000 и 1800 млн лет, что свидетельствует о размыве архейского и нижнепротерозойского фундамента Сибирской платформы.

Для целей настоящего исследования наибольший интерес представляет самая молодая выборка цирконов, выделенных из никольской свиты. Цирконы этой выборки разделяются на две группы как по  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  возрасту, так и по отношению  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ . Более древняя группа зерен обладает отношением  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  от 0,4 до 1,1 и в координатах  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  –  $^{207}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  группируется вокруг конкордии с возрастом  $704,3 \pm 4,5$  млн лет ( $1\sigma$ , MSWD = 0,90). Более молодая группа зерен отличается пониженным отношением  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  от 0,2 до 0,7 и в указанных координатах образует конкордию с возрастом  $646,9 \pm 3,4$  млн лет ( $1\sigma$ ,  $n = 48$ , MSWD = 0,0077). Таким образом, полученные значения U–Pb (SHRIMP) возраста обломочных цирконов определенно указывают на то, что базальные песчаники никольской свиты моложе  $646,9 \pm 3,4$  млн лет, то есть они моложе принимаемой сейчас изотопной датировки нижней границы венда, равной 650 млн лет (Семихатов, 2009; Дополнения..., 2000). Однако полученное значение вовсе не означает, что данная свита относится к нижнему венду, — оно определяет лишь нижний предел возраста никольской свиты. Минимальный возрастной предел жуинской серии определяется тем, что в вышележащих породах (в тинновской свите) содержится мелкораквинная фауна зон *Anabarites trisulcatus* и *Purella antiqua*, принадлежащих верхней части немакит-далдынского яруса венда. Таким образом, самые молодые обломочные цирконы из основания никольской свиты имеют статистически достовер-



ный  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  возраст, равный  $646,9 \pm 3,4$  млн лет. Поэтому жуинская свита должна быть отнесена к венду. С этим выводом согласуются  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  хемотратиграфические данные (Горохов и др., 1995; Покровский и др., 2006; Halverson et al., 2007; Летникова и др., 2006) и, главное, те факты, что в подстилающей жуинскую серию дальнотайгинской серии (в уринской свите) найден представительный нижневендский комплекс акритарх пертатакского типа (Чумаков и др., 2007; Воробьева и др., 2008; Голубкова и др., 2010; Сергеев и др., 2010), а в баракунской свите (предшествующей уринской) обнаружены остатки бесскелетных ископаемых венда *Beltanelloides sorichevae* (Леонов, Рудько, 2012). Среди обломочных цирконов, найденных в песчаниках жербинской свиты, наблюдаются различия, сходные с присутствующими в никольской свите, но данная выборка представлена единичными зернами. Вероятно, это связано с разбавлением цирконовой фракции при переотложении вмещающих осадков и повторном их захоронении. Таким образом, в результате изотопного датирования обломочных цирконов из никольской свиты получены новые данные, в результате которых коренным образом меняются сложившиеся взгляды на историю геологического развития обширной нефтеносной и золотоносной территории Средней Сибири.

Упомянутые выше хемотратиграфические данные позволяют уточнить возрастное положение жуинской серии. Во-первых, почти все карбонатные породы никольской и ченчинской свит характеризуются очень крупной (от  $-5\%$  до  $-13\%$  V-PDB) и протяженной отрицательной аномалией  $\delta^{13}\text{C}$  (Покровский и др., 2006), сопоставимой по своим масштабам со среднеэдиакарской Шурамской аномалией Омана и аномалией Доунсе Южного Китая, имеющих возраст в пределах 600–550 млн лет (Le Guerroue et al., 2006 a, b; Rieu et al., 2007; Zhou et al., 2007). Эта аномалия находит своего аналога и в отрицательной нижневендской (нижнеюдомской) аномалии Учуро-Майского региона Сибири (Семихатов и др., 2004). Во-вторых, жуинские известняки выделяются наиболее вероятными значениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , лежащими в пределах 0,70786–0,70942 (Горохов и др., 1995; Покровский и др., 2006), которые согласуются с величинами  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , характерными для карбонатов с возрастом 600–550 млн лет в других регионах (Летникова и др., 2006; Halverson et al., 2007).

Минимальный возрастной предел верхней части дальнотайгинской серии Патомского комплекса, залегающей выше венчающих доломитов баракунской свиты, устанавливается по находкам стратиграфически выше упомянутых доломитов эдиакарских ископаемых *Beltanelloides sorichevae* (Леонов, Рудько, 2012). Эти ископаемые в разрезах Беломорья распространены от средних горизонтов усть-пинейской свиты терминальной части редкинского регионального яруса до основания вышележащего котлинского региона яруса (Fedonkin et al., 2007). В своем вертикальном распространении *B. sorichevae* в Беломорских разрезах спускаются заметно ниже того уровня редкинских отложений, для которых получен U–Pb (SHRIMP) возраст вулканогенного циркона  $558 \pm 1$  млн лет, и поднимается несколько выше того уровня, который датирован  $555,3 \pm 3$  млн лет (Martin et al., 2000).

### 3. Локализация материала и методы его изучения

Первые находки крупных акантоморфных акритарх на юге Средней Сибири были сделаны в 1980-х годах в кернах буровых скважин на Непско-Ботубинской антеклизе в отложениях непского горизонта, а содержащиеся в нем микрофоссилии были обособлены как комплекс IIIб (Волкова и др., 1980; Пятилетов, 1980; Файзуллина и др., 1982). Большинство специалистов довольно долгое время полагали, что присутствующие в этом комплексе шиповатые оболочки относятся к различным видам рода *Baltisphaeridium*, характерным для люкатиского комплекса акритарх нижнего кембрия Восточно-Европейской платформы, и потому весь комплекс IIIб и вмещающие его породы должны быть отнесены к нижнему кембрию и сопоставлены с люкатискими отложениями (Волкова и др., 1980; Рудавская, 1985; Moczydlowska, Vidal, 1988; Рудавская, Васильева, 1989). В противовес изложенной точке зрения В. Г. Пятилетов (1980) и В. В. Хоментовский с соавторами (1987) допускали, что на Сибирской платформе представители рода *Baltisphaeridium* появляются уже в юдомских (верхнедокембрийских) отложениях, но это мнение не получило серьезного подтверждения.

Изучение наиболее представительных акантоморфных акритарх центральных и юго-восточных

районов Средней Сибири, проведенное М. Мочадловской с коллегами, привело их к выводу, что упомянутые акритархи должны быть отнесены к родам, присутствующим в формации пертататака Австралии — *Appendisphaera*, *Cavaspina* и *Tanarium*, но при этом весь комплекс ШБ был ошибочно отнесен к верхнему, а не к нижнему венду (*Moczydlowska et al.*, 1993).

Что же касается микрофоссилий, содержащихся в восточной части Байкало-Патомского нагорья — в уринской свите Уринского поднятия, то находки В. Г. Пятилетовым (1983) этой уникальной по таксономическому разнообразию и степени сохранности биоты сразу обратили на себя внимание. Однако при первоначальном ее изучении, как справедливо подчеркнули Е. Ю. Голубкова и ее соавторы (2010, с. 18–19), установленный таксономический состав микробиоты вызвал замешательство специалистов, так как в составе биоты были определены типоморфные верхнерифейские формы (*Trachyhystriosphera*, *Palaeovaucheria*, *Turukhanica*), палеозойские таксоны (*Lophodiadromium*, *Oodium*, *Polygonium*, *Veryhachium*), вендские виды пертататакского облика и большое количество оболочек сложной формы, ранее не известных на Сибирской платформе (Пятилетов, 1983; Хоментовский и др., 1998; Файзуллин, 1998). Такой гетерогенный состав микробиоты первоначально пытались объяснить явлениями палеовмыва в уринские отложения более молодых микрофоссилий на стадии эпигенеза патомских пород (Пятилетов, 1983; Хоментовский, 1984). Эта ошибочная идея палеовмыва микрофоссилий в подстилающие отложения приобрела широкую популярность после того, как С. Н. Наумова обнаружила нижнекаменноугольные формы микрофоссилий в тончайших трещинах в архейских гнейсах Украинского щита (Шатский, 1957). Первым специалистом, кто доказал сингенетичную природу остатков уринских микрофоссилий, был М. Ш. Файзуллин (1998), который установил тождество ряда уринских морфотипов с присутствующими в типовой пертататакской ассоциации в Австралии.

Последним обращением к якобы «смешанному» таксономическому составу уринской микробиоты была статья К. Е. Наговицына и его соавторов, в которой выдвигалось провизорное предположение, что эта биота отражает самостоятельный эволюционный этап развития микрофоссилий, ко-

торый расположен между лахандинским и вендским этапами (Наговицын и др., 2004). В итоге точка зрения о принадлежности уринской свиты к верхнерифейскому стратиграфическому подразделению — к байкалию — якобы получила новое подтверждение. При этом байкалий рассматривался как подразделение низкого ранга и трактовался в качестве регионального яруса Сибирской платформы (Файзуллин, 1998; Наговицын и др., 2004), а не как нововведенная единица Общей стратиграфической шкалы России — завершающей эратемы рифея (Хоментовский, 2002).

Проведенное в последние годы изучение уринской микробиоты доказало, что типоморфными ее представителями являются акантоморфные акритархи пертататакского типа, и поставило вопрос о сходстве близких по таксономическому составу биот.

В настоящей статье обобщены сведения о таксономическом составе, изотопном возрасте и эволюционном значении уринской микробиоты, полученные при изучении материала, собранного в 2005 г. Н. М. Чумаковым в стратотипе уринской свиты на р. Ура в 5,5 км от ее устья (рис. 1Б). Генерализованные координаты стратотипа — 60°16'02,27" с. ш.; 117°06'36,10" в. д. Образцы для микропалеонтологического изучения уринских пород отбирались через 1–1,5 м на крыльях антиклинальной складки, расположенной вблизи устья р. Ура, в типовом разрезе уринской свиты. К сожалению, большая часть собранных образцов содержала остатки микрофоссилий плохой сохранности. Только в верхних 20 м свиты в разрезе западного крыла Уринской антиклинали были обнаружены образцы с высокой степенью сохранности палеонтологического материала. Эта часть свиты отличается несколько повышенной ролью в ее сложении аргиллитов и глинистых алевролитов, а также редких 1,0–1,5-метровых прослоев черных известняков и доломитов. Видимо, верхняя часть уринской свиты накапливалась в относительно глубоководных обстановках ниже воздействия волн хорошей погоды (Чумаков и др. 2007). В этих обстановках уринские акантоморфные микрофоссилии осаждались из планктона и захоронялись главным образом в их прижизненном местообитании, а вместе с ними попадали в осадок цианобактерии и водоросли, которые приносились водными потоками из более мелководных мест обитания к месту захоронения.

Детальное таксономическое описание уринской микробиоты, собранной в стратотипе свиты, приведено в статье В. Н. Сергеева с соавторами (Sergeev *et al.*, 2011), а изученные экземпляры микрофоссилий хранятся в Палеонтологической коллекции Геологического института Российской академии наук, коллекция № 14701.

При изучении собранной коллекции на первой стадии ее исследования все образцы подвергались мягкой механической обработке (дроблению). Дезинтегрированные образцы растворялись в соляной кислоте, а остатки от обработки в HCl подвергались растворению в плавиковой кислоте. Сохранившиеся в растворе акритархи и другие органические остатки выбирались вручную под бинокулярным микроскопом. Эта методика позволила избежать центрифугирования раствора и обработки микрофоссилий в тяжелой жидкости, что обеспечило сохранность морфологически сложных и легко разрушаемых элементов строения акантоморфных акритарх и сопутствующих форм. При изготовлении препаратов использовался канадский бальзам с добавлением полипропиленового эфира. Подобная смесь жестко фиксирует микрофоссилии в препаратах и не обнаруживает следов перекристаллизации при хранении образцов. Цифровые микрофотографии всего иллюстрированного материала были сделаны с использованием произведенных в Германии оптических микроскопов RME-5 и Carl Zeiss Axio Imager.A1, оборудованных японской цифровой камерой Canon 300D и германской камерой AxioCam MRc 5.

#### 4. Таксономический состав и биологическая интерпретация микрофоссилий уринской свиты

В составе уринской свиты (табл. 1–3) присутствуют 36 видов<sup>2</sup> микрофоссилий (в том числе 6

видов, описанных неформально). Присутствующие микрофоссилии по морфологии разделяются на четыре категории: 1) акантоморфные акритархи, 2) сфероморфные и нетроморфные акритархи, 3) нитчатые микрофоссилии и 4) микроостатки различной морфологии, обычно обладающие средней степенью сохранности. Последние три категории включают в себя главным образом микрофоссилии очень широкого вертикального распространения, часть из которых (*Leiosphaeridia*, *Siphonophycus*, *Aimia* и др.) проходят через рифей, а иногда и венд. Ключевыми для определения стратиграфического возраста уринской микробиоты служат многочисленные акантоморфные акритархи пертататакского типа.

*Акантоморфные акритархи уринской микробиоты.* Наиболее обильными представителями уринской микробиоты являются морфологически простые коккоидные и нитчатые формы — сфероморфные акритархи *Leiosphaeridia* и полые чехлы гормогониевых цианобактерий. Однако таксономически главную часть микробиоты составляют многочисленные и разнообразные крупные акантоморфные акритархи пертататакского типа, представленные 19 видами. Отличительной особенностью этих таксонов являются крупные размеры (свыше 100 мкм в диаметре), их преимущественно сферические оболочки, несущие на поверхности разнообразные, иногда весьма сложные выросты, которые обычно распределены симметрично, а иногда и нерегулярно на поверхности акритарх.

Самыми многочисленными уринскими акантоморфными акритархами являются представители рода *Appendisphaera* (*A. tenuis* и *A. sp.*) — оболочки с многочисленными непрозрачными волосинковидными выростами. Они составляют приблизительно 20 % присутствующих акантоморфид и приблизительно 10 % всех хорошо сохранившихся микроостатков в популяции. За пределами уринской свиты представители рода *Appendisphaera* широко распространены в нижневендских отложениях Сибири (Moczydlowska, 2005) и Австралии (Grey, 2005). В составе другого важного рода, представляющего около 7 % всех уринских акантоморфид, входят однослойные сферические оболочки рода *Tanarium*, представленные в уринской свите тремя видами: *T. conoideum*, *T. tuberosum* и *T. digitiformum* (Sergeev *et al.*, 2011). Одними

<sup>2</sup> Уже после того как наша работа была сдана в печать, была опубликована статья М. Мочадловской и К. Е. Наговицина (Moczydlowska M., Nagovitsin K. Eriacaran radiation of organic-walled microbiota recorded in the Ura Formation, Patom Uplift, East Siberia // Precambrian Res. 2012. V. 198–199. P. 1–24) с ревью таксономического состава уринской микробиоты. Мы во многом не согласны с таксономическими предложениями данной статьи, поэтому ее критический анализ будет выполнен в последующих наших публикациях.

из наиболее показательных элементов уринской микробиоты являются недавно описанные таксоны *Ancorosphaeridium magnum* — крупные сфероидальные оболочки с небольшим количеством протяженных пустых выростов, которые заканчиваются якореподобным закруглением, и морфологически близкий к нему *Ancorosphaeridium minor*, но обладающий более мелкими размерами. Три других биостратиграфически важных таксона, доминирующих среди акантоморфных акритарх микробиоты (*Dicrospinasphaera virgata*, *Variomargosphaeridium litoschum* и *Archaeotunisphaeridium aff. fimbriatum*), представляют собой сферические оболочки с гетероморфными полыми выростами, которые открываются свободно в полость сфероида. Эти виды описаны ранее среди пертататакских микрофоссилий в Австралии (Grey, 2005). В отличие от этого, присутствующая в уринской свите *Sinosphaera rupina*, помимо Австралийских остатков органостенных акритарх, перекидывает мост и с ассоциацией окремненных микрофоссилий, присутствующей в средней части формации Доушаньто Южного Китая (Zhou et al., 2007), а немногочисленные двойные оболочки со сфероидальными выростами *Bullatosphaera velata* и *Eotylotopalla strobilata* за пределами уринской свиты известны в нижневендских отложениях (в составе кельтминской микробиоты) в Притиманской депрессии на северо-востоке Восточно-Европейской платформы (Vorob'eva et al., 2009 a). Достаточно редкие в составе уринской микробиоты *Knollisphaeridium maximum* представляют собой сфероидальные оболочки, покрытые многочисленными короткими шипами, а *Gyalosphaeridium minutum* характеризуется наличием достаточно крупных гетероморфных и гомоморфных выростов. Редко распространенными в уринской биоте, но характерными для нее являются акантоморфные акритархи с небольшими выростами *Cavaspina cf. acuminata* и ранее описанные М. Ш. Файзуллиным (1998) и К. Е. Наговицыным с соавторами (Наговицын и др., 2004) *Cavaspina basiconica*, *Eotylotopalla aff. delicata* и *Appendisphaera minima*, которые отсутствуют в нашем материале.

Акантоморфные акритархи обычно относят к водорослям, но крупные орнаментированные уринские формы не содержат необходимых признаков для такого определения. Все известные диноцисты и зигоспоры зеленых водорослей имеют

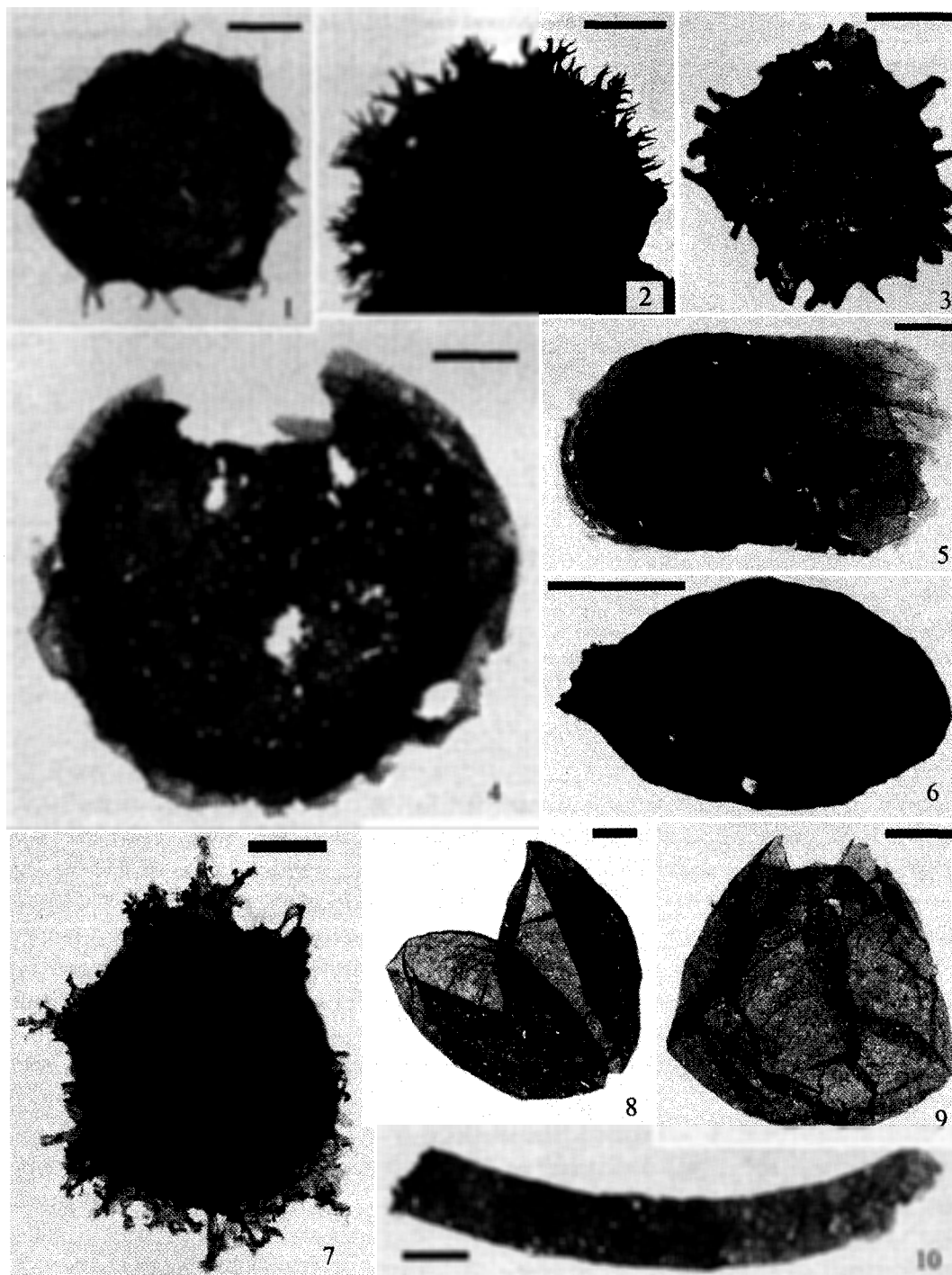
диаметр меньше 200 мкм, а у большинства он не превосходит 100 мкм. В отличие от этого внешне похожие цисты некоторых динофлагеллят достигают 30–80 мкм в диаметре, а диноцисты, превышающие 200 мкм, неизвестны (Sarjeant et al., 1987; Finkel et al., 2007). Это ограничение размера объясняется конечным значением диффузионного потока в пределах клеток, протекающего через цитоплазматическую мембрану и клеточную стенку у фитопланктонных микроорганизмов, лишенных крупных внутренних вакуолей (Beardall, 2009). Фикомы празиофит могут достигать 500 мкм в диаметре, но ни современные, ни ископаемые формы не создают морфологически причудливые структуры, сопоставимые с наблюдаемыми у крупных орнаментированных эдиакарских микрофоссилий или КОЭМ (Cohen et al., 2009). Зеленые морские водоросли образуют морфологически подобные цисты со сложно построенными и разветвленными выростами, подобные известным у их раннекембрийских представителей (Moczydlowska, 2010), но эти зигоспоры отличаются от КОЭМ примерно на порядок величины (обычно 10–60 мкм в диаметре).

Среди существующих организмов только несколько групп беспозвоночных животных в своем жизненном цикле образуют зооцисты (diapause egg cysts), которые соответствуют таксонам КОЭМ и в размерах, и в морфологии (van Waveren, Marcus, 1993; Marcus, Boero, 1998). Морфометрическое сходство подтверждается и результатами изучения КОЭМ при помощи трансмиссионной электронной микроскопии. Исследование нижневендских акантоморфных акритарх из формации Таннана бассейна Офисер в Австралии, показали, что ультраструктура стенки этих ископаемых характеризуется наличием трех слоев, сопоставимых с наблюдаемой у яиц современных ракообразных и губок (Cohen et al., 2009). Параллельные исследования, проведенные на микрофоссилиях из формации Доушаньто Южного Китая, выявили присутствие эмбрионов внутри крупной и морфологически сложной акантоморфной акритархи *Tianzhushania* (Yin et al., 2007, 2008; Cohen et al., 2009). Таким образом, по крайней мере некоторые нижневендские КОЭМ представляют собой зооцисты беспозвоночных, а ЭКАП уринской свиты фиксирует ранние стадии диверсификации животных.

Ряд представителей акантоморфных акритарх пертататакского типа, присутствующих в уринской

Таблица 1

Микрофоссилии уринской свиты нижнего венда (Патомское нагорье)



**Объяснение.** 1 — *Tanarium conoideum*, экз. № 2-2005-6-1-3, колл. № 14701-11; 2 — *Dicrospinasphaera virgata*; экз. № 2-2005-11-9-4, колл. № 14701-364; R59[1] (координаты England Finder); 3 — *Tanarium digitiformum*; экз. № 2-2005-11-17-5; колл. № 14701-457; N-N61[4]; 4 — *Knollisphaeridium maximum*; экз. № 2-2005-9-13-3, колл. № 14701-236; J64[0]; 5 — Unnamed Form 3; экз. № 2-2005-8-7-4; колл. № 14701-95; Q55[4]; 6 — Unnamed Form 2; экз. № 2-2005-10-6-56; колл. № 14701-292; P73[2]; 7 — *Archaeotunisphaeridium* aff. *fimbriatum*; экз. № 2-2005-8-6-5; колл. № 14701-90; L60[1]; 8 — *Schizofusa zangwenlongii*; экз. № 2-2005-9-8-1; колл. № 14701-213; 9 — *Leiosphaeridia* sp.; экз. № 2-2005-9-16-4; колл. № 14701-253; 10 — *Siphonophycus* sp.; экз. № 2-2005-8-14-2b; колл. № 14701-142.

Все изображенные экземпляры хранятся в ГИН РАН, г. Москва, колл. № 14701. Увеличение: одинарная линейка — 50 мкм, двойная линейка — 100 мкм.

АВСТРАЛИЯ		ПАТОМСКОЕ НАГОРЬЕ		ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКАЯ ПЛАТФОРМА		
ЭДИАКАРСКИЙ КОМПЛЕКС АКАНТОМОРФНОЙ ПАЛИНОФЛОРЫ - ЭКАП (ЕСАР)	Комплексная зона	Свита	Комплексная зона	ВЫЧЕГОДСКАЯ СВИТА	Фитома/система	Ассоциация микрофоссилий
	Ceratosphaeridium mirabile– Distosphaera australica– Apodastoides verobturatus	КАЛАНЧЕВСКАЯ			ВЕНД	ВЕРХНЯЯ
	Tanarium irregulare– Ceratosphaeridium glaberosum– Multifronsphaeridium pelorium					
	Tanarium conoideum– Schizofusa risoria– Variomargosphaeridium litoschum	УРИНСКАЯ	Tanarium conoideum– Schizofusa zhanwenlongii– Variomargosphaeridium litoschum			
ЭЛП (ELP)	Appendisphaera barbata Alicisphaeridium medusoideum Gyalosphaeridium pulchrum–	БАРАКУНСКАЯ		ВЕРХНИЙ РИФЕЙ	СРЕДНЯЯ	Tanarium conoideum Appendisphaera aff. A. anguina Alicisphaeridium medusoideum
	Leiosphaeridia jacutica– Leiosphaeridia crassa					Leiosphaeridia jacutica– Leiosphaeridia crassa и морфологически простые формы
	Тиллиты Марино	БОЛЬШЕПАТОМСКАЯ	Тиллиты Марино?	НИЖНЯЯ		Trachyhystrichosphaera aimika– Prolatoforma aculeata
А		Б		В		

Рис. 2. Сопоставление нижневендских (эдиакарских) разрезов: А — Австралии (Grey, 2005); Б — Байкало-Патомского нагорья (Sergeev et al., 2011); В — Восточно-Европейской платформы (Vorob'eva et al., 2009a) по зональным комплексам акантоморфных акритарх. Сокращения: ЭЛП (ELP) — эдиакарская лейосферидиевая палинофлора

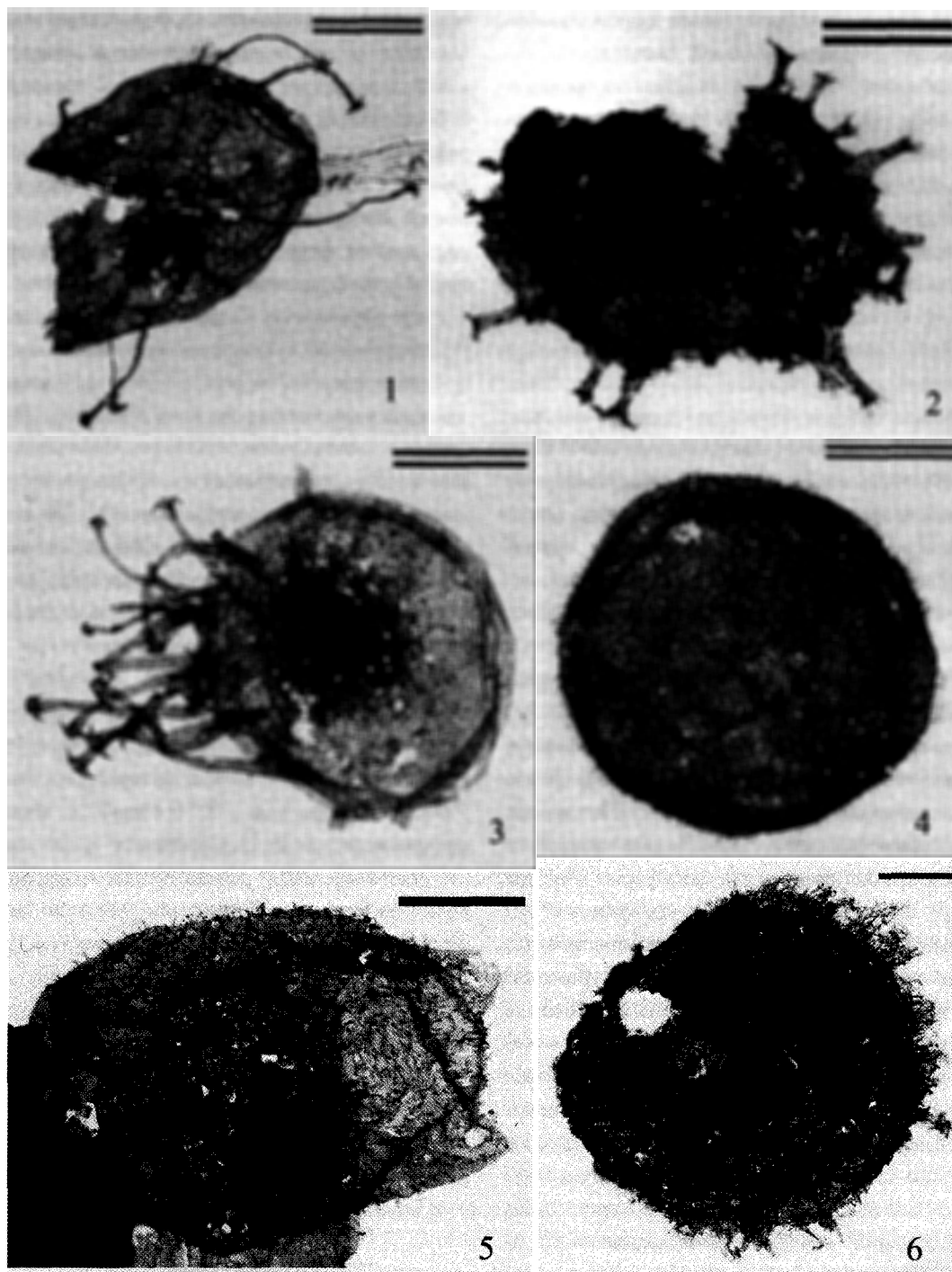
свите, развиты в аналогах этой свиты в юго-восточной окраине Сибирской платформы и в обрамляющих сооружениях Байкало-Патомского нагорья к западу от 122° в. д. и к востоку от 106° в. д. Развитые в очерченном ареале пертататакские акритархи присутствуют в различных структурно-фациальных обстановках и в соответствии с этим по латерали изменяют свое таксономическое разнообразие (Голубкова и др., 2010). На фоне этого разнообразия наиболее обильной и характерной микробиотой является рассмотренная выше микробиота верхней части уринской свиты (Sergeev et al., 2011). Присутствующие здесь ископаемые свидетельствуют, что охарактеризованные ими отложения относятся ко второй зоне (рис. 2), выделенной К. Грей в типовых австралийских разрезах (Grey, 2005).

*Сфероморфные и нетроморфные акритархи.* Заметную роль в уринской микробиоте играют сфероморфные акритархи, которые распространены по всему разрезу уринской свиты и в некоторых горизонтах являются наиболее богато представленными формами. Эти неорнаментированные сфероморфные ископаемые с очень широким диапазоном вертикального распространения, включают в себя преобладающие *Leiosphaeridia spp.* и

более редкие *Aimia aff. gigantea*, которые в данной статье подробно не анализируются. Медиально расщепленные веретенновидные оболочки *Schizofusa zhangwenlongii*, присутствующие в уринской свите, также могли бы быть включены в формальный род *Leiosphaeridia*, но способ разделения оболочек у *Schizofusa* оказался достаточно специфичным, что позволило сохранить данный таксон как отдельный род (Grey, 2005). Лейосферидии обычно интерпретируются как фикома прازیнофитовых зеленых морских водорослей (Tappan, 1980), и этот вывод является наиболее корректной интерпретацией для большинства представителей данного рода. Недавно проведенное изучение некоторых кембрийских и протерозойских лейосферидий под электронным микроскопом позволило выявить у изученных форм наличие характерной трехслойной ультраструктуры чехла и эта особенность позволила интерпретировать некоторые *Leiosphaeridia* как зеленые морские водоросли порядков *Volvocales* или *Chlorococcales* (Talyzina, Moczydlowska, 2000; Moczydlowska, 2010; Moczydlowska et al., 2010). Играющий незаметную роль в наборе уринских нетроморфных акритарх *Ceratophyton sp.*, представляет собой коническую структуру длиной 600 мкм,

Таблица 2

Микрофоссилии уринской свиты нижнего венда (Патомское нагорье)



Объяснение. 1 — *Ancorosphaeridium magnum*; экз. № 2-2005-11-17-12; колл. № 14701-464; Q30[3]; 2 — *Variomargosphaeridium litoschum*; экз. № 2-2005-11-11-12; колл. № 14701-380; 3 — *Ancorosphaeridium magnum*; экз. № 2-2005-12-3-2; колл. № 14701-483; J57[0]; 4 — *Appendisphaera tenuis*; экз. № 2-2005-10-5-9; колл. № 14701-284; 5 — *Appendisphaera* sp.; экз. № 2-2005-11-8-3; колл. № 14701-358; 6 — *Appendisphaera tenuis*; экз. № 2-2005-11-12-14; колл. № 14701-397.

осложненную параллельными складками. Эта форма внешне сходна с *Ceratophyton vernicosum*, описанным из нижнекембрийских отложений (Волкова и др., 1980), но возможно представляет собой фрагмент пока точно не определенного более крупного морфотипа. Встреченные в уринской свите эллипсоидальные оболочки с параллельными складками, определенные как *cf. Cucumiforma sp.*, могут представлять собой плохо сохранившиеся экземпляры рода *Cucumiforma* или же сжатые вместе сферические оболочки рода *Leiosphaeridia*.

**Нитчатые микрофоссилии и микроостатки различной морфологии.** Нитчатые микрофоссилии, являющиеся остатками как прокариотных, так и эукариотных микроорганизмов, составляют незначительную часть уринской микробиоты. Наиболее обычны среди них полые цилиндрические чехлы из так называемых цианобактерий LPP типа (*Lyngbya/Phormidium/Plectonema*) *Siphonophycus spp.* Реже встречается *Polytrichoides lineatus*, представленный несколькими параллельными трихомами, окруженными общим чехлом, и удлиненные гладкостенные тела *Digitus fulvus*. Более крупными представителями уринской микробиоты являются спирально-цилиндрические нити цианобактерий *Obruchevella sp.*, а также *Oscillatoriaopsis sp.*, *Palaeolyngbya sp.* и *Palaeovaucheria clavata*, которые в нашем материале не найдены, но описаны ранее М. Ш. Файзуллин (Faizullin, 1998). Последние три вида микрофоссилий объединены в работе В. Н. Сергеева с соавторами как одна форма (Sergeev et al., 2011), а в данной статье фигурируют как неформальный таксон *Unnamed filamentous microfossils*.

Кроме названных выше таксонов, в уринской свите встречаются неветвящиеся полые трубчатые тела 45–90 мкм в диаметре, которые несут множество поперечных ребер, описанные как *Rugosoopsis tenuis*. Точная биологическая природа этого ископаемого остается неясной, но его большой размер и относительно сложная морфология свидетельствуют в пользу его эукариотной природы. Вероятными остатками эукариот являются также редкие в уринской свите неветвящиеся большие трубчатые образования (50–65 мкм в диаметре) с характерными темными кольцами *Segmentothallus aff. S. aspersa*.

Часть форм, присутствующих в уринской микробиоте, описаны неформально из-за их плохой сохранности и отсутствия четких диагностических признаков. Все эти формы являются остат-

ками эукариотных организмов. Так, оболочки с шееобразным изгибом (раскрытием) на одной стороне (*Unnamed Form 1*) могут представлять акантоморфные акритархи или фрагменты крупных бентосных организмов. Сфероидальные непрозрачные оболочки с различными выростами и внешними слоями объединены в *Unnamed Form 4* и *Unnamed Form 5*, которые, вероятно, представляют собою плохо сохранившиеся остатки различных акантоморфных акритарх, таких как *Tanarium*, *Variomargosphaeridium*, *Dicrospinasphaera* или других форм. Двухслойные оболочки *Unnamed Form 3* по морфологии напоминают известные в верхнем протерозое зеленые водоросли. Редко присутствующие в уринской микробиоте протяженные оболочки длиной до 150 мкм и обладающие раскрытием на одной стороне (*Unnamed Form 2*) внешне напоминают вазообразные панцирные амёбы, появившиеся и широко распространенные в отложениях с возрастом 800–750 млн лет и моложе (Porter et al., 2003). Однако органическое вещество в уринских микрофоссилиях явно отличается от вещества (протеина), присутствующего в этих ископаемых и в современных амёбах. Другим возможным сравнением рассматриваемой уринской микрофоссилии могут быть фораминиферы (Hua et al., 2010). Несколько иных видов уринских ископаемых, описанных в литературе (Файзуллин, 1998; Наговицин et al., 2004; Голубкова и др., 2010), авторы вслед за В. Н. Сергеевым и его коллегами (Sergeev et al., 2011) рассматривают как диагенетически измененные формы или младшие синонимы описанных таксонов.

## 5. Биостратиграфическое значение ассоциации микрофоссилий уринской свиты в контексте глобального распространения нижневендских микробиот пертататакского типа

Таким образом, уринская микробиота характеризуется присутствием 19 видов акантоморфных акритарх пертататакского типа в верхней палеонтологически наиболее богато охарактеризованной пачке уринской свиты (рис. 2). Эти данные



свидетельствуют о принадлежности верхней части уринской свиты ко второй зоне типового разреза пертататакских форм, которые ранее выделила К. Грей (Grey, 2005) в типовой последовательности отложений нижневендского Амадеусского биогоризонта Центральной Австралии. Изотопный возраст отложений уринской свиты, содержащей микрофоссилии пертататакского типа, пока не может быть окончательно установлен. Используя некоторые гляциогоризонты для корреляции разрезов, К. Грей и К. Калвер пришли к выводу, что в Австралии пертататакские акритархи существовали всего лишь от 575 до 565 млн лет назад (Grey, Calver, 2007). Однако, если принять более широко принятую схему межрегиональной корреляции рассматриваемых отложений, то придется признать, что современные изотопно-геохронологические данные позволяют обособить более широкий возрастной интервал от 635 до 560–550 млн лет, в котором в Австралии развиты рассматриваемые акритархи (Голубкова и др., 2010), и, как подчеркнули Жоу и его соавторы (Zhou et al., 2007), изменить взгляды на возраст метеорита Акротан.

Как уже говорилось, таксономический состав уринских микрофоссилий свидетельствует, что охарактеризованная ими часть уринской свиты относится ко второй (*Tanarium conoideum* — *Schizofusarioria* — *Variomargosphaeridium litoschum*) зоне, выделенной К. Грей в типовых австралийских разрезах. Ранее здесь определялись акантоморфные акритархи *Multifronsphaeridium pelorium* — характерного таксона базальной части третьей зоны К. Грей (Голубкова и др., 2010). Однако при детальном описании микробиоты уринской свиты было установлено, что формы, ранее определенные как *Multifronsphaeridium pelorium*, на самом деле являются младшими синонимами морфологически достаточно сильно варьирующего вида *Dicrospinosphaera virgata* (Sergeev et al., 2011). В решении таксономической проблемы соотношения этих двух таксонов к нашему мнению присоединилась и К. Грей (устное сообщение).

Кроме перечисленных отложений, содержащих показательные наборы акантоморфных акритарх пертататакского типа, отдельные представители этих акритарх установлены в Низких Гималаях Индии, на Шпицбергене, в Норвегии и в таксономически обособленном составе в Южном Китае в восточных ущельях р. Янцзы и в смеж-

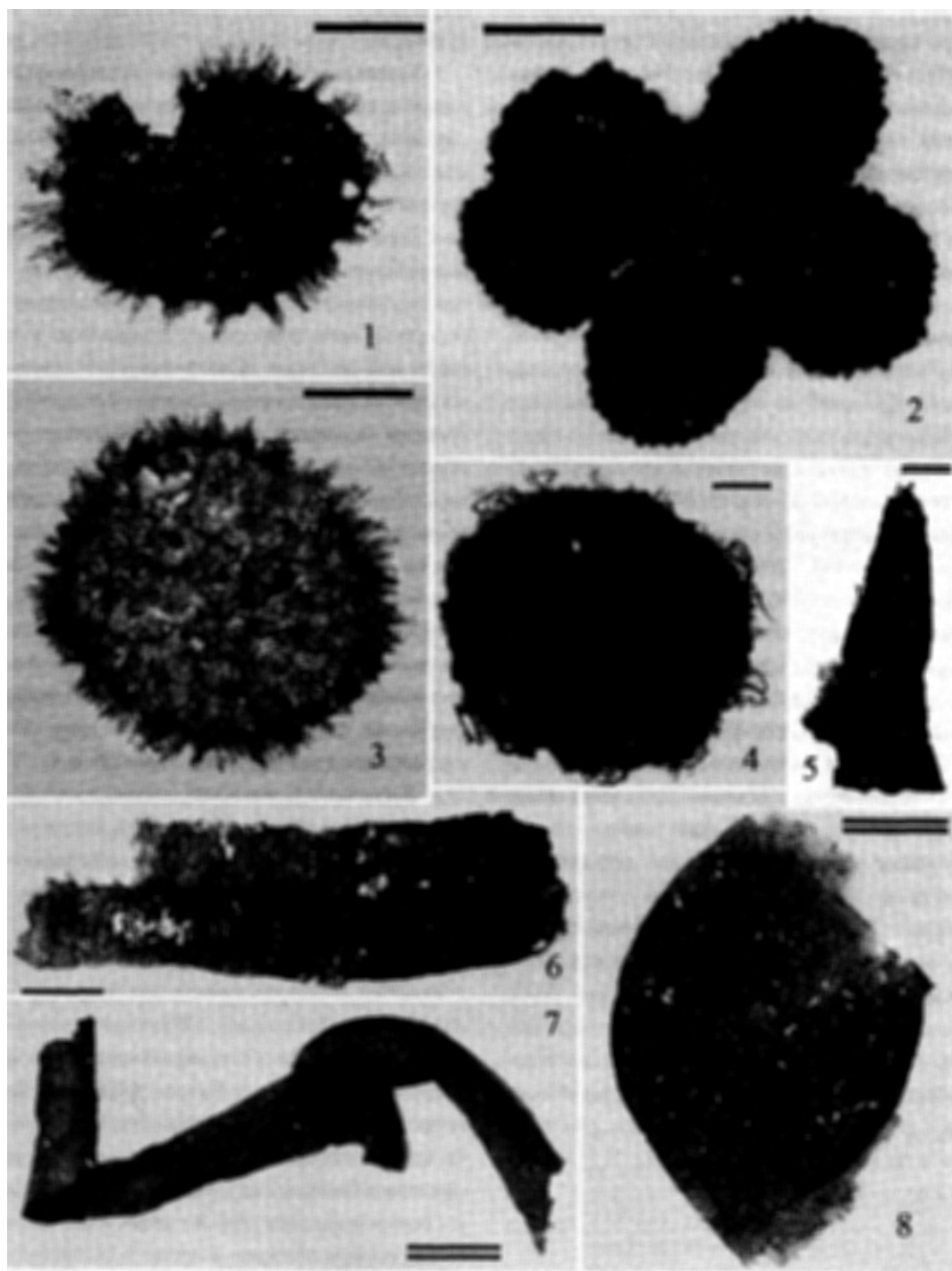
ных регионах (Knoll, 1992; Moczyłowska et al., 1993; Zhang et al., 1998; Tiwari, Knoll, 1994; Moczyłowska, 2005; Grey, Calver, 2007; Голубкова и др., 2010; Zhou et al., 2007; Vorob'eva et al., 2007, 2009 a, b).

Уникальный по таксономическому разнообразию и обилию набор пертататакских микрофоссилий присутствует в формации Доушаньто Южного Китая, которая содержит 26 родов и 34 вида рассматриваемых ископаемых. Однако следует заметить, что многие использованные при описании микробиоты формации Доушаньто роды и виды сейчас вышли из употребления, и потому эта ассоциация микрофоссилий нуждается в таксономической ревизии. Следовательно, приведенные ниже в нашей статье таксоны до определенной степени являются условными. Поэтому зональное сопоставление ассоциации акантоморфных акритарх формации Доушаньто с последовательностью микрофоссилий нижнего венда Австралии, Восточно-Европейской платформы и Байкало-Патомского нагорья сейчас невозможно. Для этого требуется всесторонняя и полновесная таксономическая ревизия ранее описанного китайского материала. Мы рассматриваем микрофоссилии формации Доушаньто только потому, что иные таксоны валидно нигде не переописаны.

Формация Доушаньто, входящая в состав чехла Южно-Китайской платформы, согласно залегает на тиллитах Наньтоу, которые в нижней части заключают пласт туфов, содержащих цирконы с U–Pb возрастом  $636 \pm 4$  млн лет (Zhou et al., 2007; Condon et al., 2005). Эти тиллиты обычно сопоставляются с гляциогоризонтом Марино (Hoffman et al., 2004; Zhou et al., 2007; Condon et al., 2005). В группе разрезов, расположенных в окрестностях восточного каньона р. Янцзы, формация Доушаньто имеет мощность от 160 до 230 м и расчленяется на четыре пачки. Первая пачка представлена 5-метровыми венчающими доломитами, заключающими у кровли горизонт туфов, имеющих цирконовый U–Pb конкордантный возраст  $635,2 \pm 0,6$  млн лет (Condon et al., 2005). Вторая пачка мощностью от 80 до 140 м сложена черными сланцами, углеродистыми глинистыми доломитами и тонкослоистыми доломитами, в которых в 5 м выше кровли венчающих доломитов залегает туфовый прослой, имеющий U–Pb возраст  $632,5 \pm 0,5$  млн лет (Condon et al., 2005). Перечисленные породы второй

Таблица 3

Микрофоссилии уринской свиты нижнего венда (Патомское нагорье)



*Объяснение.* 1 — ?*Sinosphaera rupina*; экз. № 2-2005-9-10-1; колл. № 14701-224; G58[0]; 2 — *Eotylotopalla strobilata*; экз. № 2-2005-8-4-1; колл. № 14701-81; M-67[1]; 3 — ?*Sinosphaera rupina*; экз. № 2-2005-9-1-2; колл. № 14701-180; J53[4]; 4 — Unnamed Form 4; экз. № 2-2005-9-13-5; колл. № 14701-238; P73[2]; 5 — *Ceratophyton* sp.; экз. № 2-2005-9-5-3; колл. № 14701-204; U63[3]; 6 — *Rugosoopsis tenuis*; экз. № 2-2005-8-16-3; колл. № 14701-158; K33[1]; 7 — *Rugosoopsis tenuis*; экз. № 2-2005-11-11-15; колл. № 14701-383; W56[0]; 8 — Unnamed Form 5; экз. № 2-2005-10-9-2; колл. № 14701-306; K65[1].

пачки заключают стяжения кремней, содержащих окремненные акантоморфные акритархи. Их первые представители (*Tianzhushania spinosa*) появляются в 1 м выше датированного прослоя туфов, имеющих U–Pb цирконовый возраст  $632,5 \pm 0,5$  млн лет (Condon et al., 2005). Выше по разрезу набор микрофоссилий увеличивается за счет появления акантоморфных акритарх *Cymatiosphaeridium kullingii*, *Meghystrichosphaeridium magnificum*, *M. gracilentum*, *M. perfectum*, *M. sp.*, *Papillomembrana sp.*, *Goniosphaeridium aciculatum*, *Ericiasphaera magna*, *E. rigida*, *E. spjeldnaesii* и *E. sparsa*, которые присутствуют в диапазоне от 25 до 65 м от основания формации. Кроме того, в нижней трети второй пачки формации Доушаньто содержатся остатки многоклеточных водорослей *Paramecia incognata*, *Sarcinophycus papilloformis*, *S. radiatus* и *Wengania minuta*, а в диапазоне от 25 до 60 м от основания названной пачки обнаружены редкие, возможно, фоссилизированные остатки эмбрионов *Megasphaera ornata* и *Megaclonophycus onustus* (Xiao, Knoll, 2000). Стратиграфически выше этих находок в формации Доушаньто в окрестностях восточного ущелья р. Янцзы, следует значительный интервал, который не содержит акантоморфных акритарх, но заключает коккоидные (*Archaeophycus venustus*, *Myxococcoides spp.* и др.) и нитчатые (*Oscillatoriaopsis spp.*, *Obruchevella parva*, *Salome hubeiensis*, *Siphonophycus spp.*, *Polytrichoides lineatus*) цианобактерии. Этот интервал в рассматриваемой группе разрезов охватывает большую верхнюю часть второй пачки, сложенную черными аргиллитами с подчиненными прослоями доломитов, и почти всю третью пачку, которая представлена доломитами с прослоями и стяжениями темных кремней. Только в нескольких метрах от кровли третьей пачки в одном образце обнаружены рекуррентные акантоморфиды *Meghystrichosphaeridium magnificum*, *M. perfectum*, *Ericiasphaera spjeldnaesii* и *E. rigida*, а также появляющиеся новые морфотипы акантоморфных акритарх пертататакского типа — *Echinosphaeridium maximum*, *Eotylotopalla dactylos*, *Goniosphaeridium conoideum*, *Hocosphaeridium scaberfacium* и *Meghystrichosphaeridium densum*. Отложения, содержащие эти микрофоссилии, не имеют изотопных датировок. Можно лишь отметить, что находки перечисленных форм сделаны в 20 м ниже по разрезу от прослоя туфов, который залегает в кровле формации

Доушаньто и имеет U–Pb цирконовый возраст  $551 \pm 0,7$  млн лет (Condon et al., 2005).

Таким образом, диапазон вертикального распространения акритарх пертататакского типа в формации Доушаньто приближается к 80 млн лет, что гораздо больше наблюдаемых в иных местонахождениях рассматриваемых акритарх. Этот диапазон открывает *Tianzhushania spinosa*, которая появилась в разрезе в 1 м выше туфов, имеющих U–Pb возраст  $632,5 \pm 0,5$  млн лет (Condon et al., 2005), и завершается присутствием *Meghystrichosphaeridium magnificum*, *M. densum*, *M. perfectum*, *Ericiasphaera spjeldnaesii*, *E. rigida*, *Goniosphaeridium conoideum*, *Echinosphaeridium maximum*, *Eotylotopalla dactylos* и *Hocosphaeridium scaberfacium*, обнаруженным в одном образце, найденных несколько ниже по разрезу U–Pb датировки  $551 \pm 0,7$  млн лет.

## Заключение

Открытие ассоциации пертататакского типа в уринской свите на пассивной окраине Сибирской платформы радикально меняет возрастную интерпретацию верхнедокембрийской стратиграфической последовательности осадочного чехла и ассоциированных ледниковых отложений. Уринская свита, содержащая ассоциацию ЭКАП, дает возможность проследить изменения в органическом мире в начале вендского периода непосредственно перед началом широкомасштабной экспансии многоклеточных животных. Ассоциация микрофоссилий уринской свиты также расширяет представления о таксономическом составе и глобальном распространении в нижневендских отложениях акантоморфных акритарх, являющихся в большинстве своем яйцами древнейших беспозвоночных. В контексте биостратиграфии, хемотратиграфии и климатостратиграфии эти остатки многоклеточных животных могут обеспечить мощный инструмент для корреляции позднедокембрийских осадочных отложений, подчиняясь тем же номенклатурным требованиям, которые применяются к фанерозойским фаунистическим остаткам, включая демаркацию границ систем. Последние находки ЭКАП в отложениях уринской свиты демонстрируют растущее значение микрофоссилий для протерозойской стратиграфии и особенно

для отложений венда. Уникальный таксономический состав микрофоссилий пертататакского типа превращает их в надежный инструмент для корреляции нижневендских отложений и разрешения многих спорных проблем стратиграфии верхнего протерозоя.

## Литература

- Вейс А. Ф., Воробьева Н. Г., Голубкова Е. Ю. (2006) Первые находки нижневендских микрофоссилий на Русской плите: таксономический состав и биостратиграфическое значение // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2006. Т. 14. № 4. С. 28–46.
- Виноградов В. И., Пичугин Л. П., Быховер В. Н. и др. (1996) Изотопные характеристики и датирование эпигенетически измененных верхнедокембрийских отложений Уринского поднятия // Литология и полезн. ископаемые. 1996. Т. 31. № 1. С. 60–69.
- Волкова Н. А., Кирьянов В. В., Пятилетов В. Г. и др. (1980) Микрофоссилии верхнего докембрия Сибирской платформы // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 1. С. 23–29.
- Воробьева Н. Г., Сергеев В. Н., Чумаков Н. М. (2008) Новые находки ранневендских микрофоссилий в уринской свите: пересмотр возраста патомского комплекса средней Сибири // Докл. АН. 2008. Т. 419. № 6. С. 782–787.
- Гниловская М. Б. (1996) Новые саариниды венда Русской платформы // Докл. АН. 1996. Т. 348. № 1. С. 89–93.
- Голубкова Е. Ю., Раевская Е. Г., Кузнецов А. Б. (2010) Нижневендские комплексы микрофоссилий Восточной Сибири в решении стратиграфических проблем региона // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18. № 4. С. 1–24.
- Голубкова Е. Ю., Раевская Е. Г. (2007) Нижневендские комплексы микрофоссилий внутренних районов Сибирской платформы // Рассвет и закат вендской (эдиакарской) биоты. Труды международной конференции по проекту 493 МПГК. М.: ГЕОС. 2007. С. 39–42.
- Горохов И. М., Семихатов М. А., Баскаков А. В. и др. (1995) Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1995. Т. 3. № 1. С. 3–33.
- Горохов И. М., Семихатов М. А., Мельников Н. Н. (2003) Еще раз об использовании изохронного метода при Rb–Sr датировании осадочных пород // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2003. Т. 11. № 6. С. 122–135.
- Гражданкин Д. В. (2003) Строение и условия образования вендского комплекса в юго-восточном Белом море // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2003. Т. 11. № 4. С. 3–34.
- Дольник Т. А. (2000) Строматолиты и микрофитолиты юга Сибирской платформы. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 320 с.
- Дополнения к стратиграфическому кодексу России. Дополнение 4. СПб.: ВСЕГЕИ, 2000. С. 95–107.
- Журавлева З. А., Комар В. А., Чумаков Н. М. (1961) Разрезы верхнедокембрийских отложений Западной Якутии и их корреляция // Геология и минеральные ресурсы Якутской АССР. Вып. 13. Ред. А. К. Бобров. Якутск: Якутское геологическое управление, 1961. С. 12–28.
- Зайцева Т. С., Горохов И. М., Ивановская Т. А. и др. (2008) Мессбауэровские характеристики, минералогия и изотопный возраст (Rb–Sr, K–Ar) верхнерифейских глауконитов укской свиты Южного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 16. № 3. С. 3–25.
- Иванов А. И., Лифшиц В. И., Перевалов О. В. и др. (1995) Докембрий Патомского нагорья. М.: Недра, 1995. 353 с.
- Келлер Б. М., Семихатов М. В., Чумаков Н. М. (1967) Верхний протерозой Сибирской платформы и ее обрамления // Стратиграфия докембрия и кембрия Средней Сибири. Красноярск, 1967. С. 277–291.
- Кочнев Б. Б., Карлова Г. А. (2010) Новые данные по биостратиграфии немакит-далдынского яруса венда юга Сибирской платформы // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18. № 5. С. 28–41.
- Леонов М. В., Рудько С. В. (2012) Находка эдиакарских фоссилий в отложениях дальнетайгинской серии (эдиакарий-венд Патомского нагорья) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2012, в печати.
- Летникова Е. Ф., Кузнецов А. Б., Вещева С. В., Ковач В. П. (2006) Вендская пассивная континентальная окраина юга Сибирской платформы: геохимические, Sm–Nd и Sr-изотопные свидетельства // Докл. АН. 2006. Т. 409. № 2. С. 235–240.
- Мельников Н. В., Якишин М. С., Шишкин Б. Б. и др. (2005) Стратиграфия нефтегазоносных отложений бассейнов Сибири. Рифей и венд Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Новосибирск: ГЕО, 2005. 433 с.
- Миссаржевский В. В. (1989) Древнейшие скелетные окаменелости и стратиграфия пограничных толщ докембрия и кембрия. М.: Наука, 1989. 237 с.
- Наговицин К. Е., Файзуллин К. Е., Якишин М. С. (2004) Новые формы акантоморфных акритарх Байкалия Патомского нагорья (уринская свиты, Восточная Сибирь) // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. Вып. 6/7. С. 7–19.
- Покровский Б. Г., Мележик В. А., Буякайте М. И. (2006) Изотопный состав С, О, Sr и S в позднедокембрийских отложениях Патомского комплекса, Центральная Сибирь. Сообщение 1. Результаты, изотопная стратиграфия и проблемы датирования // Литология и полезн. ископаемые. 2006. № 5. С. 505–530.

- Пятилетов В. Г. (1980) Юдомский комплекс микрофоссилий Южной Якутии // Геология и геофизика. 1980. № 7. С. 8–20.
- Пятилетов В. Г. (1983) Растительные микрофоссилии уринской свиты (Патомское нагорье). В кн.: Стратиграфия позднего докембрия и раннего палеозоя Средней Сибири. В кн.: Юго-западное обрамление Сибирской платформы. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1983. С. 115–121.
- Радионова Э. П. (1972) Микрофитоциты и сходные с ними образования в рифее и фанерозое. В кн.: Итоги науки техники. Стратиграфия и палеонтология. 3. М.: ВИНТИ, 1972. С. 75–86.
- Рудаевская В. А. (1985) Стратиграфическое значение акритарх протерозоя — раннего кембрия для Сибирской и Русской платформ. В кн.: Палинологические исследования отложений палеозоя и мезозоя севера СССР и Прикаспия. Л.: ВНИГРИ, 1985. С. 4–12.
- Рудаевская В. А., Васильева Н. Д. (1989) Талсинская ассоциация акритарх из Непско-Ботубинской антеклизы. В кн.: Фитостратиграфия и морфология спор древних растений в нефтегазоносных провинциях СССР. Л.: ВНИГРИ, 1989. С. 5–11.
- Семихатов М. А. (1974) Стратиграфия и геохронология протерозоя. М.: Наука, 1974. 204 с.
- Семихатов М. А. (1985) Строматолиты в стратиграфии докембрия: анализ '84 // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1985. № 4. С. 3–21.
- Семихатов М. А., Кузнецов А. Б., Подковыров В. Н. и др. (2004) Юдомский комплекс стратотипической местности: С-изотопные хемотратиграфические корреляции и соотношение с вендом // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2004. Т. 12. № 4. С. 3–31.
- Семихатов М. А. (2008) Хроностратиграфия и хронометрия: конкурирующие концепции общего расчленения докембрия // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2008. Т. 83. Вып. 5. С. 36–58.
- Сергеев В. Н., Семихатов М. А., Федонкин М. А., Воробьева Н. Г. (2010) Основные этапы развития докембрийского органического мира: сообщение 2. Поздний протерозой // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18. № 6. С. 3–34.
- Серебряков С. Н. (1975) Особенности формирования и размещения рифейских строматолитов Сибири. М.: Наука, 1975. 176 с.
- Соколов Б. С. (1967) Древнейшие погонифоры // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. № 1. С. 201–204.
- Соколов Б. С. (1997) Очерки становления венда. М.: КМК Лтд., 1997. 156 с.
- Станевич А. М., Мазукабзов А. М., Постников А. А. и др. (2007) Северный сегмент Палеоазиатского океана в неопротерозое: история седиментогенеза и геодинамическая интерпретация // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 1. С. 60–79.
- Файзуллин М. Ш. (1998) Новые данные о микрофоссилиях байкалия Патомского нагорья // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 3. С. 328–337.
- Файзуллина З. Х., Лысова Л. А., Трещеникова А. А. и др. (1982) Биостратиграфия позднедокембрийских и раннекембрийских отложений Непско-Ботубинского района // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1982. № 2. С. 13–26.
- Хоментовский В. В. (1985) О вмыве мелких окаменелостей в древние толщи и связанные с ними проблемы стратиграфии // Геология и геофизика. 1985. № 1. С. 6–12.
- Хоментовский В. В. Байкалий Сибири (850–650 млн лет) // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 4. С. 313–333.
- Хоментовский В. В., Постников А. А. (2001) Неопротерозойская история развития Байкало-Вилуйской ветви Палеоазиатского океана // Геотектоника. 2001. № 3. С. 3–21.
- Хоментовский В. В., Постников А. А., Файзуллин М. Ш. (1999) Байкалий — эратема неопротерозоя // Докл. АН. 1999. Т. 365. № 5. С. 677–679.
- Хоментовский В. В., Федоров А. Б., Карлова Г. А. (1998) Нижняя граница кембрия во внутренних разрезах Сибирской платформы // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1998. Т. 6. № 1. С. 3–11.
- Хоментовский В. В., Шенфиль В. Ю., Пятилетов В. Г. (1997) Основные проблемы стратиграфии доусольских отложений внутренних районов Сибирской платформы // Геология и геофизика. 1987. № 11. С. 3–11.
- Чумаков Н. М., Капитонов И. Н., Семихатов М. А., Леонов М. В., Рудько С. В. (2011) Возраст верхней части патомского комплекса Средней Сибири: изотопные датировки обломочных цирконов никольской и жербинской свит // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2011. Т. 19. № 2. С. 115–119.
- Чумаков Н. М., Красильников С. С. (1991) Литологические особенности рифейских тиллоидов Уринского поднятия // Литология и полезные ископаемые. 1991. № 3. С. 58–78.
- Чумаков Н. М., Покровский Б. Г., Мележес В. А. (2007) Геологическая история патомского комплекса, поздний докембрий, Средняя Сибирь // Геология. Доклады РАН. 2007. Т. 413. № 3. С. 379–383.
- Шатский Н. С. (1957) К вопросу о палеозойских спорах в криворожской серии Украинского докембрия // Изв. АН СССР. Сер. геологическая. 1957. № 4. С. 15–19.
- Beardall J. (2009) Allometry and stoichiometry of unicellular, colonial, and multicellular phytoplankton // New Phytol. 2009. V. 181. P. 295–309.
- Chumakov N. M., Semikhatov M. A. (1981) Riphean and Vendian of the USSR // Precamb. Res. 1981. V. 15. P. 229–253.
- Cohen P. A., Knoll A. H., Kodner R. B. (2009) Large spinose microfossils in Ediacaran rocks as resting stages of ear-

- ly animals // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2009. V. 106. P. 6519–6524.
- Condon, D., Zhu M. Y., Bowring S., Wang W., Yang A. H., Jin Y. G. (2005) U–Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China // *Science*. 2005. V. 308. P. 95–98.
- Fedonkin M. A., Sokolov B. S., Semikhatov M. A., Chumakov N. M. (2007) Vendian versus Ediacaran: priorities, contents, prospective. In *The Rise and Fall of the Vendian (Ediacaran) biota. Origin of the Modern Biosphere*. Transaction of the International Conference on the IGCP Project 493. Geos, Moscow. 2007. P. 78–82.
- Finkel Z., Sebbo J., Feist-Burkhardt S., Irwin A. (2007) A universal driver of macroevolutionary change in the size of marine phytoplankton over the Cenozoic // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2007. V. 104. P. 20416–20420.
- Grey K. (2005) Ediacaran palynology of Australia. *Mem. Assoc. Australas. Palaeontol.* 2005. V. 31. 439 p.
- Grey K., Calver C. R. (2007) Correlating the Ediacaran of Australia. In book: *The rise and fall of the Ediacaran biota*. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 2007. V. 286. P. 115–135.
- Halverson G. P., Dudás F. Ö., Maloof A. C., Bowring S. A. (2007) Evolution of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composition of Neoproterozoic seawater // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2007. V. 256. P. 103–129.
- Hoffmann K. H., Condon D. J., Bowring S. A., Crowley J. L. (2004) A U–Pb zircon age from the Neoproterozoic Ghaub Formation, Namibia: Constraints on Marinoan glaciation // *Geology*. 2004. V. 32. P. 817–820.
- Hua H., Chen Z., Yuan X. L., Xiao, Cai Y. (2010) The earliest Foraminifera from southern Shaanxi, China // *Science China — Earth Science*. 2010. V. 53. P. 1756–1764.
- Knoll A. H. (1992) Vendian microfossils in metasedimentary cherts of the Scotia Group, Prins Karls Forland, Svalbard // *Palaeontology*. 1992. V. 35. P. 751–774.
- Le Guerroue E., Allen P. A., Cozzi A. (2006 a) Parasequence development in the Ediacaran Shuram Formation (Nafun Group, Oman): high-resolution stratigraphic test for primary origin of negative carbon isotopic ratios. *Basin Research*. 2006. V. 18. P. 205–219.
- Le Guerroue E., Allen P. A., Cozzi A., Etienne J. L., Fanning M. (2006 b) 50 Myr recovery from the largest negative  $\delta^{13}\text{C}$  excursion in the Ediacaran ocean // *TerraNova*. 2006. V. 18. P. 147–153.
- Marcus N. H., Boero F. Minireview: The importance of benthic-pelagic coupling and the forgotten role of life cycles in coastal aquatic systems // *Limnol. Oceanogr.* 1998. V. 43. P. 763–768.
- Martin M. W., Grazhdankin D. V., Bowring S. A., Evans D. A. D., Fedonkin M. A., Kirschvink J. L. (2000) Age of Neoproterozoic bilaterian body and trace fossils, White Sea, Russia: Implications for metazoan evolution // *Science*. 2000. V. 288. P. 84–845.
- Moczydlowska M. (2005) Taxonomic review of some Ediacaran acritarchs from the Siberian Platform // *Precambrian Res.* 2005. V. 136. P. 283–307.
- Moczydlowska M. (2010) Life cycle of Early Cambrian microalgae from the Skiagia-plexus acritarchs // *J. Paleontol.* 2010. V. 84. P. 216–230.
- Moczydlowska M., Vidal G. (1988) How old is the Tommotian? // *Geology*. 1988. V. 16. P. 166–168.
- Moczydlowska M., Vidal G., Rudavskaya, V. A. Neoproterozoic (Vendian) phytoplankton from the Siberian Platform, Yakutia // *Palaeontology*. 1993. V. 36. P. 495–521.
- Moczydlowska M., Schopf J. W., Willman S. (2010) Micro- and nano-scale ultrastructure of cell walls in Cryogenian microfossils: revealing their biological affinity // *Lethaia*. 2010. V. 43. P. 129–136.
- Porter S. M., Mesterfeld R., Knoll A. H. (2003) Vase-shaped microfossils from the Neoproterozoic Chuar Group, Grand Canyon: A classification guided by modern testate amoebae // *J. Paleontol.* 2003. V. 77. P. 409–429.
- Rieu R., Allen P. A., Cozzi A. et al. (2007) A composite stratigraphy for the Neoproterozoic Huqf Supergroup of Oman: integrating new litho-, chemo- and chronostratigraphic data of the Mirbat area, southern Oman // *J. Geol. Soc. London*. 2007. V. 164. P. 997–1009.
- Sarjeant W., Lacalli T., Gaines G. (1987) The cysts and skeletal elements of dinoflagellates: Speculations on the ecological causes for their morphology and development // *Micropaleontology*. 1987. V. 33. P. 1–36.
- Semikhatov M. A. (1991) General Problems of Proterozoic Stratigraphy in the USSR. *Soviet Sci. Rev. Sec. G. Geol. Rev. N. Y.*: Harwood acad. publ. 1991. V. 1. Pt. 1. 192 p.
- Sergeev V. N. (2009) The distribution of microfossils assemblages in Proterozoic rocks // *Precambrian Res.* 2009. V. 173. P. 212–222.
- Sergeev V. N., Knoll A. H., Vorob'eva N. G. (2011) Ediacaran Microfossils from the Ura Formation, Baikal-Patom Uplift, Siberia: Taxonomy and Biostratigraphic Significance // *J. Paleontol.* 2011. V. 85. P. 987–1011.
- Sovietov Yu. K. (2002) Vendian forland basin of the Siberian cratonic margin: Paleopangean accretionary phases // *Rus. J. Earth Sci.* 2002. V. 4. P. 363–387.
- Talyzina N., Moczydlowska M. (2000) Morphological and ultrastructural studies of some acritarchs from the Lower Cambrian Lukati Formation, Estonia // *Rev. Palaeobot. Palynol.* 2000. V. 112. P. 1–21.
- Tappan H. (1980) *The Paleobiology of Plant Protists*. Freeman W. H., San Francisco. 1980. 1028 p.
- Tiwari M., Knoll A. H. (1994) Large acanthomorphic acritarchs from the Infrakrol Formation of the Lesser Himalayas and their stratigraphic significance // *Himalayan Geol.* 1994. V. 5. P. 193–201.
- Van Waveren I., Marcus N. H. (1993) Morphology of recent copepod egg envelopes from Turkey Point, Gulf of Me-

- xico, and their implications for acritarch affinity // *Special Papers in Paleontology*. 1993. V. 48. P. 111–124.
- Vorob'eva, N. G., Sergeev V. N., Knoll A. H. (2007) Microfossil assemblages from the Vychegda Formation of the East European Platform passive margin — a biostratigraphic model for the Upper Riphean (Cryogenian)/Vendian (Ediacaran) boundary. In book: *The Rise and Fall of the Vendian (Ediacaran) biota. Origin of the Modern Biosphere. Transaction of the International Conference on the IGCP Project 493*. Geos, Moscow. 2007. P. 42–46.
- Vorob'eva, N. G., Sergeev V. N., Knoll A. H. (2009 a) Neoproterozoic microfossils from the Northeastern margin of the East European Platform // *J. Paleontol.* 2009. V. 83. P. 161–192.
- Vorob'eva N. G., Sergeev V. N., Knoll A. H. (2009 b) Neoproterozoic microfossils from the margin of the East European Platform and the search for a biostratigraphic model of lower Ediacaran rocks // *Precambrian Res.* 2009. V. 173. P. 163–169.
- Walter M. R., Veever J. J., Calver C. R. et al. (2000) Dating the 840–544 Ma Neoproterozoic interval by isotopes of strontium, carbon, and sulfur in sea water, and some interpretative models // *Precambrian Res.* 2000. V. 100. P. 371–433.
- Willman S., Moczydlowska M., Grey K. (2008) Neoproterozoic (Ediacaran) diversification of acritarchs — a new record from the Munaroo 1 drillcore, eastern Officer Basin, Australia // *Rev. Palaeobot. Palynol.* 2006. 139, 17–40.
- Willman S., Moczydlowska M. Ediacaran acritarch biota from the Giles 1 drillhole, Officer Basin, Australia, and its potential for biostratigraphic correlation // *Precambrian Res.* 2008. V. 162. P. 498–530.
- Xiao S., Knoll A. H. (2000) Phosphatized animal embryos from the Neoproterozoic Doushantuo Formation at Weng'an, Guizhou Province, South China // *J. Paleontol.* 2000. V. 74. P. 767–788.
- Yin L., Zhu M., Knoll A. H., Yuan X., Zhang J., Hu J. (2007) Doushantuo embryos preserved inside diapause egg cyst // *Nature*. 2007. V. 446. P. 661–663.
- Yin L., Zhu M., Yuan X. (2008) New data on Tianzhushania — an Ediacaran diapause egg cyst from Yichang, Hubei // *Acta Palaeontologica Sinica*. 2008. V. 47. P. 129–140 (In Chinese).
- Zhang Y., Yin L., Xiao S., Knoll A. H. (1998) Permineralized fossils from the Terminal Proterozoic Doushantuo Formation, South China // *Paleontol. Soc. Mem.* 1998. V. 50. 52 p.
- Zhou C., Xie G., McFadden K., Xiao S., Yuan X. (2007) The diversification and extinction of Doushantuo-Pertataka acritarchs in South China: causes and biostratigraphic significance // *Geol. J.* 2007. V. 42. P. 229–262.

---

## РЕЗУЛЬТАТЫ БИОСТРАТИГРАФИЧЕСКОГО, ЛИТОЛОГИЧЕСКОГО И ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ЭКОСИСТЕМНЫХ СОБЫТИЙ РУБЕЖА ПАЛЕОЦЕНА И ЭОЦЕНА

---

*М. А. Ахметьев, Г. Н. Александрова, В. Н. Беньямовский, Ю. О. Гаврилов,  
Н. И. Запорожец, С. М. Ляпунов, Т. В. Орешкина, К. А. Печникова,  
Б. Г. Покровский, Е. А. Щербинина*

*Геологический институт РАН.  
akhmetiev@ginras.ru*

События палеогена на рубеже палеоцена и эоцена известны под аббревиатурой РЕТМ (Палеоцен-Эоценовый Термальный Максимум). Аномальное потепление кайнозоя составляло одну из сторон глобальных экосистемных событий. Они также заключались в массовом вымирании бентосных фораминифер, изменении фауны млекопитающих, таксономической и экологической перестройке комплексов микропланктона, редукции формальных таксонов макро- и микрофоссилий высших растений. Эти события были обусловлены и происходили на фоне отрицательных изотопных аномалий  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ , лучше выраженных в пределах окраинного океанического шельфа и эпиконтинентальных морей. Рассмотрены последовательность и причины возникновения кризисных явлений, масштабы их проявлений, раскрыты механизмы теплопереноса, обеспечившие глобальное распределение тепла на планете. Детально изучены микропланктон (диатомовые водоросли, фораминиферы, органикостенный фитопланктон), а также растительные мега- и микрофоссилии из разрезов средних широт Центральной Евразии. Уточнены уровни смены в разрезах эпизода РЕТМ комплексов микропланктона и отмечено появление тератоморф в разных его группах. Важнейшими инструментами теплопереноса в тропическом поясе были пассатные ветры и течения. В средних и отчасти в верхних широтах их сменяли муссонные. Благодаря муссонам происходило более равномерное распределение тепла в поверхностной оболочке Земли по обе стороны экватора. Обосновано существование в раннем палеогене Центральной Евразии меридиональной системы морского теплопереноса из Тетиса в Арктику.

### Введение

Проводившееся в рамках программы Президиума РАН изучение экосистемных событий в пограничных интервалах подразделений геохронологической шкалы выявило различие природы происходивших кардинальных биосферных преобразований. В одних случаях они вызывались экстремальными амплитудами эвстатических колебаний, особенно в начале или при завершении «ледниковых» периодов и эпох (переходные ин-

тервалы рифея и венда, ордовика и силура, эоцена и олигоцена), в других случаях — комплексом причин. Среди них, наряду с прочими, заметная роль отводилась изменению магнитного поля Земли («смена полярности», «перемагничивание») (граница перми и триаса), импактным событиям (граница мела и палеогена), а также изотопно-геохимическим аномалиям аноксической природы («океанические» события среднего мела). Приведенным перечнем эти причины не ограничиваются. При изучении пограничных интервалов установлено следующее:

- 1) масштабы преобразований не всегда соответствуют рангу границ хроностратиграфической шкалы;
- 2) с разными причинами биосферных событий связаны неадекватное поведение на рубежах

---

Авторы приносят глубокую благодарность всем сделавшим полезные замечания по содержанию статьи. Исследования выполнялись и финансировались программой Президиума РАН № 25. Некоторые дорогостоящие аналитические работы были выполнены благодаря поддержке Госконтракта № 16.740.11.0050 и гранта РФФИ № 11-05-00431.



перестроек тех или иных групп биоты и масштабы изменения биоразнообразия. На некоторых этапах в большей степени редуцирует бентос и представители наземной биоты (граница палеоцена и эоцена); на других — планктонные микроорганизмы, особенно карбонатные (граница мела и палеогена). Иногда происходят более масштабные поражения биоты (граница перми и триаса);

- 3) одни границы совпадают с кардинальными изменениями магнитного поля (смена магнитохронов), что нередко используется при их латеральном прослеживании этих границ. На других границах вообще не происходит изменений магнитного поля и они нередко оказываются внутри эпизодов магнитостратиграфической шкалы (граница мела и палеогена). Такие границы устанавливаются только по совокупности абиотических и биотических событий. К ним относятся активизация вулканизма, экстремальное понижение уровня Мирового океана, похолодания, отчасти импактные причины, а также редукция меридиональных проливов, обеспечивающих теплоперенос из низких в высокие широты. Главными же в установлении границ остаются данные биостратиграфии;
- 4) события абиотической природы на некоторых границах связаны с эндогенными процессами в коре и мантии или вызываются внешними по отношению к Земле причинами и обусловлены процессами, происходящими в пределах солнечной системы;
- 5) климатические изменения фиксируются практически на всех границах, но их амплитуда и направленность обычно различны.

Таким образом, без сомнений, пограничные интервалы нуждаются в «качественной» систематизации и своего рода их типизации путем сравнительного анализа событий, сходных по своей природе и причинам, их вызывающим. В перспективе, по-видимому, возможна периодизация и даже «унификация» однотипных биосферных рубежей.

Рассмотрен пограничный интервал палеоцена и эоцена и представленные результаты дополняют ранее начатые исследования (Ахметьев и др., 2008). Этот интервал выбран не случайно, так как он является наиболее показательным по разнообразию событий как с точки зрения развития биоты

(редукция бентосных фораминифер, перестройка комплексов крупных позвоночных), так и по изотопно-геохимическим характеристикам. Климатический оптимум кайнозоя, приуроченный к этому рубежу, известен под аббревиатурой PETM (Палеоцен-Эоценовый Термальный Максимум). Температура поверхностных вод близ полюса в это время достигала 20 °C и выше (Moran et al., 2006). Наши исследования коснулись не только событий PETM, но также предшествовавших и последовавших за этим интервалом. В процессе работы возникла необходимость отдельного рассмотрения причин глобального потепления, ранее рассмотренных участниками Программы (Гаврилов, Щербинина, 2004), и механизма теплопереноса, обеспечивающего стабильную подачу тепла в высокие широты. Потепление было глобальным, источники аномального тепла — дискретными, это требовало уточнения внутренней структуры самого эпизода PETM, связанной с последовательностью событий как в пределах самого эпизода, так и в более широком интервале раннего палеогена. Этого можно было добиться только при детализации исследований на комплексной палеонтолого-геохимической основе. Поэтому в статье большое место уделено результатам изучения морского микропланктона и результатам геохимических и изотопных исследований.

Решение перечисленных задач, особенно второй, связанной с уточнением механизма теплопереноса, по нашему мнению, полнее раскрывает главные черты этого одного из наиболее масштабных биосферных кризисов фанерозоя.

Основными объектами изучения были разрезы Центральной Евразии, входящие в три области седиментации: карбонатную, терригенно-карбонатную и кремнисто-терригенную, — различавшиеся и составом биоты. Последовательно рассмотрены пограничные слои палеоцена и эоцена северных регионов Пакистана и Индии (Северный Тетис), а также Среднеазиатской и Казахстанской частей Туранской плиты (область распространения горюче-сланцевой формации). Завершаются они описанием событий PETM в Тургайском прогибе, Западной Сибири, включая ее приарктический сектор. По представлениям авторов, именно в пределах этой протяженной меридиональной полосы в позднем палеоцене и раннем эоцене стабильно осуществлялся морской теплоперенос от экватора

в полярные широты. Что касается воздушного переноса тепла над континентами в конце палеоцена и в раннем эоцене, то следствием его является давно отмеченное смещение границ распространения вечнозеленых флор в высокие широты по обе стороны от экватора.

Проблема морского теплопереноса в раннем палеогене по меридиональному каналу в центре Евразийского континента предварительно была рассмотрена М. А. Ахметьевым (*Akhmetiev, 1996*). Этот канал выполнял функцию своего рода отопительной батареи для высоких широт и в мезозое. Д. П. Найдиным (*2001*) он был назван «меридиональным терморегулятором» и был положен им в основу обоснования поздне мелового потепления климата в высоких широтах Центральной Евразии.

## 1. Исторический обзор

Граница палеоцена и эоцена в Западной Европе — отделов палеогена, предложенных в XIX веке В. Шимпером и Ч. Ляйелем — обычно обсуждалась в связи с уточнением позиции спарнакских слоев и их соотношения с морскими отложениями танетского яруса. Несмотря на широкое распространение сапропелитов в спарнакских слоях Парижского бассейна, они до самых последних лет не привлекали к себе внимания как к важному индикатору биосферных событий прошлого. В Советском Союзе граница палеоцена и эоцена определилась в 80-х годах прошлого столетия при переходе от региональной Крымско-Кавказской шкалы палеогена к Международной, и связана она с уточнением объема и границ зон карбонатного микропланктона. Этот рубеж, как знаковый биосферный в геологической истории фанерозоя, начал привлекать внимание только с конца 70-х годов XX века, а более тщательный анализ его с разных позиций стал предприниматься лишь с рубежа 1980-х и 1990-х годов. За пределами СССР толчком к изучению событий на границе палеоцена и эоцена послужило проведение нефтепоисковых работ в Северном море и глубоководное бурение в Северной Атлантике.

На первых порах интерес к пограничному интервалу в южных регионах бывшего СССР проявляли специалисты по горючим ископаемым,

предвосхитив тем самым заключения последних десятилетий о высоком содержании в этом интервале органического углерода, а также приуроченных к нему отрицательных изотопных аномалий  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ .

С выделением во второй половине прошлого столетия Амударьинского и Сырдарьинского горюче-сланцевых бассейнов в Южном Узбекистане, Байхожинского в Южном Казахстане, а также Байсунского в Западном Таджикистане и в соседних районах Туркмении (*Нишанходжаев и др., 1974; В. В. и Э. С. Олейник и др., 1973; Поплавко и др., 1978*) возрос интерес к горючим сланцам как к источнику сконцентрированных в них редких, рассеянных и некоторых других элементов (S, P, V, Cu, Mo, Ni, Re, Ba). Это делало сланцы весьма привлекательными для комплексного использования. Были уточнены стратиграфическая позиция и пространственное размещение горюче-сланцевой формации. Она повсеместно залегает в нижней части сузакской свиты (региояруса) О. С. Вялова и ее возрастных аналогов к северу от единого горюче-сланцевого поля. О. С. Вялов обратил внимание на частые находки рыбных остатков в горючих сланцах, а также глинах их кровли и подошвы. Это дало ему основание выделить в нижней части сузакской свиты «рыбные» слои. В Таджикской впадине (*Давидзон и др., 1982*) пласты сланцев сосредоточены в нижней половине каптарских слоев гиварского горизонта — возрастного аналога сузакского региояруса. Выяснено, что максимальную мощность и площадное распространение горюче-сланцевая формация имеет в осевых частях прогибов запада Таджикской впадины и Северного Афганистана, Бухаро-Каршинского района Западного Узбекистана и смежных районов Юго-Восточной Туркмении (Бадхыз, Марыйский и Приамударьинский районы), восточных Кызылкумов и низовьев Сырдарьи. Таким образом, сланцами образовано единое четковидное субмеридионально ориентированное поле. Афганские разрезы являются промежуточными между разрезами Таджикской впадины и Бадхызом. Горючие сланцы в Афганистане выявлены Советско-Афганской геологической экспедицией и прослежены скважинами в пределах XX «платформы Северного Афганистана», занимающей более 30% территории республики (*Геология и полезные ископаемые Афганистана, 1980*).

Некоторые выводы пионеров исследования горюче-сланцевой формации особенно важны. Они позволяют более точно наметить пространственное положение основного канала морского теплопереноса из низких широт на рубеже палеоцена и эоцена. Уже на ранней стадии изучения горюче-сланцевой формации в середине 70-х годов была подчеркнута роль Амударьинского разлома в ее пространственном ограничении с запада. Был также отмечен переход горючих сланцев при их насыщении пелитовым материалом по периферии бассейнов в сапропелиты и битуминозные глины при увеличении фосфоритности осадков (Нишанходжаев и др., 1974). К северу от Арала в направлении к Тургайскому прогибу сланцы при их насыщении пелитовой составляющей также замещаются сапропелитами и битуминозными глинами.

Обзор местонахождений горючих сланцев Средней Азии и Южного Казахстана дан в статье Н. Г. Музылева и др. (1994) в соавторстве со среднеазиатскими геологами. Кроме подтверждения их стратиграфической позиции (Музылов, 1989; Музылев, Беньямовский, Табачникова, 1989; Beniamovsky et al., 1999) (зона *Globorotakia aequa* = верхняя часть зоны *Acarinina acarinata* по фораминиферам и средняя часть нанопланктонной зоны *Discoaster multiradiatus* (NP9)), более определенно была намечена связь их накопления с трансгрессивным импульсом, последовавшим за регрессией и размывом подстилающих осадков. Отмечено и другое важнейшее событие в изотопной летописи палеогена — высокоамплитудная отрицательная аномалия  $\delta^{13}\text{C}$ , приуроченная к этим сланцам.

Много внимания горючим сланцам, уточнению роли аноксических событий в их формировании на рубеже палеоцена и эоцена уделял Ю. О. Гаврилов. Он занимался их геохимическим изучением, реконструкцией условий образования и выяснением природы органического вещества горючих сланцев. Было доказано, что их возрастными аналогами за пределами Средней Азии являются широко распространенные в южных районах бывшего СССР горизонты сапропелитов и битуминозных темноокрашенных глин. Индивидуально или в соавторстве, а также в коллективных статьях с Н. Г. Музылевым и Ю. О. Гавриловым были подведены итоги биостратиграфических и геохимических исследований сапропелитов

и горючих сланцев на всей территории юга бывшего СССР. Они отражены во многих публикациях (Музылев и др., 1994; Музылев и др., 1989, 1996; Гаврилов и др., 1997; Ступин, Музылев, 2001). Наиболее всесторонне аспекты, связанные с эпизодом РЕТМ (причины потепления климата, поведение различных групп микропланктона, особенности изотопии  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ), рассмотрены Гавриловым и Щербининой (2004). Изучение событий на границе палеоцена и эоцена коснулись центральных и даже северных регионов России, где в строении толщ принимали участие уже не карбонатные, а кремнистые породы, в которых органические прослои были не столь отчетливо выражены. Эти публикации служили базой исследований последнего десятилетия.

Важной стороной работ было выяснение состава и источника органического вещества в горючих сланцах и сапропелитах, доказывалось участие в их составе, наряду с морской, органики наземного происхождения (Гаврилов и др., 1994).

На присутствие цианобактерий и динофлагеллат в составе горючих сланцев Таджикской депрессии и Гиссарского хребта обратили внимание В. В. и Э. С. Олейник (1979). Они отметили обилие этих фоссилий в сланцах, но особенно во вмещающих их глинах. Часть диноцист Э. С. Олейник отнесла к роду *Wetzeliiella*. Род *Apectodinium*, к которому эти цисты в действительности принадлежат, в то время еще не был описан. С начала 1990-х годов широкое распространение в сапропелитах и битуминозных глинах Северного Кавказа, Западной Сибири, Зауралья и Северного Казахстана видов рода *Apectodinium*, включая *A. augustum*, было отмечено Н. И. Запорожцем, И. А. Кульковой и О. Н. Васильевой. Это позволило им уточнить возраст вмещающих их региональных стратонов. Н. И. Запорожец по собственным пробам, а также отобранным Н. Г. Музылевым, а позже Ю. О. Гавриловым и Е. А. Щербининой из северокавказских и среднеазиатских разрезов (Хеу, Медани, Торанглы, Курпай и другие) были описаны комплексы органикостенного фитопланктона. Ею впервые было обращено внимание на аномальное строение стенок цист некоторых таксонов (тератоморфы). Это явление она связывала со специфической экологической обстановкой их обитания (Ахметьев, Запорожец, 1996). Позже аномальное строение микропланктона в описываемом интервале авто-

рами статьи отмечено и в других группах: нанопланктоне (Щербинина), диатомовых (Орешкина), фораминифер (Беньямовский, Ступин). В указанной выше статье Н. И. Запорожец было подчеркнуто большое участие цианобактерий и аморфного органического вещества неуставленной природы в наиболее обогащенных органикой слоях и массовое распространение диноцист в межсланцевых осветленных прослоях. Исследования предшественниц продолжили Г. Н. Александрова и А. И. Яковлева. Они уточнили состав органикостенного фитопланктона, отразив «поведение» диноцист в слоях эпизода РЕТМ и вмещающих их глинах. Кремневый фитопланктон пограничных слоев палеоцена и эоцена начал систематически изучаться в России в текущем столетии (Radionova et al., 2001; Oreshkina et al., 2003, 2004). Геохимические исследования, проводимые Ю. О. Гавриловым в последние годы, сопровождались изучением стабильных изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  Б. Г. Покровским, а также нанопланктона Е. А. Щербининой.

Промежуточные итоги изучения в последние годы биосферных событий на границе палеоцена и эоцена, финансируемые Программой, представлены в коллективных статьях ее участников (Ахметьев и др., 2008, 2010; Гаврилов и др., 2010).

За рубежом изотопная аномалия  $\delta^{13}\text{C}$  была отмечена в работах Э. Шеклтона (Shackleton, 1986), а позже Р. Летолле и М. Ренардом (Letolle, Renard, 1990) при описании одного из разрезов Умбрии (Италия). Рассмотрены проблемы климатических и экосистемных событий на палеоцен-эоценовой границе (Rea et al., 1990), а также поведение стабильных изотопов и потепление в конце палеоцена (Kennet, Stott, 1990, 1991). На материалах Североморского бассейна проводилось геохимическое изучение палеоценовых и эоценовых тефр (Morton, Knox, 1990). Уточнению положения границы палеоцена и эоцена, а также характеристике биосферных событий на этой границе были посвящены тематические исследования по одному из проектов МПГК в конце 1980-х годов. Вымиранию бентосных фораминифер посвящена статья К. Кайо (Kaiho, 1994). События на границе палеоцена и эоцена в разных регионах Земного Шара обсуждались на совещаниях Международной подкомиссии по палеогеновой системе (Швеция, США, Бельгия, Испания, Новая Зеландия, Австрия). Их обзор дан Ю. О. Гавриловым и

Е. А. Щербининой (2004). В последние годы исследования эпизода РЕТМ в Высокоширотной Арктике были проведены по керну скважин, пробуренных Международной Полярной экспедицией на хр. Ломоносова (Moran et al., 2006 и серия коллективных публикаций).

Обоснование особенностей перераспределения тепла в поверхностной оболочке планеты в период экстремального потепления требует краткого рассмотрения итогов изучения пограничного интервала в тропических регионах Центральной Евразии. Некоторые исследователи, начиная с первой половины прошедшего столетия, отмечали общность состава бентосной и планктонной биоты позднего палеоцена и раннего эоцена по обе стороны Альпийско-Гималайского пояса. Э. М. Бугрова (1987, с. 90), ссылаясь на данные М. Каевар, писала: «В ассоциациях средне- и позднепалеоценовых фораминифер Афганистана содержатся крупные скульптурированные раковины родов *Rotalia*, *Miscellania*, *Ranickotalia*, *Parartotalia*, известные также в разрезах Пакистана и Индии. Севернее (Таджикистан, юго-восточная часть Туркмении) в разрезах нижнего и низов верхнего палеоцена найдены *Nummulites*, *Lockhartia*, многочисленные *Quinqueloculina*. Это, по-видимому, фауна мелководного шельфа северной части тропической области». Далее она заключает: «Можно определенно говорить о связях с тропическими бассейнами Индии и Пакистана» (там же, с. 90). Эти заключения Э. М. Бугровой разделяет Е. Ю. Закревская (2011) в обобщающем исследовании крупных фораминифер. Морская биота пограничных слоев палеоцена и эоцена Малых или Передних Гималаев, северных пограничных районов Индии и Пакистана, Соляного хребта, Сулейман-Киртарской области неоднократно рассматривалась в статьях последней четверти прошлого столетия (Saxena, Sarcar, 1983; Loyal, Gupta, 1990 и другие). Л. Эдвардс (Edwards, 1992) из кровли танетских отложений Соляного хребта описан *Apectodinium augustum*. Из содержания таблицы распространения раннепалеогеновых планктонных и крупных фораминифер шельфовых бассейнов Верхнего Инда (Weiss, 1993, figs. 3, 12) удается более четко определить интервал самого активного биотического обмена между бассейнами Индии, Пакистана, Южного Афганистана и Средней Азии. В северной акватории Индийского океана он приходится на

вторую половину танета – ранний ипр (зоны *Morozovella velascoensis* (= *Acarinina acarinata*) и *Morozovella subbotinae* (Крашенинников, Басов, 2007)).

Работы последних лет (Sarma, 2006; Mirza, Sheikh, 2006) дополняют сведения о строении узкой полосы шельфа Северного Тетиса (s. str. — латин. — «в узком смысле», в отличие от s. l. — «в широком смысле») с указанием на распространение в слоях эпизода РЕТМ *Apectodinium augustum*. Утверждается, что первое появление вида зафиксировано именно в этом регионе. Более четкое разграничение получили две основные структурно-фациальные зоны Кохатского бассейна Северного Инда. На севере шельфовые осадки раннего палеогена встроены в аллохтонные шарьяжные структуры, а в южной зоне в купольных поднятиях они перемежаются с лагунами.

## 2. О причинах экосистемного кризиса на рубеже палеоцена и эоцена и об источниках глобального потепления

В течение последней четверти века одной из сторон деятельности Международной Стратиграфической подкомиссии по палеогеновой системе было всестороннее обсуждение биотических и абиотических событий на рубеже палеоцена и эоцена с выяснением причин экосистемного кризиса. Была утверждена граница между палеоценом и эоценом по уровню массового исчезновения бентосных фораминифер (BFE), зафиксированному в стратотипическом разрезе границы в Дабабья (Египет) (Alegret et al., 2005; Aubry et al., 2007), где она совпадает с углеродным изотопным экскурсом  $\delta^{13}\text{C}$  (CIE).

Из всей совокупности событий раннего палеогена на Земном Шаре наиболее значительной по своим масштабам была коллизия Индостанского субконтинента и Евразийской плиты. Поэтому многие рассматривают все последовавшие за этим климатические, океанические и изотопные события на рубеже палеоцена и эоцена как результат этой коллизии (Гаврилов, Щербинина, 2004, с. 524). Однако необходимо иметь в виду, что начало заметных изменений в седиментационном режиме по обе стороны современного Альпийско-Гималайского пояса стало проявляться только с середины эоцена. До этого однородные глинисто-карбонат-

ные осадки формировались в условиях мелководного шельфа единого морского бассейна, разделенного проливом. Этот бассейн занимал северную окраину Индостанского суперконтинента, Северо-Афганскую платформу, Таджикскую впадину и Бадхыз. По мере сокращения морских акваторий из-за начавшихся поднятий тонкообломочные осадки стали сменяться грубыми песчаными и пестроцветами. Критическое сближение двух континентов, вероятно, спровоцировало экстремальную регрессию в конце танета, а затем высокоамплитудную раннеэоценовую трансгрессию в интервале 56–54 млн лет.

При оценке событий раннего эоцена отмечалось (Slotnik et al., 2011), что в период с 58 до 52–50 млн лет (оптимум раннего эоцена (ЕЕСО)) глобальные среднегодовые температуры возросли на 6 °C. Это повышение происходило в коротких интервалах, разделенных «стазисами». Наиболее заметными (до 200 тыс. лет) были палеоцен-эоценовый термальный максимум (РЕТМ) и эоценовый термальный максимум (ЕТМ-2). Кроме них были отмечены еще по крайней мере четыре малоамплитудных потепления (Н-1, Н-2 и др.). Непродолжительные «гипертермалы» сопровождалась в системе океан—атмосфера повышенным содержанием  $\text{C}_{\text{орг.}}$ , появлением отрицательных изотопных аномалий  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ , а также активизацией континентального выветривания.

Существуют две точки зрения на причины событий РЕТМ, которые не противоречат, а скорее дополняют друг друга, проявляясь совместно. Первая из них аргументирована Ю. О. Гавриловым и Е. А. Щербининой. Опираясь на разрезы эпиконтинентального Перитетиса с шельфовой и прибрежной седиментацией, они так рисуют последовательность событий. Позднепалеоценовая регрессия с амплитудой в десятки метров освободила от моря низменные пенеппенизированные участки суши. В условиях влажного климата особенно в западных и центральных частях Перитетиса сформировались гумидные ландшафты. Они служили источником накопления большой массы органического вещества и биофильных элементов с образованием метана. Последний поступал в атмосферу, окислялся до  $\text{CO}_2$  с образованием легкой углекислоты. «Значительные массы  $\text{CO}_2$ , во-первых, способствовали развитию парникового эффекта, и во-вторых, образованию изотопно-лег-

ких карбонатов и органического вещества как в морских обстановках, так и на суше. Повышение температуры привело к появлению отрицательной кислородной изотопной аномалии  $\delta^{18}\text{O}$  в отложениях этого возраста» (Гаврилов, Щербина, 2004, с. 534). Другая точка зрения на ту же проблему также связывается с увеличением содержания в атмосфере  $\text{CO}_2$  и, как следствие, с парниковым эффектом. Однако предполагается, что ее источником было быстрое разложение газогидратов, поступавших непосредственно из фундамента с образованием углекислоты за счет окисления метана (Dickens, 2000; Dickens et al., 2003).

При изучении разрезов морских шельфовых отложений Перитетиса в эпизоде PETM было обращено внимание на отличия в строении среднеазиатских разрезов от западноказахстанских, крымско-кавказских и западносибирских.

Среднеазиатская группа разрезов в интервале PETM представлена горючими сланцами, образующими нередко единую пачку с высоким содержанием  $\text{C}_{\text{орг.}}$  и большими отрицательными значениями изотопов  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ . Обычно эта пачка разделена прослоями слабо битуминозных глин с низкими значениями тех же изотопов. Органическое вещество горючих сланцев состоит из цианобактерий и в меньшей степени органикостенного фитопланктона. Представители других групп микропланктона встречаются обычно только в светлоокрашенных разностях.

Западноказахстанско-Северокавказская группа разрезов, насыщенная пелитовым материалом, как в самом Перитетисе, так и во внутренних бассейнах с терригенно-кремнистой седиментацией (Западная Сибирь) представлена сапропелитами и битуминозными глинами с более низким содержанием  $\text{C}_{\text{орг.}}$ , а также изотопов углерода и кислорода. Состав биоты и ее структура самого эпизода PETM более сложная.

Горючие сланцы Средней Азии и Северного Афганистана имеют четкий тектонический контроль. Они не распространяются западнее Амударьинского разлома и системы разломов на его северном продолжении, проявивших активность в раннем палеогене. Поддерживая представление о приоритете в формировании горючих сланцев органического вещества морского происхождения, трудно согласиться с утверждением об их локализации только в аридной зоне с дефицитом расти-

тельной органики, сносимой в бассейн. Этому противоречат данные палинологии (Практическая стратиграфия, 1990, с. 162), а также присутствие каолинита — показателя влажности в сузакских глинах Бадхыза (Солун и др., 1961, с. 66).

Возможно появление горючих сланцев при потеплении климата обусловлено механизмом их формирования, описанным Р. Диккенсом с соавторами. В пользу этого свидетельствует и тектонический контроль в их локализации, ограничении с запада активными разломами.

Те, кто объясняет причину глобального потепления выносом большого объема органики в морские бассейны, обычно обосновывают это результатами изучения разрезов, расположенных в пределах континентальных окраин и внутренних морей. Это подтверждается данными о распространении  $\text{C}_{\text{орг.}}$  в современных морских и осадках Земного Шара (рис. 1). Полоса аккумуляции с повышенным содержанием  $\text{C}_{\text{орг.}}$  прихотливо огибает все континенты, строго следуя положению береговой линии, нигде не выходя за пределы шельфовой зоны. Трудно согласиться с этим, когда этот вывод распространяется на внутренние части океанических бассейнов, а также на поднятия на континентах. Известно, что основные буроугольные месторождения палеогена северного полушария на суше сосредоточены в других возрастных диапазонах этого периода и только горючие сланцы морского происхождения приурочены к пограничному интервалу палеоцена и эоцена. Е. А. Романкевичем (1977) приводится карта распределения  $\text{C}_{\text{орг.}}$  в верхнем слое осадков мирового океана. Из нее следует, что почти на 80 % площади Мирового океана содержания  $\text{C}_{\text{орг.}}$  в верхнем слое осадков не более 0,5 %. На массовом материале, полученном по разрезам, отвечающим эпизоду PETM, увеличение содержания изотопа  $\delta^{13}\text{C}$  имеет прямую корреляцию с увеличением в осадках содержания  $\text{C}_{\text{орг.}}$ . Это подтверждается аналитическими данными по разрезам среднеазиатских горючих сланцев (Курпай, Гуру-Фатьма) и Крымско-Кавказской области (Гаврилов, Щербина, 2004). Есть все основания предполагать, что, как и ныне, поступление в атмосферу  $\text{CO}_2$  непосредственно из акватории открытого океана в раннем эоцене было ограниченным.

В. А. Крашенинников и И. А. Басов (2007) обобщили результаты изучения разрезов палеогена

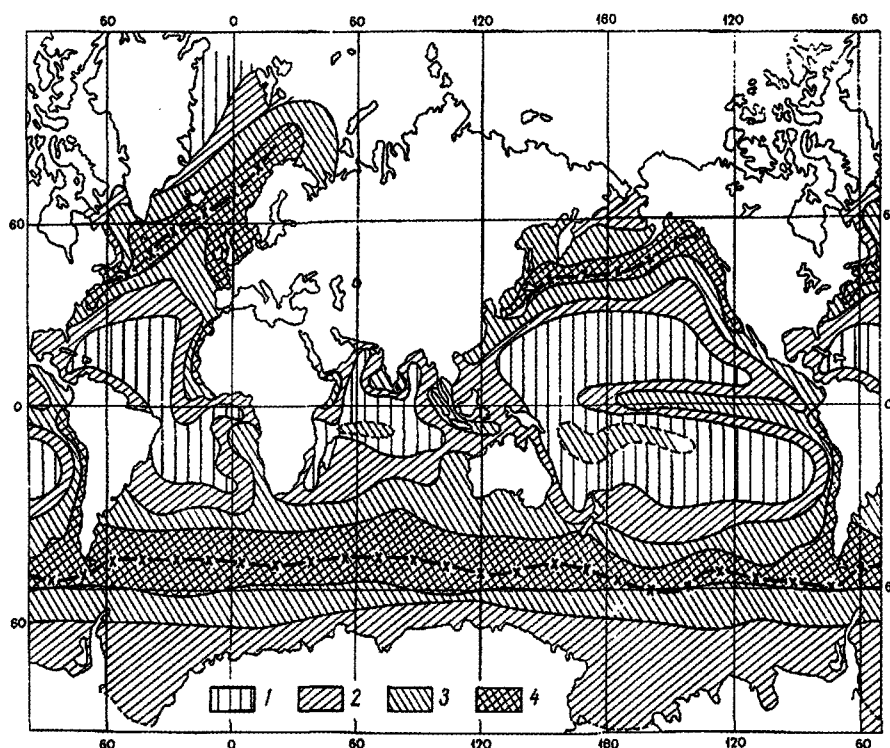


Рис. 1. Распределение годовой первичной продукции в Мировом океане (по Ф. Гесснеру, 1969, из Романкевич, 1977). На карту нанесен Главный океанический фронт. 1–50; 2–50–100; 3–100–200; 4–200 мг, С орг/(м²·год)

Мирового океана по материалам бурения сотен скважин по программе глубоководного бурения. Кроме шельфа и прибрежных зон континентальных окраин ими нигде не отмечались в разрезах раннепалеогеновые битуминозные глины, сапропелиты или горючие сланцы, что находит подтверждение в распределении  $C_{орг}$  в современных осадках Мирового океана. Возможно, распределение  $C_{орг}$  в эпиконтинентальных бассейнах так же дискретно, как дискретно распределяются и площади потенциальной гидратоносности шельфовых акваторий, окружающих Россию. Они колеблются от 37 % общей площади Арктического шельфа до 45–50 % площади акваторий дальневосточных морей (Соловьев, 2002). Заметим, что органический углерод не был обнаружен в целом ряде палеоцен-эоценовых разрезов юга Западной Сибири и Приуралья с диатомидами и другими кремнистыми осадками. Отсюда следует, что представление о глобальном проявлении изотопных аномалий эпизода РЕТМ и, как следствие, глобального потепления на этом рубеже нуждается в коррективах. Оно может быть принято только при определенных условиях: необходимости признания морского и атмосферного теплопереноса из низких широт в области преимущественно с

кремнисто-терригенным типом седиментации. Только этим можно объяснить высокие температуры поверхностных вод в Арктике и распространение вечнозеленых субтропических растений в раннем эоцене Сибири к северу от Полярного круга. Рассмотрению предполагаемого механизма теплопереноса посвящены следующие два раздела статьи.

### 3. О канале морского теплопереноса в Центральной Евразии в раннем палеогене

Раннепалеогеновая морская меридиональная система Центральной Евразии, соединявшая через Тургайский пролив и Западно-Сибирское внутреннее море и акваторию Северо-Восточного Перитетиса с Арктическим бассейном, традиционно рассматривалась в качестве миграционного тракта и канала активного биотического обмена. Она просуществовала до середины эоцена, пока Западно-Сибирское эпиконтинентальное море не превратилось в полузамкнутый водоем.

Роль меридиональной системы как источника тепла и одновременно важнейшего инструмента

его переноса особенно проявилась в период максимального палеоцен-эоценового потепления. В разрезах разных частей Западно-Сибирской плиты, так же как и южнее, за ее пределами, выделяются прослой сапропелитов с заметным участием органического углерода и присутствием тепловодного *Apectodinium augustum*.

Выше отмечено, что современное распределение  $C_{орг}$  в верхнем слое осадков Мирового океана имеет вполне определенную закономерность (Романкевич, 1977). Максимального значения (от 1 до 2 % и более) оно достигает в прибрежных зонах океана, в обрамлении островных архипелагов и во внутренних морях, минимального (0,25–0,5 %) — во внутренних акваториях океанов, кроме срединно-океанических хребтов.

Подавляющее большинство изученных разрезов пограничного интервала палеоцена и эоцена с аномальными содержаниями изотопов сосредоточено на шельфах внутренних морей, окраинах континентов и в пределах островных архипелагов. Это скорее свидетельствует в пользу точки зрения Ю. О. Гаврилова об источнике изотопного углерода (Гаврилов, Щербинина, 2004).

Однако одних только вод Перететиса недостаточно для обеспечения высоких температур поверхностных вод приарктического сектора, так как в кремнисто-терригенных осадках  $C_{орг}$  содержится в минимальном количестве. Поэтому наряду с водами Перитетиса должен существовать и какой-то другой дополнительный источник переносимого тепла. Таким источником мог быть сам Тетис, но при условии существования прямых морских связей между Тетисом и Перитетисом, покрывавшим Туранскую плиту. Ранее (Ахметьев и др., 2008) приведены доказательства этого.

Они основаны на сходстве глинисто-карбонатных разрезов верхнепалеоценовых и нижнеэоценовых шельфовых осадков по обе стороны современного Альпийско-Гималайского пояса при их мощностях до 150 м., а также единстве фауны крупных фораминифер (*Miscellania*, *Lockhartia*, *Ranicotalia*, *Pararotalia* и др.), планктонных фораминифер, нанопланктона, органикостенного фитопланктона с ведущей ролью рода *Apectodinium* (в том числе *A. augustum*), а также остракод. Для сопоставления были выбраны разрезы шельфовых осадков Передних Гималаев (Формация Субатху (Loyal, Gupta, 1990) и Соляного хребта (Edwards,

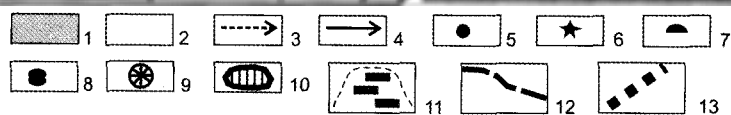
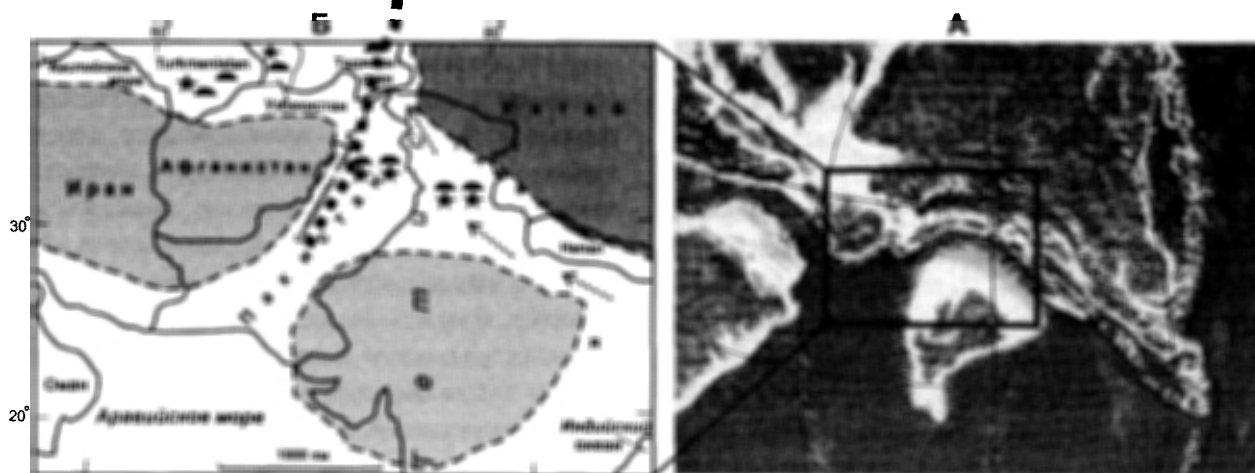
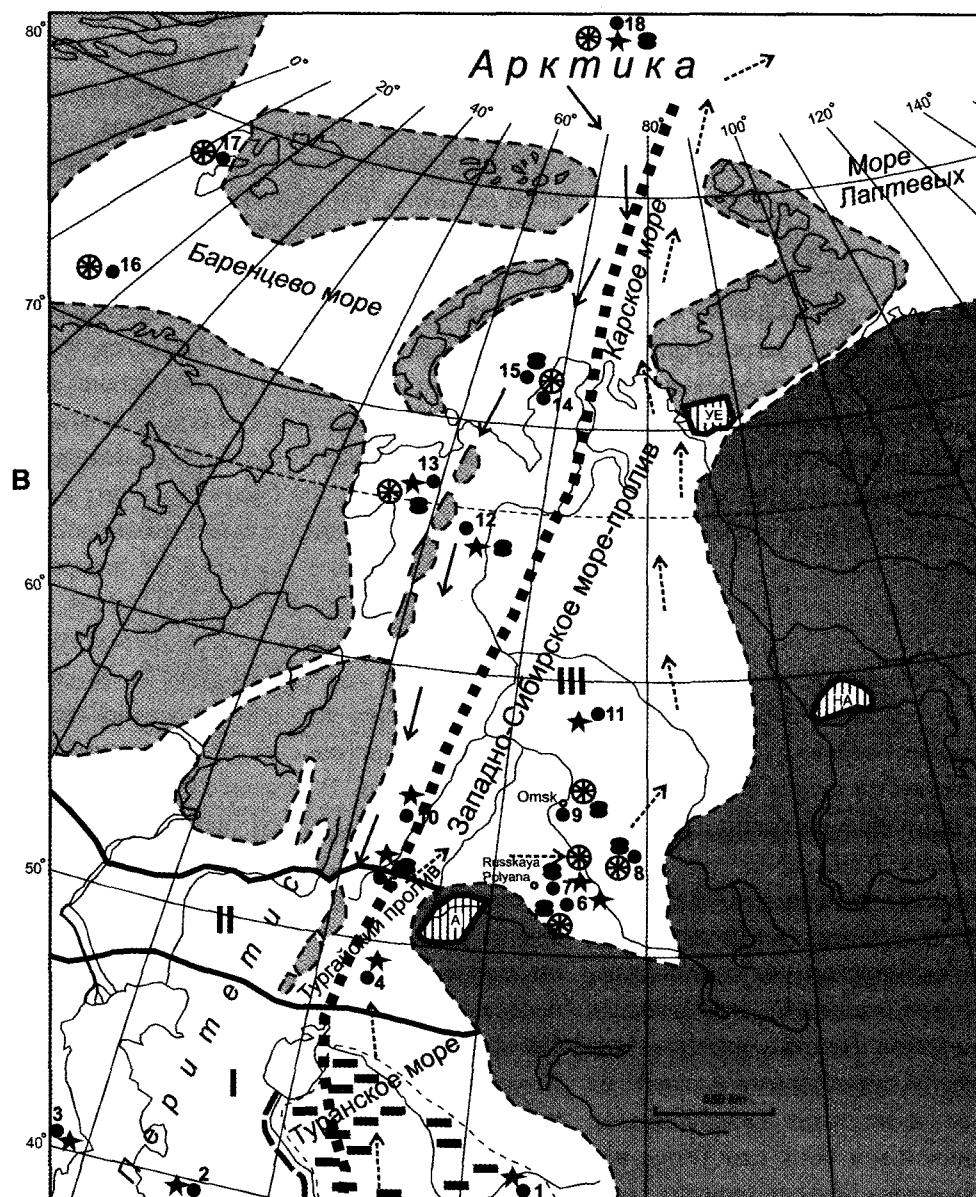
1992; Weiss, 1993). Для сравнения с ними к северу от Альпийско-Гималайского пояса были привлечены разрезы Таджикской впадины (Давидзон и др., 1982) и Северо-Афганской платформы.

Восстановим весь путь морского теплопереноса от Тетиса к Высокой Арктике. После дивергенции основной ветви Тетиса на две составляющие северная из них в обход с востока Кабульского массива через Афганскую платформу выходила в Таджикскую впадину. Предполагается, что ширина морского пролива, где формировались шельфовые осадки гиварской (=сузакской) свиты, достигала до окончательной коллизии континентальных масс не менее 300 км (Давидзон и др., 1982). От Северного Афганистана и до низовьев Сырдарьи канал теплопереноса маркируется полосой горючих сланцев протяженностью до 1500 км.

Сланцы формировались в переуглубленных частях шельфа (до 500 м) (рис. 2). К северу от Аральского моря, по мере насыщения пелитовым материалом, горючие сланцы замещаются битуминозными глинами. В условиях более влажного климата в седиментационном процессе активное участие стал принимать пелитовый материал. В Тургайском прогибе пачка битуминозных глин нижнего эоцена на Амангельдинском месторождении подстилает бокситоносную линзу. Севернее эта пачка прослеживается до сочленения прогиба с Западно-Сибирской плитой. В ее пределах до Арктического бассейна основной тепловой поток направлялся вдоль восточной окраины плиты, где также известны месторождения бокситов в порошинской свите нижнего эоцена Енисейского кряжа.

Единство морского канала теплопереноса на всем его протяжении от Тетиса до Западно-Сибирского моря подтверждается, во-первых, сходством в режиме седиментации и составе осадков, определяемом эвстатическими колебаниями, и во-вторых, последовательностью регрессий и трансгрессий, отраженных даже в цветовой гамме слоев. Это единство находит отражение в составе, а также в структуре биоты; с большим влиянием тепловодного низкоширотного микропланктона и холодноводного высокоширотного бентоса. Оно подтверждается сходством поведения в разрезах изотопов  $\delta^{13}C$  и  $\delta^{18}O$ , а также однонаправленной тенденцией в изменении аномальных содержаний породообразующих окислов и большинства микроэлементов в осадках.





**Рис. 2.** Палеогеографическая схема меридионального сектора центральной части Евразии между Тетисом и Арктикой во время события PETM и положение упоминаемых в тексте разрезов.

А. Фрагмент палинпластической карты пограничного интервала от палеоцена к эоцену (по Ch. R. Scotese, 2002, Paleomap project. [Электронный ресурс] <http://scotese.cm>). На карте отчетливо выражен морской пролив, разделявший шельфы Индостана и Евразии, а также место виргации этого пролива на западе на две ветви (северную и южную) на шельфовом пространстве северной окраины Тетиса на юге Средней Азии.

Б. Единство биоты, находящейся ныне по обе стороны широтного Альпийско-Гималайского орогенного пояса. Схема составлена для пограничного интервала палеоцена и эоцена.

В. Палеогеографическая схема меридионального сектора центральной части Евразии между Среднеазиатским регионом и Арктическим бассейном.

I — область распространения преимущественно карбонатных фаций с доминированием планктонных и бентосных фораминифер, а также нанопланктона с участием диноцист и редких диатомей (в раннем эоцене), II — область распространения карбонатно-терригенных фаций с фораминиферами, нанопланктоном и диноцистами (в позднем палеоцене) и диноцистами и диатомеями (в раннем эоцене), III — область распространения терригенно-биогеокремнистых фаций с диноцистами и диатомеями;

1 — суша; 2 — море; 3 — южное теплое течение из Тетиса; 4 — северное течение из Арктики; 5 — упоминаемые в тексте разрезы; 6 — комплексы диноцисты зон *Apectodinium hyperacanthum* + *A. augustum*; 7 — *Lokhartia* и другие крупные бентосные фораминиферы; 8 — *Puxilla gracilis* и другие диатомеи; 9 — *Reticulophragmium*, *Verneuilinoides* и другие бореально-арктические фораминиферы; 10 — месторождения бокситов: А — Аркалыкское (Амангельдинское); НА — Нижнеангарское; УЕ — Усть-Енисейское; 11 — полоса распространения горючих сланцев; 12 — Амударьинский разлом, ограничивающий с запада поля горючих сланцев и фиксирующий западное положение канала морского теплопереноса; 13 — трасса меридионального морского теплопереноса на рубеже палеоцена и эоцена.

Упомянутые в тексте разрезы: 1 — Курпай (Таджикская депрессия); 2 — Торанглы; 3 — р. Хеу; 4 — сводный разрез южной части Тургайского прогиба; 5 — Соколовский карьер; 6 — Русско-полянская скв. 10; 7 — Русско-полянская скв. 8; 8 — скв. 9 (Чистоозерная); 9 — скв. 11, 10 — Першино; 11 — скв. 4 (Васюгань); 12 — скв. 19 Усть-Манья; 13 — скв. 228 (Полярное Предуралье); 14 — Харасавэй (Ямал); 15 — скв. Комсомольская (Карское море); 16 — опорная скважина в Тормском прогибе западной части Баренцова моря; 17 — прогиб Западного Шпицбергена; 18 — скважины, пробуренные на хр. Ломоносова (*Moran et al.*, 2006)

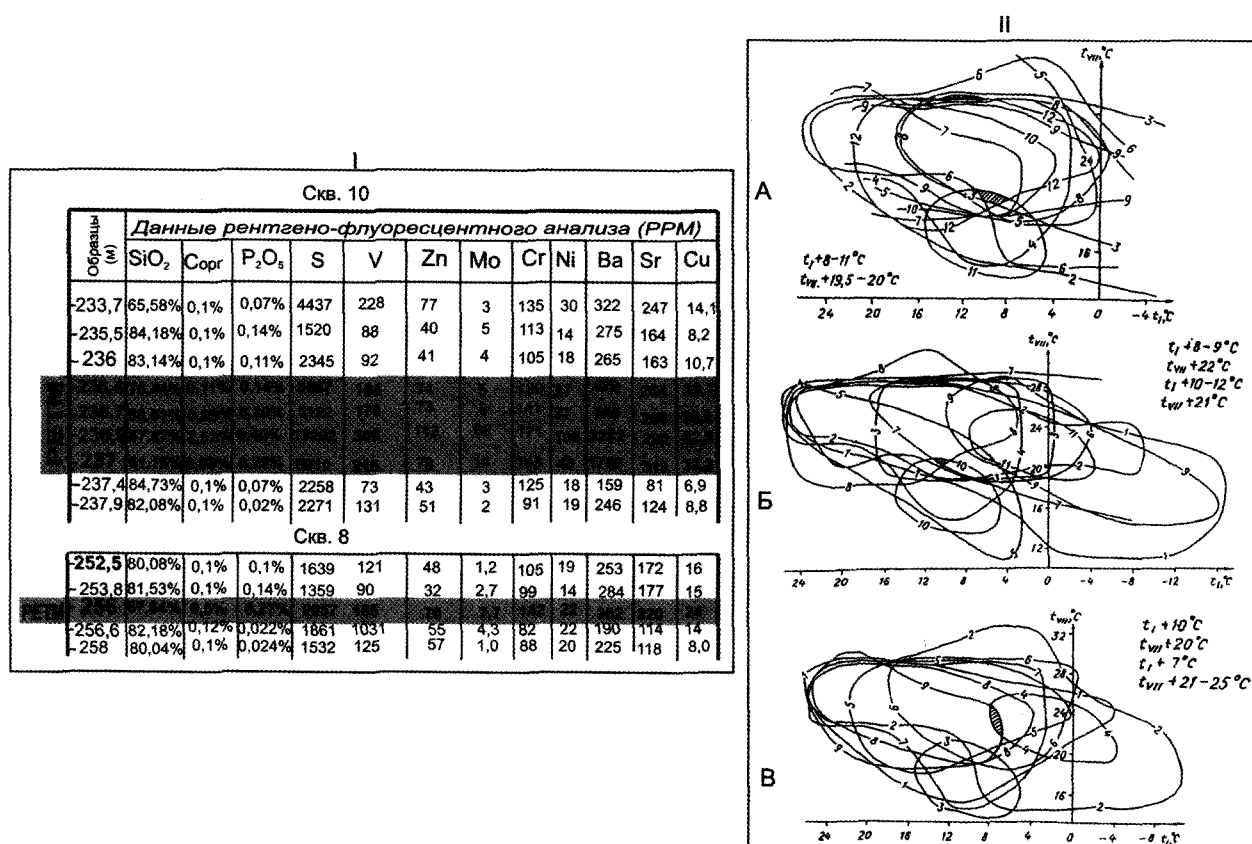
В разрезах PETM от индийских и пакистанских до западносибирских и арктического (хребет Ломоносова) в комплексе диноцист доминирует группа *Apectodinium*, включая *A. augustum* и тератоморфы этого рода. Этой группе сопутствуют в спектрах другие таксоны, свидетельствующие о тесных биогеографических связях в разных частях коммуникационной системы с участием не менее двух десятков общих космополитных видов (*Spiniferites ramosus*, *Thalassiphora delicata*, *Palaeocystodinium golsowense*, *Homotryblum tenuispinosum* и других).

Весьма показательны близкие содержания в горючих сланцах интервала PETM одних и тех же микроэлементов и сходство тенденций в их изменениях в разрезах Курпай и Гуру-Фатма (Таджикистан) и Амударьинского месторождения (*Гаврилов и др.*, 1994; *Ступин, Музылев*, 2001), а также керны скважин 8 и 10 Русско-Полянского района Южной Сибири (*Ахметьев и др.*, 2010).

В скв. 10 четыре пробы, отобранные в 60-сантиметровом интервале с глубин 237,0, 236,9, 236,7 и 236,6 м из интервала PETM, установленного по присутствию *Apectodinium augustum*, характеризуют уровень максимальной трансгрессии, когда в море в обилии сносился обломочный материал

и мелкозем с прилегающей низменной суши. Заметно увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  при редукции в содержании микрокомпонентов в кровле пачки, подстилающей уровень трансгрессивной фазы. За счет резкого сокращения содержания кремнекислоты в осадках (на 25 % в пробе с глубины 236,9 м) содержание других породообразующих элементов пропорционально возросло, особенно  $\text{P}_2\text{O}_5$  (на порядок), а также Ca и Mn. В 1,2–1,7 раза, по сравнению с фоновым за пределами PETM, увеличилось содержание Sc, Cr, Fe, Ga, As, Ru, La, Ce, Zr, Pd, Nb и Th. В 2–2,5 раза возросло содержание S, V, Co, Sr, в 3–4 раза — Cu, Zn, U, в 5 раз — Ba и в 8–10 раз — Mo (рис. 3). В разрезе PETM выделяются два прослоя более темноокрашенных битуминозных глин, разделенных светлым прослоем глин с более низким содержанием  $\text{C}_{\text{орг}}$  и большинства микроэлементов. Таксономическое же разнообразие микропланктона увеличивается.

В горючих сланцах среднеазиатских разрезов отмечается аналогичное повышение в близких пропорциях концентрации практически тех же самых микроэлементов, что и в южносибирских битуминозных глинах: S, V, P, Cu, Zn, Co, Sr и других. Заметное увеличение содержания Ba в интервале PETM в пробах с наибольшим содержанием  $\text{C}_{\text{орг}}$ .



**Рис. 3.** Данные рентгено-флуоресцентного анализа осадков интервала РЕТМ в керне скважин Русско-Полянского района (I) и климатодиаграммы для климатического оптимума эоцена (II) (Волкова и др., 1990).

А. Климатограмма оптимума раннего эоцена для Обь-Иртышского междуречья (скв. 15), по данным интерпретации палиноспектров.

Состав пыльцы: 1 — *Comptonia*; 2 — *Aralia*; 3 — *Castanea*; 4 — *Castanopsis*; 5 — *Engelhardtia*; 6 — *Rhus*; 7 — *Sterculia*; 8 — *Platycarya*; 9 — *Carya*; 10 — *Myrtaceae*; 11 — *Sequoia*; 12 — *Taxodium*. При указании на рисунке количественных климатических параметров учтены ареалы некоторых других родов (по данным палинологии).

Б. Климатограмма оптимума раннего эоцена для Северного Верхоянья (быковская свита).

Состав пыльцы: 1 — *Podocarpus*; 2 — *Rhus*; 3 — *Sequoia*; 4 — *Sciadopitys*; 5 — *Taxodium*; 6 — *Keteleeria*; 7 — *Castanopsis*; 8 — *Myrtaceae*; 9 — *Sterculia*.

В. Климатограмма оптимума раннего эоцена для междуречья р. Яны и Индигирки (тастахская свита).

Состав пыльцы: 1 — *Acer*; 2 — *Carya*; 3 — *Corylus*; 4 — *Castanopsis*; 5 — *Dacrydium*; 6 — *Liquidambar*; 7 — *Moraceae*; 8 — *Sabal*; 9 — *Hamamelis*; 10 — *Sequoia*; 11 — *Sciadopitys*.

как в северных, так и в некоторых южных разрезах (Гуру Фатма) позволяет интерпретировать это явление в соответствии с гипотезой Дж. Дикенса и его соавторов (Dickens et al., 2003). Высокое содержание Мо как в среднеазиатских (особенно в приамударьинских сланцах), так и в западносибирском разрезе связано с сероводородным заражением придонных слоев.

Общность разрезов подчеркивается также отсутствием или весьма слабым увеличением содержания некоторых, по существу, одних и тех же микроэлементов, в том числе и редкоземельных в пластах с повышенным содержанием Сорг. Это также подчеркивает единую природу и механизм образования горючих сланцев, сапропелитов и би-

туминозных глин в пределах всей морской меридиональной коммуникационной системы, связывающей Тетис с Арктическим бассейном.

#### 4. О механизме теплопереноса

Имеются многочисленные расчеты среднегодовых и сезонных температур, а также осадков для пограничного интервала палеоэоцена и эоцена. Они получены для разных широт в акваториях шельфовых океанических окраин и внутренних морей (Ахметьев, 1993, 2004 2007; Akhmetiev, 2010; Макулбеков, 1972, 1977; Dickens, 2000; Jacques et al., 2011; Greenwood et al., 2003; Hollis et al., 2011;

Thomas et al., 2011; Wolfe, Dilcher, 2000; Wolfe et al., 2000 и др.). Несмотря на некоторый разброс в климатических показателях, можно заключить, что температура приэкваториальных вод была не менее чем на 3–5 °C выше современной, на 5–6 °C выше была и температура шельфовых вод эпиконтинентальных морей в средних широтах Евразии, рассчитанная по содержанию изотопа  $\delta^{18}\text{O}$  в раковинах моллюсков и фораминифер (Ясаманов, 1978). На это же указывает и существенное продвижение в высокие широты разных групп тепловодного микропланктона (Ясаманов, 1978). Не менее чем на 5 °C выше были и среднегодовые температуры воздуха над континентами. Только с высокими температурами было связано бокситообразование в низовьях Енисея (Бушинский, 1975). В Арктическом бассейне в разрезе палеогена хр. Ломоносова отмечается повышение температуры до 20 °C и более, что подтверждается расчетными данными (TEX<sub>86</sub>), а также присутствием в интервале PETM тепловодных диноцист (*Apectodinium augustum*). Палеоботанические свидетельства потепления на рубеже PETM в средних и высоких широтах всех континентов к северу и к югу от экватора базируются не только на анализе состава ископаемых флор, но и на расчетах климатических параметров методом CLAMP (Climate Leaf Analysis Multivariate Programme) (Spicer, Herman, 1998), основанном на независимых морфометрических показателях строения листовых пластинок покрытосеменных.

#### 4.1. Пассатный теплоперенос в низких широтах Центральной Евразии

Новая тектоническая палинспастическая модель для пограничного интервала палеоцена и эоцена (Scotese, 2002) с ее палеогеографической модификацией подчеркивает единство шельфовых бассейнов Индо-Пакистанской окраины Северного Тетиса с шельфовыми бассейнами Северо-Афганской платформы и Средней Азии. Разделение Тетиса на две ветви в мезозое и раннем кайнозое происходило в Индо-Пакистанской акватории. Северная из этих ветвей получила субмеридиональную ориентировку к востоку от Кабульского массива, в пределах которого в раннем палеогене известны континентальные углепроявления. Остается выяснить, какова роль этого морского прохода в переносе тепла из Тетиса на север в направлении акватории Северного Перитетиса (рис. 2).

Все современные климатические реконструкции раннего палеогена принципиально не отличаются от модели, предложенной еще в начале 70-х годов XX века (Frakes, Kemp, 1972) с размещением на Земном Шаре зон высокого и низкого давления. Господствующие ветры и пассатные течения в северной части Тетиса, по представлениям А. Фрейкеса и А. Кемпа, были направлены с востока на запад (или близко к этому направлению), ориентированному параллельно азиатскому побережью. Модель этих авторов получила развитие в статье Дж. Пэрриша и Р. Кертиса (Parrish, Curtis, 1982). Позже она была модифицирована и более убедительно обоснована в монографии того же А. Фрейкеса с соавторами (Frakes et al., 1992). Независимо от палеоклиматологов западная ориентировка пассатных течений подтверждается палеоботаниками по направлению расселения мангровых, а также миграции диптерокарповых, которые в течение палеогена проделали путь от Индонезии до Африки (Lakhanpal, 1970). До окончательного сочленения в середине эоцена Индостанской плиты с Евразийской с полным прекращением циркуляции вод Тетиса между двумя континентальными блоками все пространство между ними занимал мелководный шельфовый бассейн, в котором происходило накопление глинисто-карбонатных пород. Влияние пассатного течения отражалось на текстурных особенностях осадков, а также развитии турбидитов. Присыпки песка на поверхности илистых осадков индийские геологи связывают с большой эоловой активностью (Loyal, Gupta, 1990). В раннем эоцене по мере сужения Тетиса до размеров шельфового пролива скорость пассатного течения должна была увеличиваться из-за возрастания нагонных явлений. Известно, что в местах зарождения современных пассатов температура поверхностных вод не превышала +25 °C, возрастая по мере их продвижения в тропиках до 25–27 °C. В эпизод PETM скорость пассатного течения, направлявшегося на север при разделении основной ветви на две составляющие, в соответствии с расчетами палеотемператур поверхностных вод в тропической зоне, была выше 25 °C (Hollis et al., 2011 и др.). Близкой была и температура поверхностных вод южной части Туранского моря, куда доставлялись теплые воды Тетиса. Об этом свидетельствуют аномально низкие значения изотопа  $\delta^{18}\text{O}$  в горючих сланцах таджикских разрезов (Гуру

Фатьма, Курпай). Формирование сланцев происходило в мульдах локальных прогибов, где глубины водоемов достигали 400–500 м. В их придонных частях в условиях застойных вод возникала анаэробическая обстановка. Скорость же течения поверхностных вод под влиянием пассатов на южном отрезке морского канала меридионального теплопереноса была еще значительной. Севернее, уже в пределах Туранской плиты и Тургайского пролива высокая скорость теплопереноса, как увидим далее, сохранялась.

#### 4.2. Муссонный теплоперенос над континентами Северного и Южного полушария

Рассмотрим свидетельства муссонной активности в позднем танете и в раннем ипре в средних широтах Центральной Евразии, опираясь на палеоботанические данные.

Между долинами Волги и Енисея известно более десятка местонахождений флор раннего палеогена. Они могут быть использованы с актуалистических позиций для интерпретации климата. Большая часть их сосредоточена в Нижнем и Среднем Поволжье, Северо-Западном Казахстане. Одни из этих флор имеют позднефанетский возраст или формировались непосредственно на рубеже палеогена и эогена (Камышин, Романколь, Тыкбутак, флора «коричневых глин» Зайсанской впадины и др.), другие — ипрский или раннелютетский возраст (Караколь, Карасор, Чакельмес и др.) (Akhmetiev, 2010). В материковой части Дальнего Востока России и Северо-Восточного Китая ту же стратиграфическую позицию имеют субтропические флоры каолиновых глин и алевроитов райчихинской свиты Зейско-Буреинского бассейна, а также горючесланцевой пачки формации *Cuchengzi* Фушуня. Ведущее место в родовом спектре этих флор занимают лавровые, представленные нередко пятью родами и более: *Persea*, *Cinnamomum*, *Litsea*, *Ocotea*, *Laurophyllum*, *Daphnogene*, *Lindera*, *Laurus*, *Appolonias*. Доминантами флор являются буковые: *Ushia*, *Dryophyllum* и *Castanopsis*. Танетские флоры отличаются видовым доминированием *Ushia*, присутствием крупнолистных *Viburnum*, *Magnolia*, *Ficus*, *Aralia*, *Eleocarpus*, рецентные эквиваленты которых распространены в муссонных регионах Китая и Вьетнама. Из однодольных — *Bam-*

*busites*, близкий современным бамбукам, также обитающим в муссонных лесах. В раннеэоценовых флорах *Ushia* более мелколистны и представлены одним–двумя видами. Для некоторых ипрских флор Павлодарского Прииртышья (Карасор) характерно преобладание *Castanopsis* — рода, распространенного ныне исключительно в регионах Юго-Восточной Азии с муссонным климатом. Кроме кастанопсиса доминантным в этих флорах является формальный род *Dryophyllum*. Его обычно считают прямым предком *Castanopsis* не только в геохронологическом, но и генетическом смысле (Паламарев, 1962). Пыльца, сближаемая с *Castanopsis*, Н. М. Макулбековым (1972) также отмечается в карасорской флоре в пробах из слоев с листьями *C. kazakhstanensis* и *C. pavlodarensi*, которые он сравнивал с примитивными рецентными видами секции *Echinobalanus* (*C. formosana* Hance, *C. kattapaefolia* Ring), распространенными в муссонной области Юго-Восточной Азии (Юго-Восточный Китай, Индонезия) (Лыонг Нгок Тоан, 1966). Все это дает основание для сравнения карасорской флоры с современной юньнаньской. Климат окрестностей Куньмыня — столицы провинции — характеризуется, по данным Лыонга, такими показателями: среднегодовое количество осадков — 1038,2 мм; из них на весну приходится 12,9 %, лето — 59,1 %, осень — 24,5 % и зиму 3,5 %. Максимальная продолжительность снегопадов — 1,5 дня и толщина снежного покрова не более 0,5 см. Обилие летних осадков, как известно, является основным признаком муссонного климата. Среднегодовая температура также характерна для областей тропических муссонов (+15 – +20 °C), при среднемесячной температуре января +9,5 °C, апреля — 17,3 °C, июня — 20,9 °C, октября — 15,7 °C. Абсолютный минимум температур равняется –4,2 °C, а абсолютный максимум +32 °C. Среднегодовое количество осадков в муссонной области Юго-западного Китая — 1000–1500 мм. Н. М. Макулбеков полагал, что карасорская флора существовала при среднегодовых осадках 800–1200 мм, с их максимумом в летний сезон и среднегодовой температурой +15 – +20 °C. В области муссонного климата лежала и расположенная к югу от Павлодара Зайсанская впадина. В раннеэоценовой флоре останца Чакельмес, расположенного на южном берегу озера Зайсан, доминируют виды буковых и лавровых, в меньшей степени — аралиевых. Их

прямые потомки обитают ныне в муссонных лесах Юго-Западного Китая и Вьетнама.

Местонахождения позднепалеоценовых и раннеэоценовых флор известны и из районов, лежащих западнее канала морского теплопереноса (верховья Эмбы, Мугоджары). В наиболее богатых ориктоценозах (Романколь, Тыкбутак, Каралоль) доминирующими таксонами, как и в Прииртышье, были *Ushia*, *Dryophyllum*, *Moraceae* (*Ficus*), *Lauraceae* (*Persea*, *Cinnamomum*, *Daphnogene*) и др., *Elaeocarpaceae*, *Magnoliaceae*, *Araliaceae*, а также *Viburnum*, *Sterculia* и представители других родов, типичных для муссонных областей.

Представления о климате Западно-Сибирской плиты получены палинологами (Волкова и др., 1990). Они основаны на построении климатограмм по разрезам эоцена в разных частях Западно-Сибирской плиты и Сибирской платформы. Графически совмещая ареалы наиболее характерных рецентных родов, установленных в палиноспектрах, включая доминирующие, по их максимальному сгущению получены локальные поля, позволяющие в узких пределах получить сведения о среднегодовых поверхностных температурах. Климатограммы, построенные для климатического оптимума эоцена, приведены на рис. 3. Они включают сведения о среднеянварских и среднеиюльских температурах восточной части Обь-Иртышского междуречья (скв 15, 58° с. ш.) (А), Средней Сибири (бассейн р. Котуй, Северо-Сибирская низменность, 72° ю. ш.) (Б), междуречья Яны и Индигирки, оз. Тастах, 70° с. ш. (В) и Северного Верхоянья (низовья р. Лены, Северное Верхоянье, быковская свита, 72° с. ш.). При построении климатограмм учитывались ареалы от 15 до 20 родов древесных растений. А. Н. Александровой и Н. А. Ясамановым (1987) рассмотрены климатические обстановки раннего кайнозоя бокситоносных отложений юго-запада Сибирской платформы (низовья Ангары, Енисейский кряж). Родовой спектр палинофлоры порожнинской свиты, отражающий климатический оптимум эоцена, сравнивается ими также с составом лесных субтропических флор современных муссонных регионов Юго-Западного Китая. Данная ими оценка климатических показателей такова: среднегодовая температура воздуха составляет +16 – +22 °С, среднегодовая температура января 10,0–10,5 °С, июля — 21,0 – 26,5 °С при среднегодовом количе-

стве осадков 1000–1500 мм, максимум которых приходится на летние месяцы.

Обобщая полученные данные по Сибири, В. С. Волкова с соавторами приводят следующие показатели для климатического оптимума эоцена: среднеянварские температуры к югу от широтного отрезка р. Оби Сибири — 7–12 °С, среднеиюльские — 21–25 °С при среднегодовых осадках 1000 мм. Для Обь-Иртышского междуречья эти показатели несколько отличаются (соответственно, 8–11 °С, 19,5–20,0 °С и 1000–1200 мм осадков).

Потепление раннего эоцена в Северной Сибири, связанное с атмосферным теплопереносом, установлено по растительным мегафоссилиям во флорах Хараулаха (Кенгдейский грабен) и Яно-Индигирского междуречья (оз. Тастах). В первой из них в дополнение к ранее известным остаткам листьев магнолий недавно были описаны листья и цветки миртовых (Ozerov et al., 2006), а также плоды *Craigia* (Kvacek et al., 2005) — растения, сохранившегося ныне только в муссонных субтропических лесах верховьев р. Янцзы. М. А. Ахметьевым, кроме плодов крайгии, обнаружены листья ликвидамбра и лавровых. Близкий состав имеет и теплолюбивая флора оз. Тастах с магнолиевыми, ликвидамбрами, платановыми и виноградными (Криштофович, 1958; Буданцев, 1983).

Потепление на рубеже палеоцена и эоцена палеоботаниками подтверждено и для Тихоокеанского побережья, хотя при высокой влажности климата его сезонность была практически не выражена. Остатки веерных пальм *Sabal* были обнаружены Л. Ю. Буданцевым в чемурнаутской свите Северо-Западной Камчатки. Экземпляр *Sabal* из коллекции М. А. Ахметьева был найден В. И. Волобуевой в основании эоцена бухты Угольной к югу от устья р. Анадырь. В пределах севера Тихоокеанского кольца во время потепления пальмы мигрировали по океаническому побережью Северо-Восточной Азии и Аляскинско-Канадского сектора Северной Америки.

Меридиональный атмосферный теплоперенос явился причиной формирования муссонного течения по основному меридиональному каналу в центре Евразийского континента. Известно, что современные муссонные течения распространяются до глубин 100 м, реже более. Таким образом, в изучаемом интервале под их влиянием находилось все шельфовое пространство Туранского и Западно-

Сибирского эпиконтинентальных морей, а также Тургайского пролива. Направления течений обычно соответствуют направлению самих муссонных ветров. В раннем эоцене они были направлены с юга на север. Достигая юга Западно-Сибирского моря в результате направленной силы вращения Земли (правило Кориолиса), тепловой поток отклонялся к востоку. Это находит, по нашим данным, подтверждение в проникновении далеко к северу микропланктона, а также процессов бокситообразования к востоку от Тургайского пролива (Амангельдинская группа месторождений) и близ восточной окраины Западно-Сибирской плиты (месторождения Енисейского кряжа и Чадобецкого поднятия). Палиноспектры с участием пыльцы вечнозеленых растений, в том числе пальм, установлены в порожнинской свите раннего эоцена правобережья Енисея (Александрова и др., 1984). Близкий по составу палинокомплекс выявлен Н. И. Запорожец в глинистой пачке, подстилающей промышленную бокситовую залежь в Амангельдинской группе месторождений западнее г. Аркалыка.

На большую скорость в раннем эоцене муссонного течения в Тургайском проливе указывала Х. С. Липман (1965, с. 87–88), изучавшая радиолярии. Она писала: «Анализируя особенности скелетов радиолярий, мы видим, что они приспособлены к парению и свободному плаванию в условиях морского бассейна с большим гидростатическим давлением. Это позволяет сделать вывод о теплой или умеренной температуре вод, наличии восходящих течений и течений с быстрыми движениями воды».

За пределами Евразии потепление в конце палеоцена и в раннем эоцене трактуется различно. Тем не менее, ведущим механизмом признается также муссонный теплоперенос.

Для Северной Америки сведения о климате в пограничном интервале палеоцена и эоцена приведены Дж. Вулфом и В. Дильчером (Wolfe, Dilcher, 2000). CLAMP-анализом рассчитаны климатические показатели для позднепалеоценовых и раннеэоценовых флор двух регионов: Юго-Восточной равнины США восточнее Техаса и Западного побережья континента. Для первого региона обрабатывались флоры формации Вилькоккс (30° с. ш.). Их местонахождения отстояли по широте на 5°. Западный регион расположен в средних широтах от штата Вашингтон до Южной Аляски.

В позднем палеоцене около 60–58 млн лет назад среднегодовые температуры Центрального Техаса были близки современным (19 °C). Климат был более мягким и влажным с перепадом сезонных температур 11 °C (сейчас около 20 °C) с максимальными осадками в дождливый сезон до 3000 мм (сейчас 800–120 мм). Эти осадки, как и ныне, распределялись сезонно в течение трех влажных и трех сухих месяцев. Соотношение осадков дождливых и сухих сезонов 120 мм к 60 мм (сейчас 30 мм к 15 мм). В позднем танете (58–57 млн лет назад) среднегодовая температура возросла до 23–24 °C и климат стал еще более мягким (среднегодовые амплитуды температур — 6–7 °C при осадках до 4000 мм). Выпадение осадков как и раньше продолжало носить сезонный характер, с максимумом их в летние месяцы. Еще более высокими среднегодовые температуры были в терминальном танете (57–56 млн лет назад), когда они возросли до 27 °C, сопровождаясь дальнейшим падением среднегодовых амплитуд температур (на 2 °C). Количество осадков в это время возросло до 5000, причем сезонность их выпадения сохранялась в такой же степени. К концу раннего эоцена среднегодовые температуры снизились до 22–23 °C при сохранении сезонности в выпадении осадков. Это подтверждено результатами изучения флор вышележащей формации Клейборн. В северной части морского бассейна, трансгрессировавшего из Карибской акватории по долине Миссисипи, в условиях влажных тропиков происходило формирование латеритной коры с бокситами. Приведенные данные свидетельствуют о длительном влиянии тропических муссонов на растительный покров равнин юго-востока США.

Потепление терминального палеоцена и раннего эоцена отчетливо проявилось и на Тихоокеанском побережье США. Свидетелем этого являются находки веерных пальм в ряде местонахождений в Центральной и Южной Аляске, а также прилегающих островах. Климат неизменно сохранялся гумидным, однако сезонность его проявлялась слабее.

В Китае на рубеже палеоцена и эоцена произошло смещение к северу климатических зон, и северная граница стала располагаться севернее 42° с. ш.

Сведений о температурных осцилляциях на континентах в экваториальной зоне мало. Р. Мехротра (Mehrotra, 2011) исследовал переходные флоры от



палеоцена к эоцену в Западной Индии (Кач и Гуджарт). Он пришел к заключению, что эти флоры могли существовать в условиях тропического климата с обильными осадками. В наземном покрове были распространены тропические вечно-зеленые и увлажненные листопадные леса. В соответствии с мобилистской парадигмой в раннем эоцене Индия, по мнению Р. Мехротры, еще продолжала «дрейф» к северу.

В Южном полушарии интервал PETM изучен палеоботаниками в Новой Зеландии, Австралии и Южной Америке (Hollis et al., 2011; Greenwood et al., 2003; Romero, 1986). Опираясь на климатические показатели, авторы связывают потепление с муссонами.

Палеоботанические свидетельства муссонного теплопереноса в эоцене в высоких широтах Южного полушария приведены для о-ва Кинг Джордж (62° ю. ш.) (Jacques et al., 2011). В составе флоры Фоссил Хилл, ипрско-лютетский возраст которой доказан абсолютными датировками, установлены кипарисовые, ногоплодниковые, аралиевые, лавровые и миртовые при доминировании листьев южного бука (*Nothofagus*). Родовой спектр флоры близок современной флоре центральных районов Чили (40° ю. ш.). В эоценовой флоре сочетались тропические и теплоумеренные элементы, отчего она названа «смешанной палеофлорой». Климатические показатели по расчетам CLAMP свидетельствуют о гумидном теплоумеренном климате со среднегодовыми температурами 10,81 °C и среднегодовыми осадками — 1247 мм, выпадавшими сезонно. Около 60 % осадков приходилось на 5 летних месяцев (в среднем 6,2 мм в день). Авторы статьи связывают потепление Антарктического континента в первой половине эоцена с влиянием муссонного климата. Продолжительность вегетационного периода определена ими в 6 месяцев, при этом допускается существование непродолжительного морозного сезона.

Все рассмотренное выше позволяет сделать вывод, что если в позднем палеоцене и в раннем эоцене основной механизм теплопереноса в низких широтах определялся пассатами, то в средних, а отчасти и в высоких широтах как Северного, так и Южного полушария — муссонами. В раннем палеогене теплопереносу еще не мешали широтные орографические барьеры. Они стали возникать в Евразии после окончательной коллизии Индостан-

ской и Евразийской плит в начале второй половины палеогена. Что касается муссонных течений, то они господствовали в меридиональной морской системе Центральной Евразии вплоть до начала ее перестройки в лютете.

## 5. Микропланктон пограничного интервала палеоцена и эоцена

Установлению последовательности событий в переходном интервале от палеоцена и эоцена помогает изучение комплексов микропланктона. В этом разделе будет уделено внимание трем группам: диатомовым водорослям, фораминиферам и диноцистам. Поведение нанопланктона в эпизоде PETM ранее рассмотрено Е. А. Щербининой (Гаврилов, Щербинина, 2004).

### 5.1. События PETM, отраженные в комплексах диатомовых водорослей в биокремнистых отложениях

Расшифровку событий PETM в бореальном поясе дает детальный анализ биокремнистых осадков краевых частей морских бассейнов Зауралья и Среднего Поволжья, где диатомовые и силикофлагеллаты нередко являются пороодообразующими. Стратиграфической основой исследований является региональная зональная шкала по диатомеям, скалиброванная с региональной шкалой по диноцистам и другими группами планктона методами прямой и опосредованной корреляции (Ахметьев и др., 2001, 2004; Орешикина, Александрова, 2007; Орешикина и др., 2008; Oreshkina et al., 2003, 2004 и др.). Объектами в Среднем Поволжье были разрезы Сенгилея, Балашейки, скважин 38 и 50, в Зауралье — скв. 19 А (Усть-Манья), Ханты-Мансийска, Камышлова, Коркино, Баки и др.

Нижняя часть диатомовой зоны *Trinacria ventriculosa* соответствует верхней части зоны *Alisocysta margarita* по диноцистам (= верхи NP8 по нанопланктону). Верхняя часть зоны *Trinacria ventriculosa* примерно с первого появления *Moiseevia uralensis* коррелируется с зоной *Apectodinium hyperocanthum* по диноцистам (близко NP9a). Объем зоны *Hemiaulus proteus* примерно соответствует объему зоны *Apectodinium augustum* по ди-



ноцистам (NP9b). Интервал зоны *Moisseevia* (= *Coscinodiscus*) *uralensis* от уровня резкого уменьшения таксономического разнообразия диатомовых ассоциаций до основания зоны *Coscinodiscus payeri* отвечает диноцистовой зоне *Deflandrea oebisfeldensis* (нижняя часть зоны NP10). Таким образом, граница палеоцена и эоцена близка основанию зоны *Hemiaulus proteus* и приходится на верхнюю часть камышинской свиты Среднего Поволжья и верхнюю часть серовской свиты Зауралья.

В Среднем Поволжье, начиная с верхней части зоны *Trinacria ventriculosa* (верхи палеоцена), происходит пополнение состава диатомовых за счет увеличения доли тахепелагической группы *Paralia/Amuloplicata*, маркирующей начало трансгрессии. Расширение комплекса происходит за счет появления новых монотипных родов — *Podosira*, *Fenesstrella*, *Craspedodiscus*, *Moisseevia* и др. Характерна и выраженная диверсификация таксонов группы *Trinacria s. l.* родам *Hemiaulus*, *Anaukus*, *Paralia* и др. Следующая зона *Hemiaulus proteus*, соответствующая изотопному событию, принятому за границу палеоцена и эоцена, отвечает биоzone вида, индексирующего зону с присутствием короткоживущего *Gyrocilindrus antiqua*. Обновление комплекса происходит и за счет исчезновения ряда видов нижней части зоны *Trinacria ventriculosa* (*Stephanopyxis ferox*, *Tinacria mirabile*). Аналогичные тренды наблюдаются и в развитии силикофлагеллат, где для эпизода PETM характерны короткоживущие таксоны с атипичной морфологией — *Dictiocha elongata*, *Naviculopsis danicus*, *N. robusta* и др.

Комплексы диатомей с редукцией состава (зона *Moisseevia uralensis*) после событий PETM характерны для калининской свиты Среднего Поволжья.

В Западной Сибири в пределах основного канала теплопереноса переход от палеоцена к эоцену полнее представлен в Среднем Зауралье (серовско-ирбитские отложения карьеров Камышлов, Коркино и Чумляк). Как и в Поволжье, верхняя часть зоны *Trinacria ventriculosa* характеризуется максимумом таксономического разнообразия. Появляются новые рода — *Pseudotriceratium* и *Distephanosira*. Зона *Hemiaulus proteus*, отвечающая кульминации термического максимума — интервалу CIE, характеризуется появлением нескольких короткоживущих таксонов, включая и индекс-вид.

В пределах более южной части канала морского теплопереноса в Северном Казахстане с раз-

витием карбонатно-терригенных фаций в интервале перехода от палеоцена к эоцену появляются биокремнистые осадки с комплексом диатомей интервала зон *Trinacria ventriculosa* — *Hemiaulus proteus*. Таксономически они менее представительны: «полосатая» толща Соколовского карьера в Тургае, тыкбутакская свита в Примугоджарье, опоки сузакских слоев в Приташкентской депрессии и в Фергане. В керне скважин близкие по составу комплексы установлены у оз. Ащиколь (Чуйская впадина) и в Восточных Кызылкумах.

Особенность реакции диатомовой флоры на события PETM заключается в том, что максимум таксономического разнообразия приходится на верхнюю часть зоны *Trinacria ventriculosa* до события CIE — границы палеоцена и эоцена. Такая же закономерность отмечается и для Шпицбергена (Harding et al., 2011).

Данные по диатомовым и силикофлагеллатам, как и по другим группам микропланктона, свидетельствуют о трех этапах развития Северного Перитетиса на рубеже палеоцена и эоцена. Они отражены в трансгрессивно-регрессивных циклах вслед за высокоамплитудной позднеатлантической регрессией: 1) начальная стадия (Pre-PETM) — трансгрессия и потепление; 2) собственно событие PETM, совпадающее с изотопным экскурсом и новой трансгрессией (в ряде разрезов имеются признаки сверхкратковременной регрессии в начале этого события); 3) заключительный этап — Post-PETM, который отражает переход к раннеэоценовой флоре с заметным сокращением видового разнообразия; появление реперных видов раннего эоцена, кратковременную регрессию и затем стабилизацию бассейна.

## 5.2. Перестройки сообществ бентосных и планктонных фораминифер на рубеже палеоцена и эоцена

На рубеже палеоцена и эоцена произошла одна из наиболее масштабных в истории фанерозоя катастрофических перестроек состава и сообществ бентосных фораминифер. Она выразилась в массовом глобальном вымирании батинальных и абиссальных форм и кардинальной смене неритических бентосных фораминифер. Это событие, когда, по данным специалистов, исчезло от 30 до 50 %

палеоценовых видов (Kennet, Stott, 1991), известно под аббревиатурой BFE (bentic foraminifera extinction). Предполагается, что этот процесс был кратковременным (от 100 до 200 тыс. лет). Он проявился синхронно с изотопным экскурсом углерода (CIE). Подобные изменения в меньшей степени коснулись и планктонных фораминифер. Отмечается увеличение тепловодных акариин и морозовелл и ускоренная эволюция *Globanomalina* и *Morozovella*, что дало основание подразделить низкоширотную зону *Morozovella velascoensis* (P5) на три подзоны (Speijer, Schmitz, 2000). Эта группа карбонатного планктона изучалась совместно с другими группами микропланктона во многих разрезах Крымско-Кавказской области, Средней Азии, Тургая и Западной Сибири (Музылев и др., 1989, Beniamovskii et al., 1999) и др.

Уникальность российского региона, давшая возможность исследовать изменения комплексов фораминифер от области терригенно-кремнистой седиментации на севере до карбонатно-тонкотерригенной на юге, в том числе и в разрезах канала теплопереноса из низких широт, позволила проследить изменения комплексов фораминифер на несколько тысяч километров по этому долготному траверсу (рис. 1). На рис. 2 (Б и В) демонстрируется последовательная смена комплексов фораминифер и другой планктонной биоты, отражающая абиотические перестройки по долготному профилю от Таджикской впадины, где развиты горючие сланцы, до бореального Западно-Сибирского моря. Они представляют звенья единой коммуникационной цепи между Тетисом и Арктикой.

Весьма показательно изучение комплексов бентосных и планктонных фораминифер разреза Соколовского карьера Тургайского прогиба, являющегося связующим звеном между областями терригенно-биокремнистого и карбонатно-тонкотерригенного осадконакопления. В этом разрезе на границе палеоценовой соколовской и нижнеэоценовой «полосатой» толщ полностью исчезают бентосные фораминиферы.

На рис. 4 демонстрируются результаты реорганизации комплексов фораминифер по ряду опорных разрезов западнее Амударьинского разлома, ограничивающего с запада полосу распространения горючих сланцев. В пределах Закаспийского и Кавказского регионов в широтном направлении здесь повсеместно прослеживается пограничный

сапропелитовый горизонт (СП). Однако в ряде полных разрезов (Торанглы, Хей) массовое исчезновение (вымирание) бентосных фораминифер (событие BFE) происходит не на границе СП с подстилающими мергелями и известковыми глинами, а фиксируется в 1–2 м ниже подошвы СП. Поскольку весь профиль пересекает батинальную зону, то происходит редукция комплекса этой зоны *Stensioenia* (*Gavelinella*) *beccariiiformis* — *Nuttalides truempyei*, известного как тип «Веласко». Эту редукцию удалось наблюдать в изученных разрезах. На смену ей приходит обедненная бентосная «инфауна» (тех групп, раковинки которых погружены в осадок) в отличие от эпифауны, представители которой лежали на грунте. Кроме того, в СП получает распространение новая группа бентосных форм, представленная дизоксическими и субоксическими булиминами, нодозариями, «примитивными» агглютинирующими формами, что отражает гипоксию и эвтрофность придонной водной массы.

Планктонные фораминиферы, правда, не в таком катастрофическом виде, как бентосные, также указывают на значительную экосистемную перестройку поверхностных водных масс в переходном интервале. Появление морозовелл и увеличение числа акариин является отражением более высокой температуры вод. Это позволяет детализировать традиционную крымско-кавказскую шкалу, разделив зону *Acarinina acarinata* на три подзоны: *A. soldadaensis* (нижнюю), *Morozovella aequa* (среднюю), *Subbotina patagonica* — *A. coalingensis* (верхнюю) (Беньямовский, 2001).

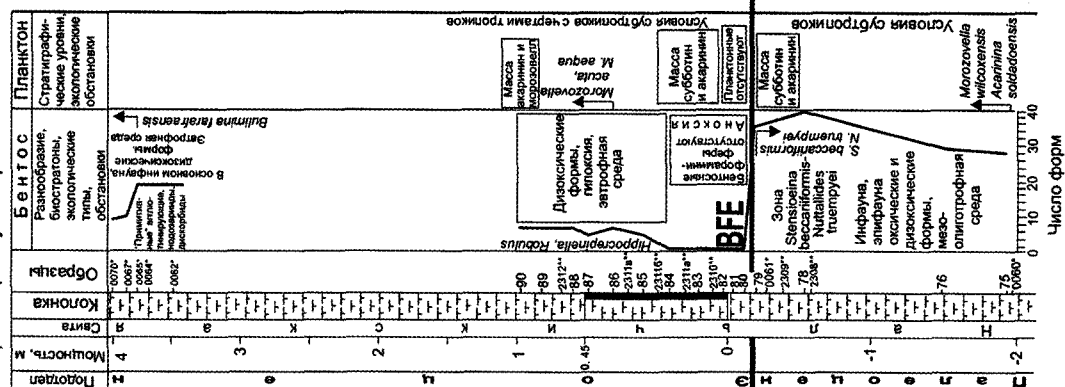
### 5.3. Органикостенный фитопланктон

Диноцисты постоянно присутствуют в слоях эпизода РЕТМ, а также в подстилающих и перекрывающих их отложениях как в пределах основного канала морского переноса, так и в шельфовых осадках за его пределами.

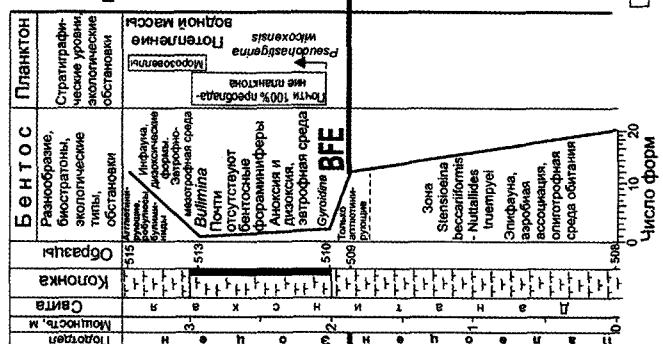
Ниже приводятся результаты изучения диноцист из трех разрезов. Два из них (Курпай, Таджикистан) и скв. 10 в Русско-Полянском районе юга Сибири находятся в створе морского меридионального теплопереноса, третий — характеризует строение одного из разрезов северной моноклинали Большого Кавказа.

Разрез Курпай выбран для изучения в связи с аномальными экскурсами в горючих сланцах  $\delta^{13}\text{C}$

●3 Разрезы к западу от Амударьинского разлома  
Разрез по р. Хей Северного Кавказа

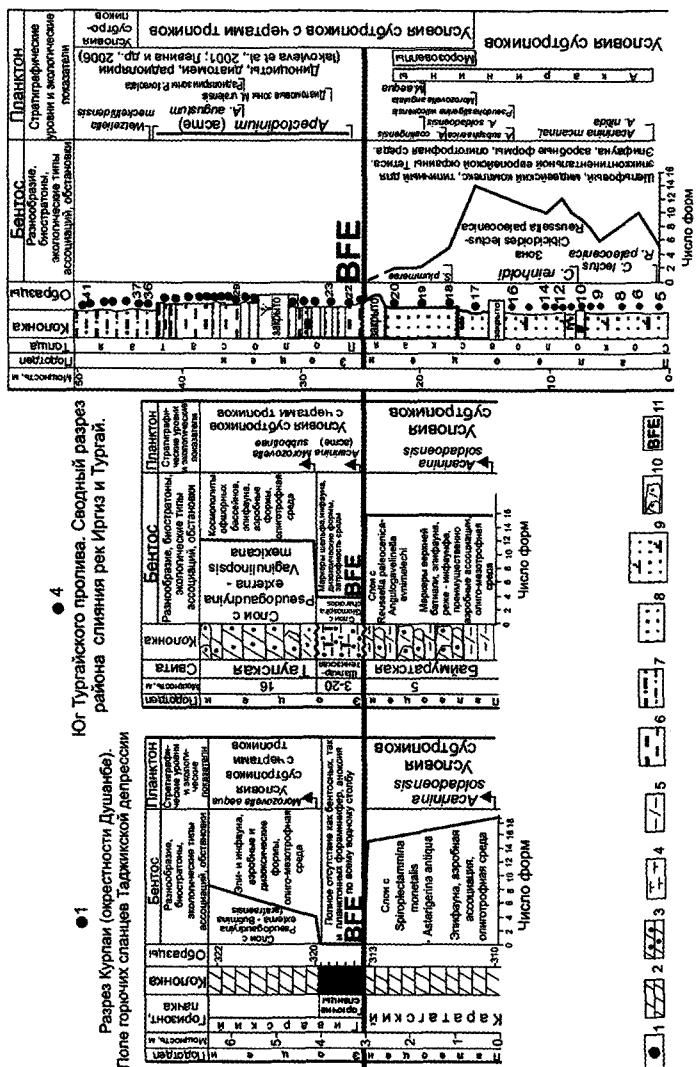


●2 Урочище Торанглы.  
Западный Колет-Дар



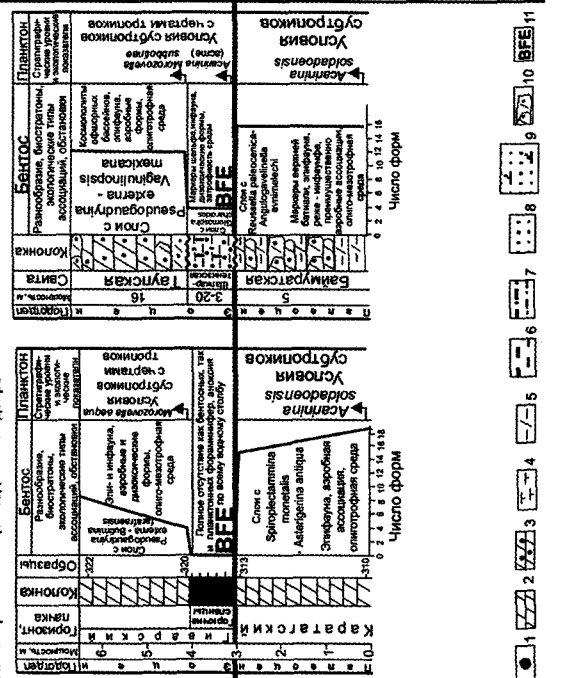
Разрезы в створе меридионального коммуникационного пути между  
Тетисом и Арктикой и долготного канала теплопереноса

●5 Разрез Соколовского карьера севера  
Тургайского пролива и крайнего юга  
Западно-Сибирского моря



●4 Юг Тургайского пролива. Сводный разрез  
района слияния рек Иртыш и Тургай.

●1 Разрез Курган (окрестности Душанбе).  
Поле горючих сланцев Таджикской депрессии



**Рис. 4.** Динамика сменяемости комплексов бентосных и планктонных фораминифер в морских экосистемах на рубеже палеоцена и эоцена в опорных разрезах по меридиональному профилю от Таджикской впадины до южного ограничения Западно-Сибирской плиты и по субширотному профилю к западу от Амударьинского разлома (Западный Колет-Даг и Северный Кавказ).

1 — положение рассматриваемых разрезов на схематической палеогеографической карте (см. рис. 2); 2 — мергели; 3 — мергели опесчаненные; 4 — глины мергелевидные; 5 — глины карбонатные; 6 — глины; 7 — глины опесчаненные, пески и алевроиты глинистые; 8 — пески; 9 — карбонатные пески; 10 — песчаники на карбонатном цементе; 11 — массовое исчезновение (вымирание) бентосных фораминифер, по которому устанавливается нижняя граница эоцена (глобальный эпизод BFE, Aubry et al., 2007); в разрезе р. Хеу звездочкой отмечены образцы, в которых Н. И. Запорожец определила комплексы диноцист

(более 5‰) и  $\delta^{18}\text{O}$  (до 7‰). Пачка сланцев из двух пластов (более 1 м) занимает в разрезе тот же стратиграфический уровень, что и в пределах других сланцевых полей (нижняя часть сузакской свиты по О. С. Вялову и средняя часть каптарских слоев гиварского горизонта (Давидзон и др., 1982)). Вмещают сланцы пачки опесчаненных глин с резкими нижними и такими же отчетливыми, но более постепенными верхними контактами. Прослой межсланцевых мергелистых глин принадлежит нижней части зоны *Discoaster multiradiatus*, а по планктонным фораминиферам — *Globorotalia aequa* (Музылев и др., 1989). Горючие сланцы не содержат фитопланктона, в том числе и диноцист. Л. И. Боголюбовой в них обнаружены бентосные нитчатые колониальные формы *Microcoleus*, относящиеся к аэробным окисным фитотрофным цианобактериям (Музылев, 1994).

В пробе из глин в 1 м ниже подошвы сланцев аморфная органика составляет не более 15 %. В спектре диноцист 15 видов. Доминирует *Apectodinium* (40 %), в том числе *A. homomorphum* (в массе) и *A. quinquelatum*. Другие таксоны представлены хоратными и гониаулакоидными цистами открытых полносоленых бассейнов (*Spiniferites cornutus*, *Achomphaera alvicornu*, *Hystrichokolpoma* sp., *Cerodinium* sp., *Deflandrea oebisfeldensis* и др.). В пробе, отобранной в 0,1 м ниже подошвы сланцев, сокращается разнообразие спектра. Однако появляется *A. parvum*, *Oligosphaeridium*, *Cleistosphaeridium* и *Melitasphaeridium*, увеличивается содержание *Spiniferites*.

В нижнем пласте сланцев встречены единичные *A. homomorphum* и *A. quinquelatum*, уступившие место цианобактериальной массе. В 2–4 раза над фоновым возрастает содержание Mo, Cu, Zn, Ba. В межсланцевом прослое глин содержание органического вещества до 15 %. В спектре диноцист — 25 видов, из которых пять принадлежат тератоморфам *Apectodinium*. Обнаружено 1 зерно *A. augustum*. В двух пробах из верхнего пласта сланцев

диноцисты и другой микропланктон не встречен. Содержание  $C_{\text{орг}}$  — более 5 %. Из микроэлементов по сравнению с фоновым в 2–3 раза возрастает содержание Pb, Zn, Ag, в 5 раз — Ni, V, Co, Fe, P, на порядок — Mo.

В пачке, перекрывающей сланцы, падает содержание *Apectodinium*, исчезают тератоморфы, содержание микроэлементов становится фоновым, органического вещества менее 20 %. В спектрах доминируют эоценовые таксоны ветцелиелловой группы.

Разрез скв. 10 Русско-Полянского района юга Сибири. Интервал PETM установлен во многих разрезах Западно-Сибирской плиты, расположенных непосредственно в створе меридионального теплопереноса от ее южных окраин до Полярного Круга (Орешкина и др., 2008). По сходству литологии и биоты шельфовых осадков раннего палеогена прибрежной акватории Арктического океана севернее предполагается смыкание осадков западносибирского шельфа с шельфовыми осадками хр. Ломоносова близкого состава, вскрытыми буровыми работами Международной экспедицией (Moran et al., 2006).

Горизонт битуминозных глин и сапропелитов в скв. 10 с содержанием  $C_{\text{орг}}$  до 2,5 % приурочен к люлинворской свите и вскрыт в интервале 237–233,7 м, выделяясь по присутствию характерных таксонов диноцист: *Apectodinium augustum*, *A. hyperocanthum*, *A. parvum*, *A. sunissum*, *Wilsonidium pechoricum*. Зональный вид — *A. augustum* впервые появляется выше подошвы пачки битуминозных глин (236,7) и исчезает в их кровле. Подстилающие пачку глины по присутствию *Alisocysta margarita* и *Deflandrea denticulata* относятся к танету. Во всех четырех проанализированных пробах (рис. 3) отмечается увеличение содержания микрокомпонентов по сравнению с фоновым: в 1,2–1,7 раз — Sc, Cr, Fe, Ga, As, La, Ce, Zr, Pb, Nb, Th, в 2–2,5 раза — S, V, Co, Sr, в 3–4 раза — Cu, Zn, U, в 5 раз — Ba, в 8–10 раз — Mo и P. Обращает внимание существенное увеличение тех же микроэлементов, что и в разрезе Курпай: Mo, Cu, Zn, Ba.

В перекрывающих глинах редуцируют *Apectodinium* и появляются *Areoligera* и *Glaphyrocysta* инициального ипра. В 4 м выше кровли битуминозных глин обнаружены ветцелиеллы (*Wetzelialla astra* — *lobisca*), а выше новые эоценовые виды появляются в такой последовательности: *Wetzelialla meckelfeldensis*, *Dracodinium simile*, *D. variegatum*, *Charlesdownia coleothrypta*, *D. politum*, *Ch. columna* (нижний — начало среднего эоцена диноцистовой шкалы).

По видовому разнообразию *Apectodinium* (акме рода) интервал его максимального распространения назван *A. plexus* («сплетенный» — лат.). Этот уровень в западносибирских разрезах прослеживается от пос. Карталы (р. Аят) и карьера у пос. Першино на западе до Каймысовского свода Привасюганья на востоке и от границы с Казахстаном в Русско-Полянском районе на юге до низовьев р. Пур у арктического побережья.

Разрез по долине р. Хей (Кабардино-Балкария) палеонтологически комплексно изучен. Семь палинологических проб отобраны из 40 см пласта битуминозных глин, расслоенного 10 см прослоем светлоокрашенных глин, а также из подстилающих и перекрывающих глин. Еще одна проба отобрана из глинисто-кремнистого пласта в 3 м над битуминозными глинами. Выделено четыре уровня, отличающихся составом спектра диноцист: 1) из глин, подстилающих пласт битуминозных глин; 2) из самого пласта; 3) из глин, непосредственно перекрывающих битуминозный пласт; 4) из глинисто-кремнистой пачки над битуминозной пачкой и перекрывающими ее глинами.

Спores и пыльца практически отсутствуют. Диноцисты таксономически разнообразны, особенно в светлом прослое глин, расслаивающем битуминозные разности, в глинах из подошвы, а также в глинисто-кремнистой пачке, венчающей разрез. 2-й уровень соответствует прослою глин, расслаивающих битуминозные, и включает богатый спектр диноцист. В самих же битуминозных глинах органомацерат почти на 100 % состоит из слабо сегрегированного органического вещества, возможно, цианобактериального происхождения или продуктов жизнедеятельности неустановленных водорослей.

Олиготаксонный состав спектра, свидетельствующий об аномальной гидрологической обстановке, характерен только для светлых глин, разде-

ляющих битуминозные разности. Содержание в мацератах этих глин *Apectodinium* — 70 %.

Возраст глин, подстилающих и перекрывающих битуминозные разности, отвечает терминальному танету и лишь проба из глинисто-кремнистой пачки, венчающей разрез, указывает на ее ипрский возраст.

Глины кровли пачки, подстилающей битуминозную, содержат 5 видов *Apectodinium*, несколько зерен *Kenleyia*, в том числе *K. nuda*. Единично — *Areoligera* sp., *Hafniasphaera graciosa*, *Spiniferites* sp., *Apteodinium* sp., *Operculodinium* sp. и другие таксоны.

Проба из глин, расслаивающих битуминозные слои, наиболее богата, с обилием тератоморфных *Apectodinium* (*A. plexus*) с толстостенной оболочкой. *A. augustum* встречен в единичных зернах. Появляются таксоны, не установленные в подстилающих глинах: *Adnatosphaeridium robustum*, *Operculodinium severinii*, *Deflandrea* cf. *oebisfeldensis*, cf. *Fibrocysta biopolaris*, *Diphyes kolligerum*, *Homotryblum abbreviatum*. Единично встречаются цисты *Achomosphaera* sp., *Spiniferites* sp., *Tectatodinium* sp., *Apteodinium* sp., *Cordosphaeridium* sp., *Wilsonidium* sp. и другие (всего не менее 20 родов).

В глинах, непосредственно перекрывающих битуминозные разности, сохраняется *Apectodinium augustum* и другие тератоморфы этого рода с утолщенной стенкой клеток. Появляются новые таксоны, обычные для позднетанетского комплекса диноцист.

В пробе из глинисто-кремнистой пачки *Apectodinium* практически исчезает (менее 5 %). Доминирующей становится группа гониаулокоидных и хоратных цист, отражающих большую открытость бассейна. Особенно многочисленны цисты *Cordosphaeridium*, *Oligosphaeridium*, *Achomosphaera*, *Areoligera*, *Apectodinium*. Появляются *Wetzelialla astra*, *Eatonocysta ursulae*, *Systematophora* spp. Эти таксоны в западноевропейских разрезах характеризуют нижнюю зону ипра.

Таким образом, изученные разрезы объединяет: 1) четкое обособление трех сменяющихся комплексов диноцист; 2) выделение среднего комплекса с доминированием цист *Apectodinium* и тератоморф этого рода, наряду с короткоживущим *Apectodinium* — зональным индекс-видом терминального танета, обычно ограниченного в распространении интервалом CIE; 3) заметные изменения в составе комплексов диноцист по завершению эпизода РЕТМ в начале эоцена.

## Заключение

1. Рассмотрены экосистемные события рубежа палеоцена и эоцена. Отвечающий им временной интервал предполагаемой продолжительностью 200 тысяч лет установлен по отрицательным изотопным аномалиям  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ , аномальному геохимическому фону некоторых микроэлементов, массовому вымиранию бентосных фораминифер, смене состава комплексов позвоночных, появлению тератоморф в комплексах микропланктона.

2. Биотические и абиотические события, сопутствующие кризису, так же как и магнитуда аномалий, были различными в шельфовых зонах Мирового океана, эпиконтинентальных морях, во внутренних частях океанических впадин и на континентах.

3. Возникновение экосистемного кризиса обусловлено быстрым разложением скоплений газогидратов в морских и океанических осадках, вызвавшим увеличение  $\text{CO}_2$  в атмосфере за счет окисления метана, что сопровождалось парниковым эффектом и потеплением. Источники метана имели различную природу.

4. Очаги потепления, судя по изменяющемуся содержанию изотопа  $\delta^{18}\text{O}$  в осадках с аномальным содержанием  $\delta^{13}\text{C}$ , были дискретными. Глобальное потепление было связано с морским и атмосферным переносом тепла из низких в высокие широты. Перенос выполняли пассатные и муссонные ветры и течения. В Центральной Евразии большую роль в теплопереносе выполняла сквозная морская меридиональная система, связывающая Тетис с Арктическим бассейном. Ее основными промежуточными звеньями были Индо-Пакистанская окраина Тетиса, Таджикская впадина, Туранская плита, Тургайский прогиб и Западно-Сибирская плита.

5. На рубеже палеоцена и эоцена выделены три этапа развития микропланктона. Изотопно-геохимическими методами установлена корреляция между элементами, связанными с высокой биопродуктивностью (Ba, V) и элементами, свидетельствующими об аноксических условиях (Ni, Co, Zn и др.), что свидетельствует в пользу взаимосвязей указанных процессов.

6. Смена в интервале эпизода РЕТМ трех комплексов микропланктона в сочетании с изотопно-геохимическими аномалиями позволяет уверенно проследивать пограничный интервал палеоцена и эоцена в осадочной оболочке планеты.

## Литература

- Александрова А. Н., Братцева Г. М., Кулькова И. А. (1984) Континентальные бокситоносные отложения палеоцена и нижнего эоцена Сибирской платформы и их палинологическая характеристика // Среда и жизнь на рубежах эпох кайнозоя в Сибири и на Дальнем Востоке. Новосибирск: Наука. С. 106–111.
- Александрова А. Н., Ясаманов Н. А. (1987) Климаты раннего кайнозоя юго-запада Сибирской платформы // Климаты Земли в геологическом прошлом. М. С. 181–190.
- Ахметьев М. А. (2004) Климат Земного шара в палеоцене и эоцене по данным палеоботаники // Климат в эпохи крупных биосферных перестроек / Гл. ред.: М. А. Семихатов, Н. М. Чумаков. М.: Наука. С. 10–43.
- Ахметьев М. А. (1993) Фитостратиграфия континентальных отложений палеогена и миоцена Внетропической Азии. М.: Наука. 142 с.
- Ахметьев М. А. (2007) Флора и климат палеоцена и эоцена центральной части Северной Евразии // Пролиты Северного полушария в мелу и палеогене. М.: Изд-во Геол. ф-та МГУ. С. 137–151.
- Ахметьев М. А. (1985) Флоры Зайсанской впадины на рубеже эоцена и олигоцена // Изв. АН СССР. Сер. геол. № 11. С. 76–85.
- Ахметьев М. А., Александрова Г. Н., Амон Э. О., Беньямовский В. Н., Бугрова Э. М., Васильева О. Н., Глезер З. И., Железко В. И., Запорожец Н. И., Козлова Г. Э., Николаева И. А., Орешкина Т. В., Панова Л. А., Радионова Э. П., Стрельникова Н. И., Яковлева А. И. (2001) Биостратиграфия морского палеогена Западно-Сибирской плиты // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 9. № 2. С. 30–57.
- Ахметьев М. А., Александрова Г. Н., Беньямовский В. Н., Витухин Д. И., Глезер З. И., Гнибиденко З. Н., Дергачев В. Д., Доля Ж. А., Запорожец Н. И., Козлова Г. Э., Кулькова И. А., Николаева И. А., Овечкина М. Н., Радионова Э. П., Стрельникова Н. И. (2004) Новые данные по морскому палеогену юга Западно-Сибирской плиты. Статья 1. Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 12. № 1. С. 67–93.
- Ахметьев М. А., Александрова Г. Н., Беньямовский В. Н., Гаврилов Ю. О., Герман А. Б., Запорожец Н. И., Кодрул Т. М., Моисеева М. Г., Наугольных С. В., Орешкина Т. В., Печникова К. А., Чумаков Н. М., Щербинина Е. А. (2008) Причинно-следственные связи и факторы глобальных биосферных перестроек в фанерозое // Проблемы зарождения и эволюция биосферы / Под. ред. Галимова Э. М. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS. С. 509–530.
- Ахметьев М. А., Запорожец Н. И. (1996) Смена диноцист в разрезах палеогена и миоцена Русской платформы, Крымско-Кавказской области и Туранской плиты как отражение экосистемных перестроек //

- Ископаемые микроорганизмы как основа стратиграфии, корреляции и палеобиогеографии фанерозоя. М.: ГЕОС. С. 55–69.
- Ахметьев М. А., Запорожец Н. И., Яковлева А. И., Александрова Г. Н., Беньямовский В. Н., Орешкина Т. В., Гнидибенко З. Н., Доля Ж. А. (2010) Сравнительный анализ разрезов и биоты морского палеогена Западной Сибири и Арктики // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 18. № 6. С. 78–103.
- Беньямовский В. Н. (2001) Обоснование детальной стратиграфической схемы нижнего палеогена Крымско-Кавказской области. Пути детализации стратиграфических схем и палеогеографические реконструкции / Отв. ред. Ю. Б. Гладенков, К. И. Кузнецова. М.: ГЕОС. С. 210–223.
- Бугрова Э. М. (1997) Об экосистемной характеристике палеоценовых бассейнов Северо-Восточных окраин океана Тетис // Эволюция жизни на Земле: материалы 1-го Международного симпозиума «Эволюция жизни на Земле», 24–28 1997 г., Томск / Отв. ред. В. М. Подобина. Томск: Изд-во НТЛ. С. 90.
- Буданцев Л. Ю. (1983) История арктической флоры эпохи раннего кайнофита. Л.: Наука. 156 с.
- Бушинский Г. И. (1975) Геология бокситов. М.: Недра. 151 с.
- Волкова В. С., Кулькова И. А., Фрадкина А. Ф. (1990) Климат эоцена Сибири (на примере Западной Сибири). Новосибирск. 28 с. (Препр. Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР. № 4).
- Гаврилов Ю. О. (1994) О возможных причинах накопления отложений, обогащенных органическим веществом, в связи с эвстатическими колебаниями уровня моря // Проблемы эволюции биосферы. М.: Недра. С. 305–311.
- Гаврилов Ю. О., Кодина Л. А., Лубченко И. Ю., Музылев Н. Г. (1997) Позднепалеоценовое аноксическое событие в эпиконтинентальных морях Пери-Тетиа и образование сапропелитового горизонта: седиментология и геохимия // Литология и полезн. ископаемые. № 5. С. 492–517.
- Гаврилов Ю. О., Щербинина Е. А. (2004) Глобальное биосферное событие на границе палеоцена и эоцена // Современные проблемы геологии. М.: Наука. С. 493–531.
- Геология и полезные ископаемые Афганистана. В 2-х кн. / Под ред. Ш. Абдуллы, В. М. Чмырева, В. И. Дронова. Кн. 1. Геология. М.: Недра, 1980. 535 с.
- Давидзон Р. М., Крейденков Г. П., Салибаев Г. Х. (1982) Стратиграфия палеогеновых отложений Таджикской депрессии и сопредельных территорий. Душанбе: Дониш. 151 с.
- Закревская Е. Ю. (2011) Крупные фораминиферы палеогена Северо-Восточного Перитетиса. Систематика, зональная стратиграфия и палеобиогеография // Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. М.: ГГМ РАН. 43 с.
- Крашенинников В. А., Басов И. А. (2007) Стратиграфия палеогеновых отложений Мирового океана и корреляция с разрезами на континентах. М.: Научный мир. 316 с. (Труды ГИН РАН. Вып. 583).
- Криштофович А. Н. (1958) Ископаемые флоры Пенжинской губы, озера Тастах и хребта Рарыткин // Палеоботаника. Сер. 8. Л.: Наука. С. 74–121 (Тр. БИН АН СССР. Вып. 3).
- Липман Р. Х. (1965) Комплексы радиолярий в палеогеновых отложениях Тургайского прогиба и Северного Приаралья // Труды ВСЕГЕИ. Нов. сер. Биостратиграфический сборник. Т. 115. Вып. 1. С. 69–98.
- Льонг Пгок Тоан (1966) Род *Castanopsis* (D. Doone) Sprach во флоре Вьетнама // Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Л.: БИН АН СССР. 21 с.
- Макулбеков Н. М. (1977) Палеогеновые флоры Западного Казахстана и Нижнего Поволжья. Алма-Ата. Наука. 236 с.
- Макулбеков Н. М. (1972) Эоценовая флора Северного Казахстана. Алма-Ата: Наука. 177 с.
- Музылев Н. Г. (1994) Аноксические события палеоцена-среднего эоцена // Экосистемные перестройки и эволюция биосферы / Ред. Розанов А. Ю., Семихатов М. А. М.: Недра. Вып. 1. С. 160–166.
- Музылев Н. Г., Беньямовский В. Н., Гаврилов Ю. О., Щербинина Е. А., Ступин С. И. (1996) Палеонтологическая и геохимическая характеристики верхнепалеоценового сапропеля Центрального Предкавказья // Вопросы микропалеонтологии. Вып. 31. С. 37–43.
- Музылев Н. Г., Беньямовский В. Н., Табачникова И. П. (1989) Сапропелевые прослои в нижнепалеогеновых отложениях Юга СССР // Изв. АН СССР. Сер. геол. № 1. С. 117–119.
- Музылев Н. Г., Нишанходжаев Р. Н., Расулов У. Н., Салибаев Г. Х., Ибрагимов Р. Н. (1994) Верхнепалеоценовые горючие сланцы Средней Азии // Литология и полезн. ископаемые. С. 131–135.
- Найдин Д. П. (2001) Меридиональные связи позднемировой морской биоты Северного полушария // Тихоокеан. геология. № 7. С. 8–14.
- Нишанходжаев Р. Н., Семашева И. Н. (1974) К петрографической характеристике туранских горючих сланцев // Проблемы геологии. Минерлогия, петрография, литология. Ташкент: Изд-во Ташгосуниверситета. С. 149–151.
- Олейник В. В., Олейник Э. С. (1973) К вопросу о составе и условиях образования нижнеэоценовых горючих сланцев // Тр. ВСЕГЕИ. Вып. 142. С. 169–173.
- Олейник В. В., Олейник Э. С. (1979) О роли фитопланктона в образовании нижнеэоценовых горючих сланцев Таджикской депрессии и Гиссарского хребта // Планктон и органический мир пелагиали в истории Земли. Л.: Наука. С. 52–57.
- Орешкина Т. В., Александрова Г. Н. (2007) Терминальный палеоцен Среднего Поволжья: биостратигра-

- фия и палеообстановки // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 15. № 2. С. 93–118.
- Орешикина Т. В., Яковлева А. И., Александрова Г. Н. (2008) Прямая корреляция зональных шкал бореального палеогена по диатомеям и диноцистам (по материалам скв. 19-У, пос. Усть-Манья, восточный склон Северного Урала) // Новости палеонтологии и стратиграфии. Вып. 1–11: Приложение к журналу «Геология и геофизика». Т. 49. С. 347–350.
- Паламарев Е. (1962) Върху *Castanopsis furcinervis* (Rossm.) Kt. et Wild. в палеогена на България. Българска ВН, Известия на Ботанически институт, кн. IX. София. 106 с.
- Поплавко Е. М., Иванов В. В., Тархов Ю. А. (1978) Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе // Геохимия. № 9. С. 1411–1418.
- Практическая палинostrатиграфия / Под ред. Л. А. Пановой, М. В. Ошурковой, Г. В. Романовской. Л.: Недра. 1990. 348 с.
- Романкевич Е. А. (1977) Геология органического вещества в океане. М.: Наука. 256 с.
- Соловьев В. А. (2002) Условия газогидратоносности и потенциально газогидратоносные акватории морей России // Геология и полезные ископаемые шельфов в России. М.: ГЕОС. С. 179–184.
- Солун В. И., Травина Е. Ф., Бугрова Э. М., Толстикова Н. В. (1961) Палеогеновые отложения Бадхыза // Проблемы нефтегазоносности Средней Азии. Л.: ГНТИ нефтяной и топливной лит.-ры. 226 с.
- Ступин С. И., Музылев Н. Г. (2001) Позднепалеоценовый экологический кризис в эпиконтинентальных бассейнах Восточного Перитетиса: микробиота и условия формирования сапропелитового прослоя // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 9. № 5. С. 87–93.
- Ясаманов Н. А. (1978) Ландшафтно-климатические условия юры, мела и палеогена юга СССР, М.: Наука. 257 с.
- Akhmetiev M. A. (1996) Ecological crises of the Paleogene and Neogene in Extratropical Eurasia and their putative causes // Paleontol. Journ. V. 30. № 6. P. 738–748.
- Akhmetiev M. A. (2010) Paleocene and Eocene floristic and climatic change in Russia and Northern Kazakhstan // Bulletin of Geosciences. V. 85. № 1. P. 17–34.
- Alegret L., Ortiz S., Arenillas I., Molina E. (2005) Paleoenvironmental turnover across the Paleocene/Eocene boundary at the Stratotype section in Dababiya (Egypt) based on benthic foraminifera // Terra Nova. V. 17. N. 6. P. 526–536.
- Aubry M.-P., Ouda K., Dupis C., Berggren W. A., Couvering J. A. van et al. (2007) The Global Standard Stratotype-section and Point (GSSP) for the base of the Eocene Series in the Dababiya section (Egypt) // Episodes. V. 30. № 4. P. 271–286.
- Beniamovskii V. N., Khokhlova I. E., Iakovleva A. I. (1999) The great benthic foraminiferal extinction and turnover in radiolarian and dyncocyst as the reflect of great changes in the epicontinental basins of the northeastern Peritethys in the Paleocene-Eocene transition interval // Symposium on Late Paleocene-Early Eocene Events from North Africa to Middle East. 1999. The first international conference on the geology of Africa. Assiut-Egypt. P. 12–15.
- Dickens G. R. (2003) Excess barite accumulation during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum: Massive input of dissolved barium from seafloor gas hydrate reservoirs // Geol. Soc. America. Special Paper 369. P. 11–23.
- Dickens G. R. (2000) Methane oxidation during the Late Palaeocene Thermal Maximum // Bull. Soc. Geol. T. 171. № 1. P. 37–49.
- Edwards L. E. (1992) Paleocene and Eocene dinocysts from the Salt Ridge Punjab, Northern Pakistan // Chapter C of Regional Studies of the Potwar Plateau Area, Northern Pakistan (Eds. Warwik P and Wardlaw D) US Dep. Interior, US Geol. Surv. Bull. P. 1–10.
- Frakes A. L., Kemp E. M. (1992) Climate modes of the Phanerozoic. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 274 p.
- Frakes A. L., Kemp E. M. (1972) Influence of continental position on Early Tertiary climates // Nature. V. 240. P. 97–100.
- Greenwood D. R., Moss P. T., Rowett A. I., Vadala A. J., Keefe R. L. (2003) Plant communities and climate in southeastern Australia during the Early Paleogene // Geol. Soc. America. Special Paper 369. P. 365–380.
- Harding I. C., Charles A. J., Marshall J. E. A. et al. (2011) Sea-level and salinity fluctuations during the Paleocene-Eocene thermal maximum in Arctic Spitsbergen // Earth and Planetary Science Letters. V. 303. P. 97–107.
- Hollis Ch. J., Taylor Kyle W. R., Pancost R. D., Creech J. B., Kennedy E. M., Strong C. P., Morgans H. E. G., Crouch E. M., Neil H., Ackerley D., Huber M. (2011) An update on paleoclimate data-model comparisons for the Southwest Pacific // Berichte Geol. B.-A. V. 85. P. 92.
- Jacques F. M. B., Shi G., Li H., Wang W. (2011) Palaeobotanical evidence of an Antarctic monsoon during the Eocene // Abstracts Int'l Symposium on Geology and Paleontology in Yichun, China. 20–25.8.2011. P. 65.
- Kaiho K. (1994) Planktonic and benthic foraminiferal extinction events during the last 100 my // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. V. 3. P. 45–71.
- Kennett J. P., Stott L. D. (1991) Abrupt deep sea warming, paleoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Paleocene // Nature. V. 353. P. 225–229.
- Kennett J. P., Stott L. D. (1990) Proteus and Proto-Oceanus: Ancestral Paleogene Oceans as revealed from Antarctic stable isotopic results; ODP Leg 113 // Proceedings of the Drilling Program, Scientific results. V. 113. College Station, Texas, Ocean Drilling Program. P. 865–660.
- Kvacek Z., Manchester S. R., Akhmetiev M. (2005) Review of the fossil history of *Craigia* (Malvaceae s. l.) in the Northern Hemisphere based on fruits and co-occurring foliage // Современные проблемы палеофлористики, палеофитогеографии и фитостратиграфии. Труды Международной палеоботанической конференции. Москва, 17–18 мая 2005 г. Вып. 1. М.: ГЕОС. С. 114–140.



- Lakhanpal R. N. (1970) Tertiary floras of India and their bearing of the historical geology of the region // *Taxon*. № 19. P. 675–694.
- Letolle R., Renard M. (1990) Evolution des teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates pelagiques aux limites Cretace-Tertiaire et Paleocene-Eocene // *C. r. Acad. Sci. Ser. D*. V. 290. № 13. P. 827–830.
- Loyal R. S., Gupta V. J. (1990) Biostratigraphic correlation and paleoecology of stratigraphically significant Paleocene–Eocene sections exposed at Subathu and Dharamanacala areas of Lesser Himalaya (Himachal Pradesh, India) // *Newsl. Stratigr.* V. 21. № 3. P. 167–165.
- Mehrotra R. C., Anumeha S. (2011) Eucalyptus in time and space // *Abstracts Int'l Symposium on Geology and Paleontology in Yichun, China*. 20–25.8.2011. P. 61.
- Mirza K., Sheikh R. (2006) Biostratigraphy of the Eocene Rohat Formation, Shekhan Nala Kohat Basim, Northern Pakistan // *Ancient life and modern approaches. Abstr. of the Second Intern. Paleontol. Congress. Publ. Univ. Sci. Technol. of China Press*. P. 233.
- Moran K., Backman J., Brinkhuis H. et al. (2006) The Cenozoic palaeoenvironment of the Arctic Ocean // *Nature*. V. 441. P. 601–605.
- Morton A. C., Knox R. W. (1990) Geochemistry of late Paleocene and early Eocene tephra from the North Sea Basin // *J. Geol. Soc. London*. V. 147. P. 425–437.
- Muzylov N. G. (1989) Upper Paleocene–Lower Eocene sapropels of the USSR // *Abst. 28<sup>th</sup> Internal. Geol. Congr.* V. 2. P. 2–486.
- Oreshkina T. V., Aleksandrova G. N., Kozlova G. E. (2004) Early Eocene marine planktonic record of the East Urals margin (Sverdlovsk region): biostratigraphy and paleoenvironments // *N. Jb. Geol. Palaont. Abh.* V. 234. № 1–3. P. 201–222.
- Oreshkina T. V., Oberhansli H. (2003) Diatom turnover in the early Paleogene diatomites of the Sengiley section, Middle Povolzhie, Russia: A response to the Initial Eocene Thermal Maximum // *Causes and Consequences of Globally Warm Climates in the Early Paleogene. Geological Society of America Special Paper / Eds Wing S. L. et al. Boulder, Colorado*. V. 369. P. 169–179.
- Ozerov I. A., Zhinkina N. A., Efimov A. N. et al. (2006) Feulgen-positive staining of the cell-nuclei in fossilized leaf and fruit tissues of the Lower Eocene Myrtaceae // *Botan. J. Linnean Soc.* V. 150. P. 315–321.
- Parrish J. T., Curtis R. L. (1982) Atmospheric circulation, upwelling, and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic eras // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* V. 40. P. 31–66.
- Radionova E. P., Khokhlova I. E., Beniamovsky V. N. et al. (2001) Paleocene/Eocene transition in the Northeastern Peri-Tethys area: Sokolovskiy key section of the Turgay Passage (Kazakhstan) // *Bull. de Soc. Géol. France*. T. 172. № 2. P. 245–256.
- Rea D. K., Zachos J. C., Owen R. M., Ginderich P. D. (1990) Global change at the Paleocene-Eocene boundary: Climatic and evolutionary consequences of tectonic events // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* V. 79. P. 117–120.
- Romero E. J. (1986) Paleogene phytogeography and climatology of South America // *Ann. Missouri Bot. Gard.* V. 73. P. 449–461.
- Sarma A. (2006) Nehtiar larger foraminifera from Sheila Tarnation, South Jaintia Yills, Meghalaya, India // *Ancient life and modern approaches. Abstr. of the Second Intern. Palaeontol. Congress. Publ. Univ. Sci. Technol. of China Press*. P. 119–120.
- Saxena R. K., Sarkar S. (1983) Rewarded dinoflagellate cysts from the Sivalik group of Chandigarh and Himachal Pradesh // *Geophytology*. V. 13. № 2. P. 202–213.
- Scotese Ch. R. (2002) Paleomap project. (<http://www.scotese>)
- Shackleton N. J. (1986) Paleocene stable isotope events // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* V. 57. P. 91–102.
- Slotnick B. S., Dickens G. R., Nicolo M. J., Hollis Ch. J., Crampton J. S., Strong C. P., Zachos J. C., Shuijs A., Lourens L., Lauretano V. (2011) Large amplitude variations in carbon cycling and terrestrial weathering during the latest Paleocene and earliest Eocene // *Berichte Geol. B.-A.* V. 85. P. 151.
- Speijer R., Schmitz B. (2000) A synthesis of biotic and stratigraphic data from the Middle East on late Paleocene global change // *GFF. Geol. Soc. Sweden*. V. 122. P. 152–153.
- Spicer R. A., Herman A. B. (1998) Cretaceous climate of Asia and Alaska: A comparison of paleobotanical evidence with a climate computer model // *Paleontol. Journ.* V. 32. № 2. P. 105–118.
- Thomas E., Foster L., Schmidt D., Röhl U., Zachos J. C. (2011) Life in the Deep-Sea during Eocene Hyperthermal events // *Berichte Geol. B.-A.* V. 85. P. 159.
- Weiss W. (1993) Age Assignments of Larger Foraminiferal Assemblages of Maastrichtian to Eocene Age in Northern Pakistan // *Zitteliana*. V. 20. P. 223–252.
- Wolfe J. A., Dilcher D. L. (2000) Late Paleocene through middle Eocene climates in lowland North America // *GFF*. V. 122. P. 184–185.
- Wolfe J. A., Gregory-Wodzicki K. M., Molnar P., Mustoe G. (2000) Paleobotanical evidence for the development of high altitudes during the early Eocene in northwestern North America // *GFF*. V. 122. P. 186–187.

---

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РАСШИФРОВКЕ РАЗВИТИЯ ПАЛЕОЭКОСИСТЕМ ФАНЕРОЗОЯ БОРЕАЛЬНОГО ПОЯСА

---

Ю. Б. Гладенков, В. А. Захаров, В. Г. Ганелин, А. Ю. Гладенков,  
А. В. Дронов, О. А. Корчагин, М. А. Rogov

Геологический институт РАН.  
gladenkov@ginras.ru

Стратиграфические исследования последних лет позволили подойти не только к детальному расчленению древних толщ отдельных палеоэкосистем, но и к расшифровке биотических и абиотических событий прошлого. Предметом специального внимания в данном случае служили данные по морским экосистемам фанерозоя бореальных областей.

### Введение

В последнее время уделяется особое внимание детальному изучению отдельных палеоэкосистем, на основе чего только и можно делать достоверные выводы об особенностях эволюции палеобиосферного поля в целом. Проведенные в последние годы исследования по палеоэкосистемной тематике дали возможность получить новые данные, позволяющие взглянуть на разные аспекты эволюции морских экосистем с современных позиций. Важным представляется то, что приводимые ниже материалы являются не только самыми «свежими» по этим направлениям, но и основанными на оригинальных данных. Хотя они поднимают разные вопросы и освещают их с различной детальностью, они указывают на многообразие проблем, встающих при изучении особенностей развития экосистем прошлого. Кроме того, в них отражается стремление уйти от прямолинейных построений прошлых лет, когда часто использовались модные или устоявшиеся модели, не всегда опирающиеся на конкретные материалы.

В основе приводимых ниже материалов лежат детальные стратиграфические данные, собранные в разных областях и в различном возрастном диапазоне. Именно они позволяют судить об абиотических и биотических событиях прошлого и реконструировать палеогеографические обстановки. Их расшифровка часто заставляет искать новые подходы к объяснению геологических феноменов, проявившихся в фанерозойских экосистемах Мирового океана, которые могли отличаться по типу строения, степени открытости, влиянию на них тектонических и вулканических процессов и проч.

Ниже мы коснемся только некоторых особенностей морских экосистем прошлого. Одни из них выявлены в системах *палеозойской* биоферы (в качестве примера приведены данные по ордовику Прибалтики и Сибири, а также верхнему палеозою Северо-Востока Азии), другие — в *мезозое* (юра бореальных районов и мел Европы) и *кайнозое* (палеоген и неоген Северной Пацифики). В частности, обращено внимание на проявления эвстатических колебаний и климатических флуктуаций в разных бассейнах, специфику формирования осадков при участии бактериальных сообществ, причины миграций планктонных и бентосных комплексов и т. п. Авторство отдельных разделов отражено ниже. При этом, каждый автор был вправе сделать упор на «свои» наиболее актуальные вопросы и выбрать наиболее удобный стиль изложения.

Перед изложением тематического материала еще раз напомним, что в его основе лежат исследования, связанные с совершенствованием стратиграфического каркаса и региональных стратиграфических схем. В результате проведенных работ последних лет достигнута существенная детализация расчленения древних отложений по всей стратиграфической колонке фанерозоя. Исследования по этой тематике проводились как в палеозое (по верхнему кембрию Урала и Казахстана, ордовика Сибири, карбону Северо-Востока), так и в мезозое и кайнозое (по триасу Северной Сибири и Китая, юрской и меловой системам арктических и бореальных областей, меловой системе Тетиса, палеогену и неогену Северной Пацифики). Установленные в результате отдаленной корреляции интервалы одновременных событий позволили провести сравнительный анализ динамики формирования разных морских экосистем — от шельфовых до глубоководных, охарактеризованных разнообразными группами организмов: бентосных (двустворчатых моллюсков, гастропод, брахиопод, фораминифер); семипелагических моллюсков (аммонитов и белемнитов); планктонных (полухордовых — конодонтов и одноклеточных — радиолярий и диатомовых). Во многих случаях от ярусного расчленения удалось перейти не только к зональному, но и инфразональному: биогоризонтам по аммонитам в верхней юре, прослеженным от Поволжья до севера Восточной Сибири, зонам и слоям с макро- и микрофауной, выделенным в кайнозое Японско-Сахалинской и Камчатско-Калифорнийской областей. Именно детальная корреляция осадочных толщ позволила восстановить кратковременные события в экосистемах (с длительностью от 2,0 до 0,1 млн лет) на существенно более корректной, чем раньше, основе.

Ниже дается характеристика отдельным экосистемам в рамках палеозойской, мезозойской и кайнозойской биосфер.

## 1. Палеозойская биосфера

### 1.1. Великая ордовикская биодиверсификация и абиотические события (А. В. Дронов)

В эволюции палеозойской биосферы ордовикский период играет особую роль. Это время «Великой ордовикской биодиверсификации», когда появлялись практически все типы современных животных, а к концу ордовикского периода приурочено

одно из пяти крупнейших массовых вымираний в истории Земли. Эти важнейшие события в эволюции морских экосистем фанерозоя и те абиотические факторы, которые сопровождали их возникновение, являются предметом усиленного изучения на протяжении последних 15 лет. На их всестороннее исследование был направлен ряд Международных проектов IGCP.

Ордовикские отложения широко распространены на территории России. Особенно это касается эпиконтинентальных морей Русской и Сибирской платформ. В последние годы там были проведены комплексные исследования по особенностям изменения биоты и осадконакопления. Основное внимание было уделено выявлению следов эвстатических колебаний уровня моря, климатических изменений и изменений интенсивности вулканизма, которые, как считается, были в числе ведущих абиотических факторов, оказавших влияние на эволюцию биоты (Дронов, 2009; Harper, 2011).

По распространению региональных несогласий и характеру распределения фаций в опорных разрезах ордовика Сибирской платформы были выявлены крупные осадочные циклиты (осадочные секвенции), отвечающие относительным колебаниям уровня моря продолжительностью 1–9 млн лет (Дронов et al., 2009; Kanygin et al., 2010). Эти секвенции достаточно хорошо коррелируются с осадочными секвенциями других регионов, хотя при сопоставлении кривых относительных колебаний уровня моря, построенных для ордовика Сибирской и Русской платформ, выявились определенные противоречия. Из проведенного анализа следует важный вывод о том, что предпринимающиеся сейчас попытки построения глобальных кривых эвстатических колебаний уровня моря не всегда корректны. Глобальные эвстатические колебания уровня Мирового океана безусловно существуют, особенно гляциозвстатические, но они накладываются на региональные эпейрогенические движения, которые могут их усиливать или затушевывать (рис. 1). Проведенный сравнительный анализ характера изменения осадконакопления в ордовике на Русской и Сибирской платформах продемонстрировал существенную их разнонаправленность. На Русской платформе песчаники («Нубийские фации», по выражению А. Зейлахера) сменяются в разрезе холод-

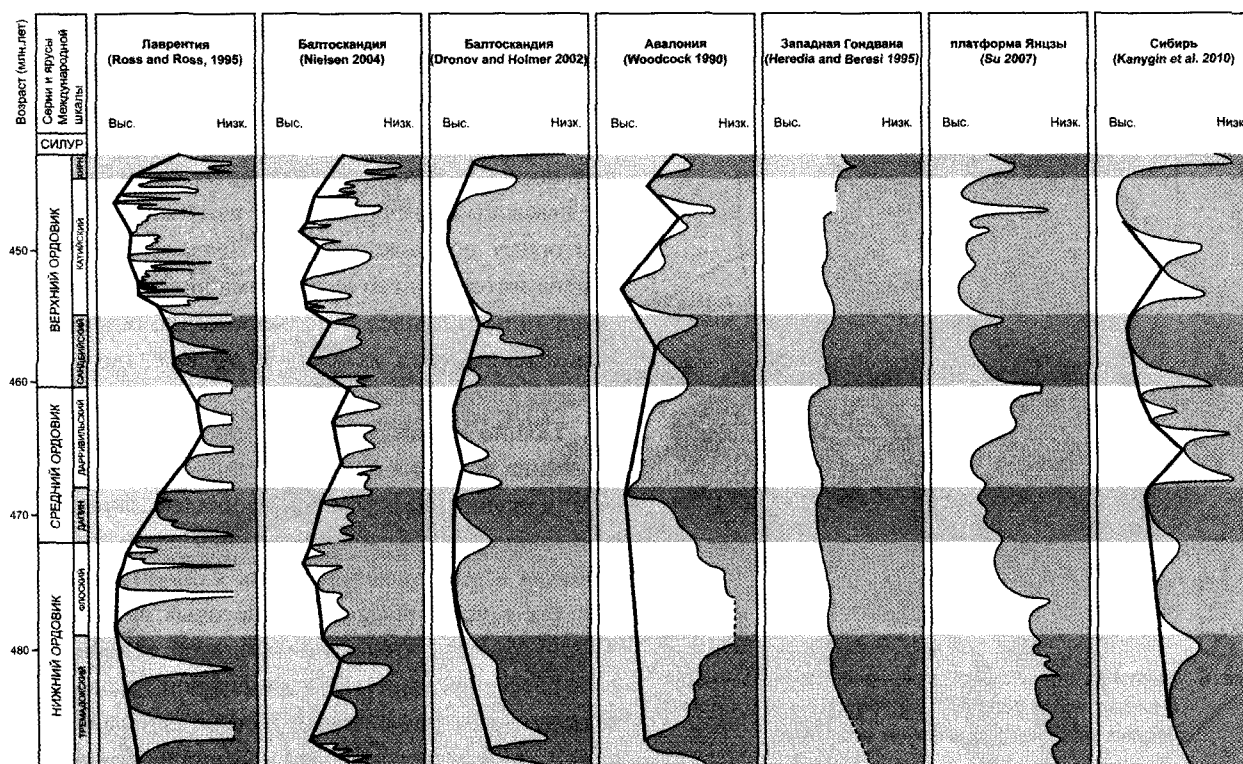


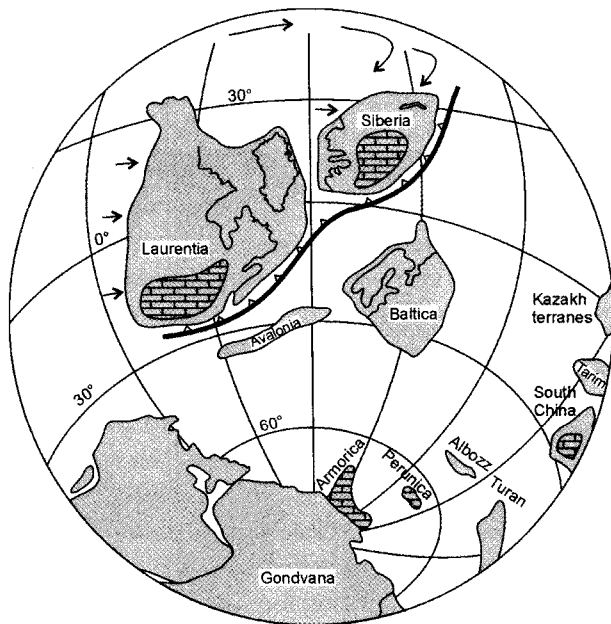
Рис. 1. Кривые эвстатических колебаний уровня моря в ордовике, реконструированные для различных палеоконтинентов

новодными карбонатами, а далее тепловодными карбонатами (Bergström et al., 2009). Это является отражением быстрой миграции Балтийского палеоконтинента из приполярных широт Южного полушария в приэкваториальные (Dronov, Rozhnov, 2007). В это же время Сибирский палеоконтинент находился в приэкваториальной зоне, как и Северо-Американская платформа (Ettensohn, 2010).

Распространение «Нубийских фаций» на Сибирской платформе (Байкитские песчаники) сопровождается появлением характерных для ордовика Гондваны ихнофоссилий. Об этом свидетельствует уникальная находка в Байкитских песчаниках следов гигантских трилобитов *Rusophycus*, отмечавшихся ранее только на палеоматериках Гондванской группы (Kushlina, Dronov, 2011). Выявление широкого распространения холодноводных карбонатов в верхнем ордовике Сибирской платформы является одним из наиболее значимых открытий последних лет. Оно позволяет совсем под иным углом зрения взглянуть на закономерности развития биоты в течение ордовикского периода. Дело в том, что на тот момент, когда Дж. Сепкоски в середине 1980-х годов сформулировал свои идеи о динамике таксономического разнообразия биоты в течение фанерозоя и выявил резкое возрастание

этого разнообразия в течение ордовика («Событие Великой ордовикской биодиверсификации»), а также его резкое сокращение на границе ордовика и силура в результате одного из величайших массовых вымираний в истории Земли, изучение обстановок седиментации и, соответственно, условий обитания соответствующей биоты находилось еще в зачаточном состоянии.

Конечно, эти явления коррелировать пока можно только условно. Но нельзя забывать, что в позднем ордовике (время максимального таксономического разнообразия в нижнем палеозое) практически во всех крупнейших осадочных бассейнах всех континентов, за одним исключением (Балтика), отлагались холодноводные карбонаты (рис. 2). Тем самым, пик таксономического разнообразия совпадает с пиком распространения холодноводных карбонатов на планете. Это заставляет предполагать, что физической (абиотической) основой события Великой ордовикской биодиверсификации, является событие быстрой экспансии холодноводных обстановок осадконакопления в эпиконтинентальные моря, ранее занятые тепловодными карбонатами и эвапоритами. Резкое увеличение скорости видообразования, возможно, связано с резким расширением



**Рис. 2.** Расположение основных палеоконтинентов, субдукционных зон и областей распространения холодноводных карбонатов в позднем ордовике

ареалов обитания, доступных для холодноводной биоты.

Еще одной гипотезой является оценка влияния вулканизма на изменение климата в силуре. Материалы последних лет свидетельствуют о том, что Таконская и Енисейская вулканические дуги того времени, возможно, составляли единую систему, располагаясь на активной континентальной окраине двух континентов (Сибирского и Северо-Американского) (рис. 2). Беспрецедентная по масштабу активность Таконской вулканической дуги в позднем ордовике, свидетельством которой являются многочисленные прослои пепла, обнаруженные в соответствующих отложениях Северной Америки и Европы, давно уже рассматривается в качестве свидетельства влияния вулканических извержений на произошедшие в это время глобальные климатические изменения. Считается, что именно возрастание интенсивности вулканических извержений в конце ордовика могло привести к глобальному похолоданию, завершившемуся Хирнантским оледенением (Herrmann et al., 2010; Keller, Lehnert, 2010, Дронов, 2011).

Из вышеприведенных предположений следует, что резкое увеличение таксономического разнообразия биоты в среднем и позднем ордовике, получившее название «Великой ордовикской биодиверсификации», было, возможно, вызвано резким рас-

ширением ареалов обитания холодноводной биоты, связанным с внедрением холодных водных масс в мелководные эпиконтинентальные бассейны. Этот же процесс замещения теплых водных масс в большинстве эпиконтинентальных бассейнов холодными вызвал постепенное изменение климата в сторону его похолодания. Позднеордовикский эпизод интенсивного вулканизма лишь усилил эту тенденцию и привел к формированию обширного ледникового щита на Южном полюсе, где располагался Гондванский материк.

Гляциостатическое падение уровня мирового океана во время Хирнантского оледенения привело к осушению огромных площадей, занятых до этого мелководными эпиконтинентальными бассейнами и, как следствие этого, к одному из крупнейших в истории планеты массовых вымираний. Таким образом, и событие «Великой ордовикской биодиверсификации», и терминальное ордовикское массовое вымирание имеют в своей основе естественные процессы изменения климата на Земле.

### 1.2. Особенности позднепалеозойских экосистем морских бассейнов Северо-Востока Азии (В. Г. Ганелин)

На протяжении всего позднепалеозойского этапа на Северо-Востоке Азии существовал крупный морской бассейн общей площадью свыше 2 500 000 км<sup>2</sup>. Совместно с Таймыром эта территория составляет биогеографически и седиментологически целостную систему бассейнов — Таймыро-Колымскую палеогеографическую область, куда относятся также Забайкалье и Северная Монголия. В пределах Северной Евразии с середины ранней перми Таймыро-Колымская, Восточно-Европейская и Западно-Европейская палеобиогеографические области являются составляющими обширной системы пермских бассейнов (Биармийская надобласть), которые обрамляют современную Арктику.

Основные черты палеогеографии, био- и седиментогенеза позднепалеозойских бассейнов Северо-Востока Азии обусловлены деструкцией континентального шельфа, широко проявившейся еще в середине раннего карбона и определившей общий палеогеографический рисунок позднепалеозойской системы бассейнов.

По особенностям седиментогенеза и характеру биоты в пределах Северо-Востока Азии выделя-

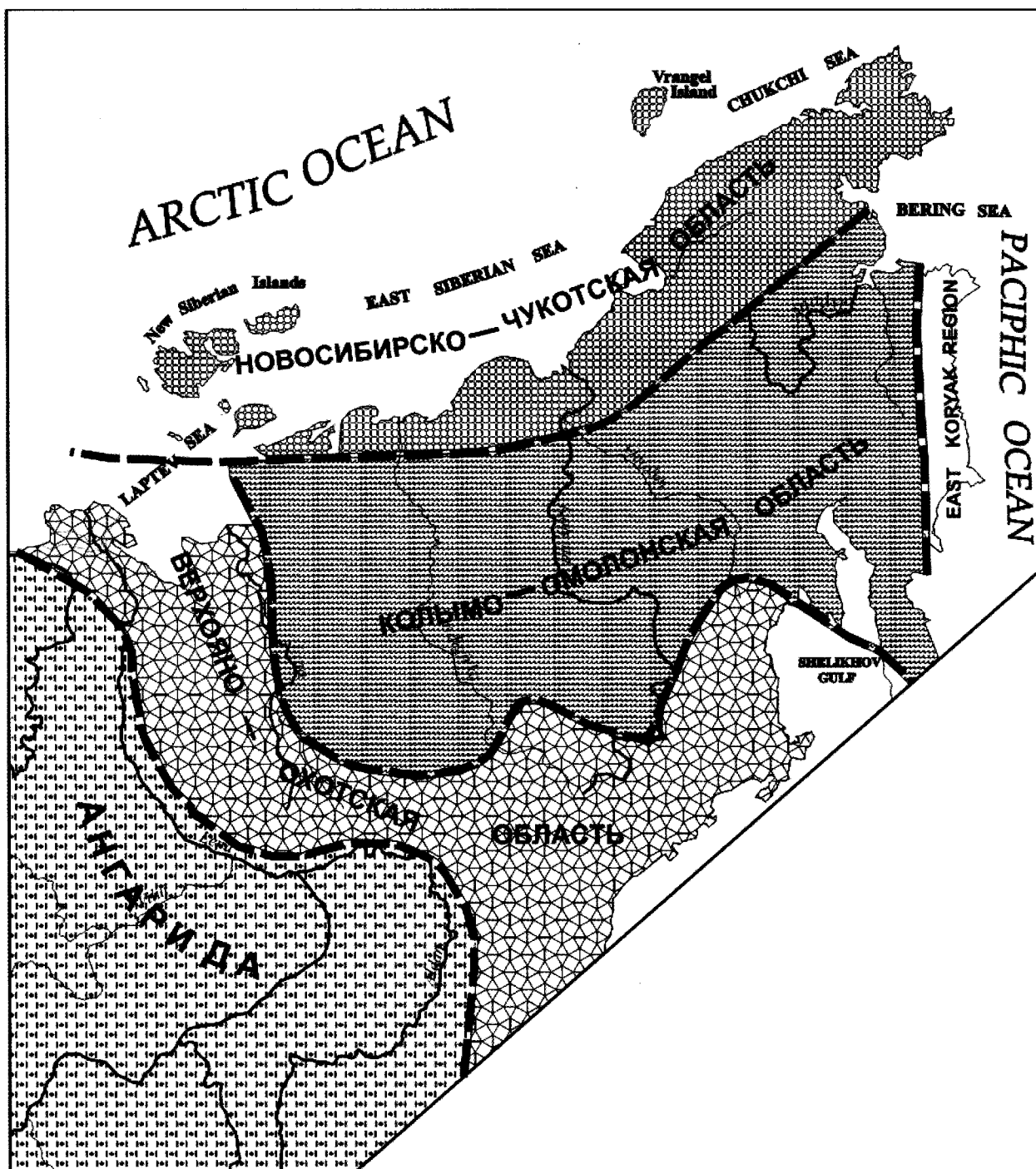


Рис. 3. Схема палеогеографического районирования позднего палеозоя Северо-Востока Азии

ются три палеогеографические области: Верхояно-Охотская, Колымо-Омолонская, Новосибирско-Чукотская (рис. 3). При значительной общности позднепалеозойской биоты имеются определенные различия в характере седиментогенеза этих геохорий, а на отдельных стратиграфических интервалах выявляются и существенные различия в составе бентоса, особенно это касается Новосибирско-Чукотского региона. Особняком в преде-

лах рассматриваемой территории стоит Восточно-Корякская область, характеризующаяся тетическим сообществом фузулинид. Она изучена очень слабо и здесь не рассматривается.

Верхояно-Охотская область представляла собой пассивную окраину материка Ангарида, где накапливались мощные толщи исключительно терригенных осадков, образованных проградирующими конусами выноса крупных рек. Отмечаются два

района наиболее мощной разгрузки — Яно-Инди-гирский и Аян-Юрхский. Новосибирско-Чукотская область отвечает окраинным бассейнам материка Гипербореи (Арктиды). Располагающаяся между ними Колымо-Омолонская область, наиболее удаленная от источников сноса, сочетает в себе мелководные фации срединных поднятий и глубоководные образования обрамляющих их погруженных зон.

Особенностью позднепалеозойского седиментогенеза территории, является преимущественно черносланцевый его характер. Он определяется широким и сплошным по разрезу распространением здесь углеродистых, глинистых, углеродисто-кремнистых, пеплово-кремнистых отложений, местами марганцевоносных, повсеместно сульфидоносных. В интервале среднего карбона — ранней перми в Колымо-Омолонском регионе широко распространен щелочной базитовый магматизм. Отмеченные особенности увязывались с низкотемпературными гидротермами, обусловившими формирование высокоуглеродистых, существенно кремнистых, сульфидоносных осадков, формировавшихся в бассейне эвксинного типа.

В этой связи особый интерес представляет ассоциация с этими отложениями аутигенных карбонатов. Последние слагают как отдельные биогермы и биостромы внутри черносланцевых серий, так и толщи известняков значительной, до 400 м, мощности, замещающие черносланцевые серии по простиранию и широко распространенные в Колымо-Омолонском и Новосибирско-Чукотском регионах. В пределах мелководных фаций срединных поднятий (Омолонский массив, Приколывье) к этим карбонатам приурочено наибольшее разнообразие раковинного бентоса, что позволяет рассматривать эти карбонатные экосистемы в качестве центров расселения соответствующих сообществ. Изучение изотопии этих пород, их макро-

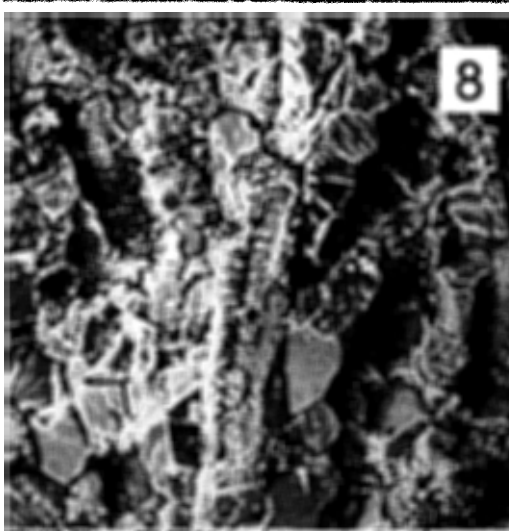
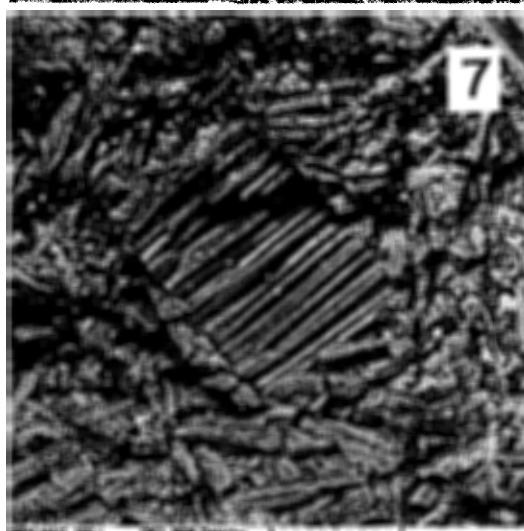
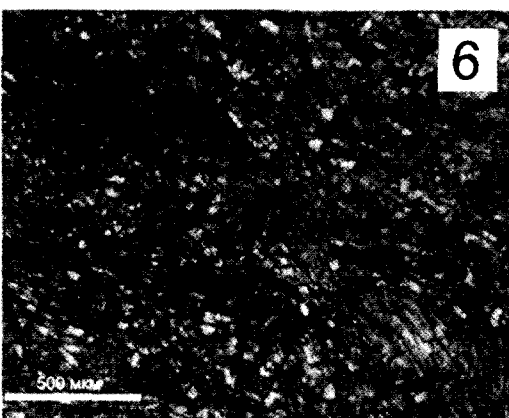
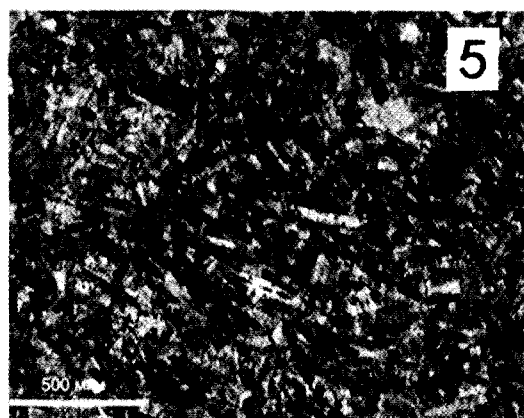
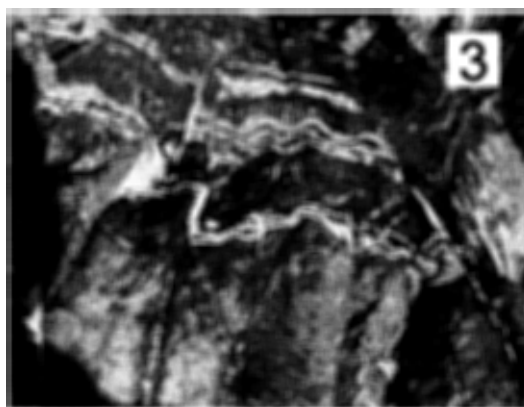
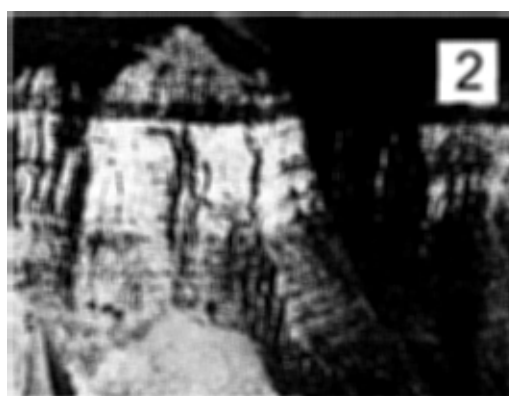
микро- и ультрамикроструктур позволило выявить их микробиальную природу.

Карбонаты среднего карбона — первой половины ранней перми пользуются незначительным распространением, слагая местами маломощные биостромы и биогермы среди черносланцевых пород (рис. 4, фиг. 4). Б. В. Покровский установил, что породы имеют низкие значения  $\delta^{18}\text{O}$  — от 12,5‰ до 15,9‰, что можно связать с предположением о необычно интенсивном флюидном режиме, протекавшем в условиях гидротермальной активности (Ганелин и др., 2010). При этом карбонаты аномально обогащены легким изотопом  $\delta^{13}\text{C}$  от -9,4 до -26,4 ‰, что свидетельствует о значительном присутствии в их составе биогенного карбоната (рис. 5). Ситуация может быть сопоставлена с процессами, наблюдаемыми в современных осадках Черного моря, где в анаэробных условиях в микробных матах наблюдаются активные процессы сульфатредукции и анаэробного окисления метана, генерируемые деятельностью архей и сульфатредуцирующих бактерий (Reitner et al., 2005; Леин, Иванов, 2005).

Широкое распространение карбонатов средней — поздней перми связано с трансгрессией, начавшейся в конце раннепермского времени. Карбонатные корки, биогермы, биостромы, так же как и нормально пластующиеся известняки, распространены повсеместно (рис. 4, фиг. 1–3). Они залегают внутри черносланцевых серий либо замещают последние латерально (рис. 6). Представлены они тонкослоистыми породами, зловонными — с резким запахом сероводорода, часто насыщены тонкодисперсным пиритом, местами битуминозны. Мощность слагаемых ими толщ достигает местами 400 м. Особенности микроструктуры этих пород, сложенных мельчайшими призмочками кальцита, породили ошибочное мнение об их обломочной природе (рис. 4, фиг. 5–6). Считалось, что породы

**Рис. 4.** Карбонатные породы верхнего палеозоя Северо-Восточной Азии. Фиг. 1-5: 1 — расчлененная кровля биогермов тактайюрхской свиты, верхняя пермь, Сугойская зона, р. Колыма; 2 — известняки омолонской свиты, верхняя пермь, Омолонский массив, руч. Водопадный; 3 — карбонатные корки в кремнисто-глинистых породах рогачевской свиты, верхняя пермь, Омулеское поднятие, р. Таскан (фото И. Л. Ведерникова); 4 — пеплово-карбонатный биогерм ольчинской свиты ( $\text{C}_2$ ), Гижигинская зона, р. Парень; 5 — известняк омолонской свиты, верхняя пермь, зона 13 — *Terrakea korkodonensis*, обр. 1-8/вг-66; шлиф в проходящем свете;  $\times 50$ , масштабная линейка — 5000 мкм; Омолонский массив, руч. Водопадный; 6 — известняк фольксской свиты, верхняя пермь, лона *Kolytaella ogonerensis*;  $\times 50$ , обр. № 146/вг-99; Омолонский массив, р. Мунугуджак; 7, 8 — карбонаты в сканирующем микроскопе: 7 — известняк омолонской свиты, общий вид,  $\times 750$ ; скопление карбонатных призмочек, слагающих породу. Обр. № 1-8/вг-66, верхняя пермь, зона 13 — *Terrakea korkodonensis*, Омолонский массив, руч. Водопадный; 8 — тот же образец,  $\times 3000$ , хорошо выраженная морщинистость поверхности призмочек





HV: 30.0 kV DATE: 02/09/07 200 um  
VAC: HVVac Device: MV2300  
Vege ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging

HV: 30.0 kV DATE: 05/18/06 100 um  
VAC: HVVac Device: MV2300  
Vege ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging



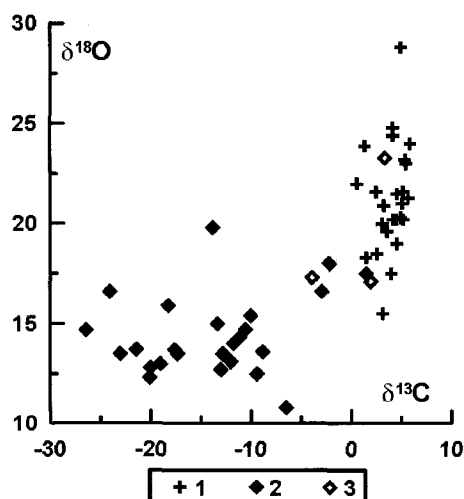


Рис. 5. Соотношение изотопного состава углерода (‰ PDB) и кислорода (‰ SMOW) в верхнепалеозойских карбонатах Колымо-Омолонского бассейна. 1 — нижняя-верхняя пермь; 2, 3 — верхний карбон-нижняя пермь (2 — валовые пробы, 3 — раковины брахиопод); по Б. В. Покровскому (Ганелин и др., 2010)

состоят из дезинтегрированных призм раковинного слоя иноцерамоподобных моллюсков — «колымские известняки». Детальные исследования соответствующих структур с несомненностью показали аутигенность этих пород. Карбонаты обнаруживают хорошо сохранившуюся минерализованную микробиальную структуру (рис. 4, фиг. 7–8; рис. 7). При значительном увеличении в сканирующем микроскопе порода предстает как агрегат микроколоний, представленных призматическими и кубовидными формами. Колонии длиной до 300 мкм и шириной до 30 мкм плотно пригнаны друг к другу при полном отсутствии какого-либо матрикса. Они имеют морщинистую и ноздреватую поверхность, которая облекает минерализованные клетки коккоидной, палочковидной или яйцеобразной формы размером до 2 мкм. Характерна насыщенность тонкодисперсным пиритом, часто фромбоидальным. По поверхности колоний разбросаны поры (газовые вакуоли?) от долей микрона до 3 мкм,

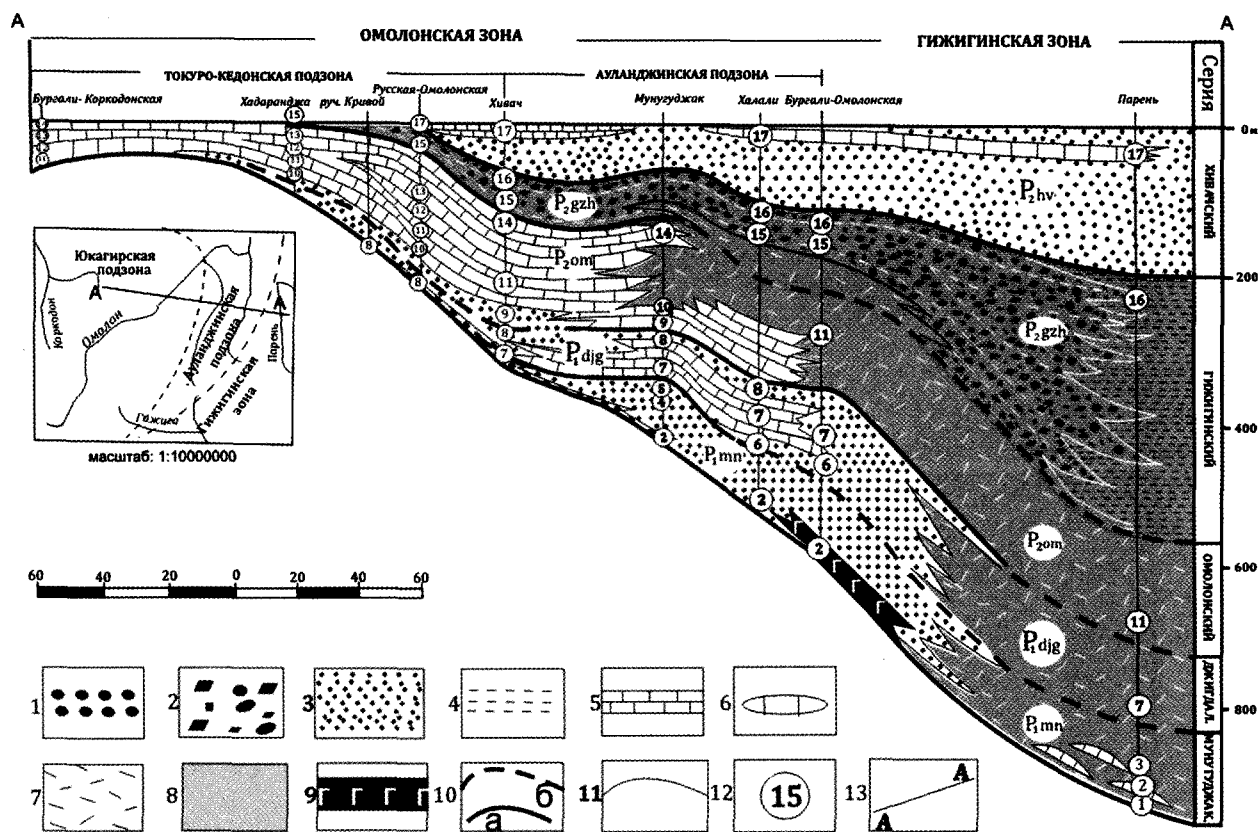


Рис. 6. Фациальный профиль пермских отложений Омолонского массива и Гижигинской зоны. 1 — конгломераты; 2 — микститы; 3 — песчаники, алевролиты; 4 — флиш; 5 — известняки; 6 — линзы известняков; 7 — тонкообломочная кремнистая пирокластика; 8 — черносланцевые комплексы; 9 — базальты; 10 — границы региональных серий: а — совпадающие с литологическими границами, б — внутри литологических комплексов; 11 — границы литологических подразделений; 12 — номера стратиграфических зон; 13 — линии профиля. P<sub>1mn</sub> — мунугуджакская серия; P<sub>1djg</sub> — джигдалинская серия; P<sub>2om</sub> — омолонская серия; P<sub>2gzh</sub> — гижигинский региоарус; P<sub>2hv</sub> — хивачский региоарус

к ним часто приурочены выделения сульфидов (рис. 4, фиг. 8). Изотопный состав карбонатов, в отличие от раннепермских пород, характеризуется «нормально-морскими» для пермского периода значениями  $\delta^{13}\text{C} = 4,1 \pm 1,4 \text{ ‰}$  и широкими вариациями  $\delta^{18}\text{O} = 15,5\text{--}28,8 \text{ ‰}$  (рис. 5). Характер латерального распределения соответствующих толщ позволяет полагать, что карбонаты формировались, по-видимому, на разных уровнях стратифицированного бассейна — в пределах как фотической, так и афотической зон. Можно думать, что их происхождение связано с жизнедеятельностью неких гипотетических прокариот, фиксирующих морской карбонат, строгих анаэробов, но факультативных фото- и хемоавтотрофов. Можно предположить наличие здесь консорциума из фотосинтезирующих анаэробных серных бактерий и архей. Адаптационная стратегия последних, как известно, позволяет им распространиться по всей толще океанских вод.

Не меньший интерес, чем рассмотренные карбонаты черносланцевых серий, представляет собой другой член этих серий — среднекаменноугольные и пермские микститы, принимаемые рядом авторов за ледово-морские образования. Недавно были приведены аргументы в пользу флюидно-эксплозивно-грязевого происхождения этих пород, что существенно дополняет представления о ведущей роли флюидного фактора в формировании особенностей позднепалеозойского био-седиментогенеза (Ганелин, 2011). В последние годы разгрузка глубинных углеводородных потоков — холодных сипов, широко выявляется в пределах современных пассивных окраин. В частности, на атлантическом побережье, залив Кадис, разгрузка углеводородных флюидов, сопровождается интенсивной грязевулканической деятельностью, которая ассоциирует с накоплением аутигенных микробиальных карбонатов, покрывающих значительные площади дна, а также образующих биогермы, отдельные корки, конкреции (Блинова, 2006).

Черносланцевая «аномальность» позднепалеозойского седиментогенеза Северо-Востока вполне коррелирует со своеобразием его позднепалеозойской бентосной биоты. Последняя, как известно, резко обеднена таксономически и весьма эндемична. Причину этого обычно видят в ее высокоширотном положении и холодноводности. Однако ранее автором было показано, что ареалы

распространения так называемых бореальных, холодноводных фаун не согласуются с этими представлениями. Вместе с тем была выявлена тесная корреляция появления соответствующих сообществ с процессами рифтогенеза и заложением глубоких черносланцевых бассейнов (Ганелин, 1997). Приуроченность наибольшего разнообразия бентоса к толщам бактериальных карбонатов, охарактеризованных выше, дает основания думать, что своеобразие соответствующей биоты имеет не климатическую, а трофическую природу.

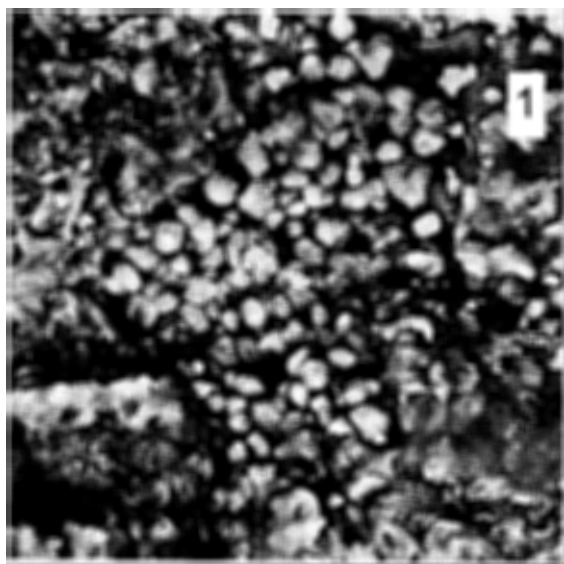
В эволюции позднепалеозойской биоты Северо-Востока Азии хорошо различимы три крупных этапа, выраженных последовательной сменой трех бентосных формаций — верхоянской, печоро-колымской, колымо-омолонской (Ganelin, 2010).

Верхоянский тип бентосных ассоциаций (фауна *Verkhojania* — *Jakutoproductus*) распространен от середины башкирского века до середины артинского. Таксономически он наиболее беден и резко эндемичен, приурочен, как правило, к маломощным известняковым телам (биогермы, биостромы), углерод которых аномально легок. До раннеартинского времени ареалы его распространения крайне редки и пространственно ограничены.

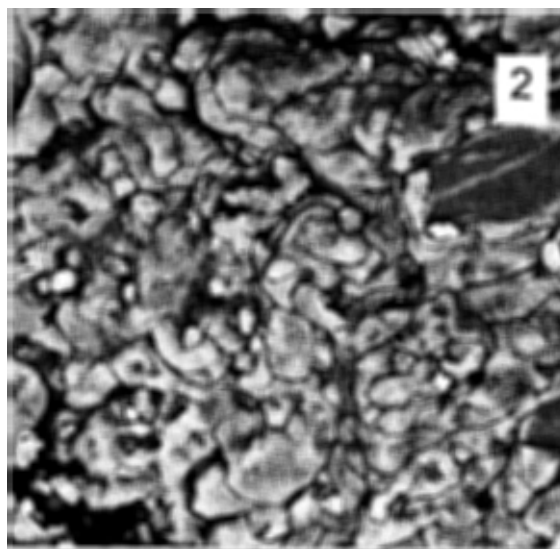
Середина артинского времени знаменует собой крупную биотическую перестройку, связанную с позднеартинской трансгрессией. Монотипные биотопы сообществ верхоянского типа сменяются политипными печоро-колымского. Происходит смена доминантов сообществ. В их составе весьма ощутимо присутствие уральских и особенно печорских элементов, обусловленное расширением палеогеографических связей.

Колымо-омолонский тип ассоциаций сменяет предшествующий ему печоро-колымский после биотического кризиса, разделяющего раннюю и среднюю пермь. По таксономическому составу этот тип наиболее разнообразен и тесно связан с бактериальными карбонатами, образующими мощные тела сероводородистых известняков. Он просуществовал на протяжении остальной части перми и полностью исчез вблизи пермо-триасовой границы.

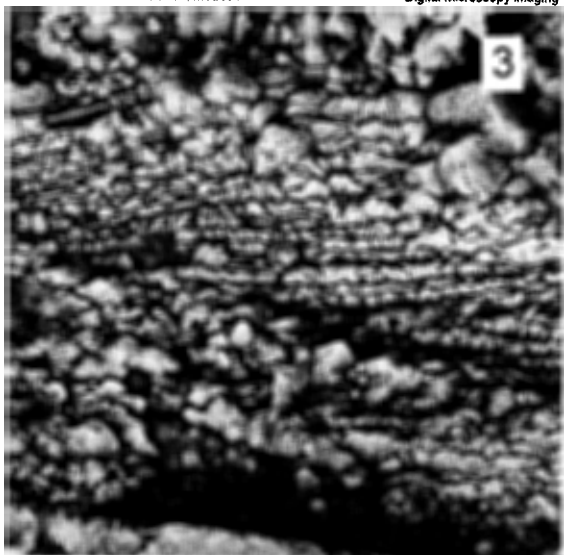
Рассмотренные особенности позднепалеозойского био-седиментогенеза не ограничиваются Северо-Востоком Азии. Аналогичные биотопы фрагментарно присутствуют в обширном Памиро-Гималайском поясе, Внутренней Монголии, Российском Приморье. Но наиболее яркие аналоги представ-



SEM MAG: 3.00 kx DET: BSE Detector  
HV: 30.0 kV DATE: 06/23/10  
VAC: HiVac Device: MV2300  
20 um Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging



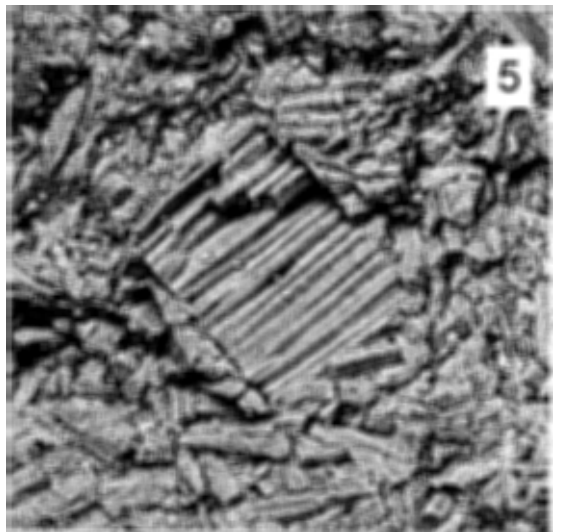
SEM MAG: 3.00 kx DET: BSE Detector  
HV: 30.0 kV DATE: 06/23/10  
VAC: HiVac Device: MV2300  
20 um Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging



SEM MAG: 3.00 kx DET: BSE Detector  
HV: 30.0 kV DATE: 06/24/10  
VAC: HiVac Device: MV2300  
20 um Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging



SEM MAG: 7.50 kx DET: BSE Detector  
HV: 30.0 kV DATE: 05/18/06  
VAC: HiVac Device: MV2300  
10 um Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging



SEM MAG: 300 x DET: BSE Detector  
HV: 30.0 kV DATE: 02/09/07  
VAC: HiVac Device: MV2300  
200 um Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging



Tb 4 14b 00:08 10µm

**Рис. 7.** Карбонаты в сканирующем микроскопе. 1 — известняк оломонской свиты,  $\times 3000$ ; продольный срез призмочки с отчетливо наблюдаемыми коковидными бактериоморфными образованиями. Обр. № 1-8/вг-66, верхняя пермь, зона 13 — *Terrakea korkodonensis*. Оломонский массив, руч. Водопадный; 2 — известняк оломонской свиты,  $\times 3000$ ; сложно переплетающиеся бактериальные нити, покрытые утолщенным минерализованным гликокаликсом, тот же образец; 3 — агрегаты микроколоний, представленные пучками рядоположенных нитей, образованных делящимися бактериями, тот же образец; 4 — поперечный срез призмочки, в котором хорошо различимы ячеистая структура минерализованного гликокаликса и бактериоморфные коковидные образования;  $\times 3000$ , обр. № 1-8/вг-66; оломонская свита, верхняя пермь, зона 13 — *Terrakea korkodonensis*, Оломонский массив, руч. Водопадный; 5 — известняк рулонской свиты, общий вид,  $\times 300$ , в центре небольшая (1,2 мм) призматическая корка; обр. 9-1а/вг-99, вторая половина нижней перми, зона 7 — *Anidanthus aagardi*, Оломонский массив, р. Мунугуджак; 6 — палочковидные бактериоморфные образования в известняках фолькской толщи,  $\times 1200$ , тот же образец

лены в Южном полушарии, в позднепалеозойских отложениях Гондваны. В частности, почти идентичные с сообществами верхоянского типа ассоциации характеризуют среднекаменноугольные — раннепермские биотопы группы Теруел в Патагонии (Taboada, Pagani, 2010). Здесь описаны морфологические типы практически всех доминантов верхоянской бентосной формации. Среди них указываются *Verkhojania*, *Jakutoproductus*, *Lanipustula*, *Levipustula*, *Costatumulus*. Примечателен и алевроитоглинистый состав формаций группы Теруел, содержащей несколько горизонтов диамиктитов, принимаемых за ледово-морские образования. Еще более поразительные аналогии демонстрируют пермские разрезы Новой Зеландии. Карбонатная формация Wooded Peak на Южном острове сложена зловонными сероводородистыми бактериальными известняками, совершенно тождественными бактериальным карбонатам Северо-Востока. Здесь они также принимаются за обломочные — продукт переработки раковин иноцерамоподобных двустворок — «атомодесмовые известняки». На севере южного острова, в районе Нельсон известняки представлены глубоководной фацией и контактируют с офиолитовыми комплексами — горы Дан, о-ва Д'Урвилл (Waterhouse, 1964). В разновозрастных мелководных фациях на юге острова эти карбонаты содержат раковинный бентос, близкий к оломонскому — тонкоструйчатые линопродуктиды, иноцерамоподобные моллюски и др. Близкие ассоциации брахиопод, двустворок, фораминифер свойственны и австралийским пермским отложениям, особенно восточно-австралийским — бассейнов Боуен, Сидней, Новой Англии. В мощных терригенных комплексах здесь также выделяют несколько горизонтов микститов, трактуемых как продукт ледового разноса.

Изложенный краткий обзор позволяет сделать несколько предварительных выводов. Вещественный состав позднепалеозойских комплексов на

Северо-востоке Азии, так же как и характер биотопов позднепалеозойского бассейна, наводит на предположение о том, что определяющую роль в формировании осадков и населения этого бассейна играли процессы, связанные с глубинной дегазацией недр. Последняя проявилась, по-видимому, как в виде высачиваний холодных флюидов (сипов), приуроченных к региональной системе разломов (трещин), так и в explosивно-грязевой форме, связанной с коровыми градиентами. Результатом явился интенсивный вынос восстановленных соединений, в первую очередь метана и сероводорода, определивших своеобразие данной экосистемы.

Сформировавшиеся здесь восстановленные экосистемы представляют собой симбиоз его обитателей с аноксидными хемо-метанотрофными и фототрофными прокариотами. При этом наиболее специализированные формы, такие как иноцерамоподобные моллюски, достигавшие гигантских размеров, являлись, по-видимому, эндосимбионтами. Глобальное распространение подобных палеоэкосистем дает основания предполагать глобальный характер позднепалеозойской глубинной дегазации и связанную с ней деструкцию земной коры. Результатом явилось формирование позднепалеозойских сульфидных бассейнов и свойственной им сульфидной биоты, что и определило биогеографическое своеобразие позднепалеозойской биосферы.

## 2. Мезозойская биосфера

### 2.1. Экотонная бореально-тетическая экосистема позднеюрского и раннемелового Среднерусского моря (В. А. Захаров, М. А. Рогов)

Климатическая зональность в мезозое (первоначально в юрском периоде) установлена М. Неймайром еще в конце XIX века. В течение более 100 лет этот вывод не только не подвергался сомне-

ниям, но и подтверждался новыми доказательствами. В течение юрского и мелового периодов морские и континентальные ландшафты высоких широт населяла бореальная биота, а экваториальные акватории и сушу — тетическая (тропическая). Специалисты-палеонтологи довольно легко различали таксоны бореальные и тетические, но точное положение границы двух супербиохором: надобластей Панбореальной и Тетис-Панталласа — долгое время оставалось неопределенным. Сравнительно недавно эта граница была установлена путем анализа географического распространения тетических и бореальных таксонов моллюсков в поздней юре и начале раннего мела (Захаров, Рогов, 2003; Zakharov, Rogov, 2004). Как и следовало ожидать, граница обозначилась в виде экотонной полосы шириной примерно 10 градусов. Ее положение отличалось в восточном и западном полушариях. На территории Восточной Европы экотонная полоса располагалась в интервале 45–55° с. ш. Именно на этих широтах размещалось Среднерусское море, в котором обитала смешанная бореальная и тетическая фауна. Существенную роль в экосистеме этого моря играли моллюски: аммониты, белемниты, двустворчатые и гастроподы. В отдельные периоды времени здесь усиливалось влияние то прохладных, то относительно теплых водных масс. Этот процесс фиксировался в структуре ассоциаций моллюсков. При этом качественные (теплее—холоднее) показатели температуры могут быть реконструированы на основе палеоэкологических исследований, а количественные — путем анализа стабильных изотопов кислорода.

*Оценка продолжительности кратковременных климатических флуктуаций.* В геологическом прошлом, как и ныне, климат был наиболее лабильным компонентом биосферы Земли. Климатические колебания были разнопорядковые. Широкие амплитудные колебания охватывали многие миллионы лет. Реконструируемые низкоамплитудные колебания, как и в четвертичное время, охватывали, вероятно, сотни и десятки тысяч лет. Однако обособить скоротечные флуктуации климата на фоне крупных оптимумов и пессимумов, как и определить их длительность, можно пока только приблизительно. В последнее время именно кратковременные климатические колебания в мезозое привлекают все большее внимание исследователей. Длительность самых кратковременных

из установленных к настоящему времени колебаний климата в мезозое и сопряженных с ними изменений ареалов морских организмов может быть оценена в 10–20 тыс. лет. Это хорошо согласуется как с последними астрохронологическими данными по юре, так и с результатами моделирования, в которых кратковременные колебания уровня моря и вариации изотопного состава кислорода в позднем мезозое иногда связываются с высокоширотными оледенениями.

Температура воды была основным фактором, влиявшим на широтное перемещение моллюсков эпиконтинентальных морей. Вот почему важно обратить внимание не только на качественные, но и количественные значения этого фактора. Ранее авторами были проанализированы широтные иммиграции моллюсков в кимеридж-валанжинское время в Северном полушарии (Захаров, Рогов, 2003) и в средне-позднеюрском Среднерусском море. Это позволило установить большое число кратковременных иммиграционных эпизодов у моллюсков. Вместе с имеющимися в настоящее время данными по изотопному составу кислорода в рострах белемнитов и, в меньшей степени, в раковинах аммонитов из верхней юры Русской платформы (Riboulleau et al., 1998; Барсков, Куяшко, 2000; Price, Rogov, 2009; Wierzbowski, Rogov, 2010, 2011) это позволяет с высокой степенью достоверности реконструировать колебания температуры морской воды в рассматриваемом бассейне. Ниже мы рассмотрим такие колебания на примере кимериджского и волжского веков.

Однако прежде чем перейти к результатам анализа динамики ассоциаций моллюсков в связи с флуктуациями температуры вод, следует обратить внимание на временную основу. Поиск и реконструкция кратковременных преобразований сообществ беспозвоночных стали возможны лишь благодаря разработанной в последние годы детальной (инфразональной) шкале кимериджского и волжского ярусов среднерусской юры (Price, Rogov, 2009; Rogov, 2010). Значительные успехи в детализации биостратиграфических шкал во всех ярусах бореальной верхней и частично нижней и средней юры были достигнуты в связи с выделением инфразональных биостратиграфических подразделений (биогоризонтов) по аммонитам и дальнейшим совершенствованием включенных в Бореальный стандарт параллельных шкал по разным

группам окаменелостей (Захаров и др., 1997; Шурьгин и др., 2011). Кроме того, для большинства интервалов бореальной юры и нижнего мела к настоящему времени получены данные по изотопному составу углерода и кислорода в органических карбонатах (Riboulleau et al., 1998; Žák et al., 2011). Вместе с комплексом палеонтологических и минералогических данных это позволяет судить о климатических колебаниях различного порядка в мезозое, а также о причинах изменения соотношения изотопов углерода в системе атмосфера—океан в глобальном масштабе.

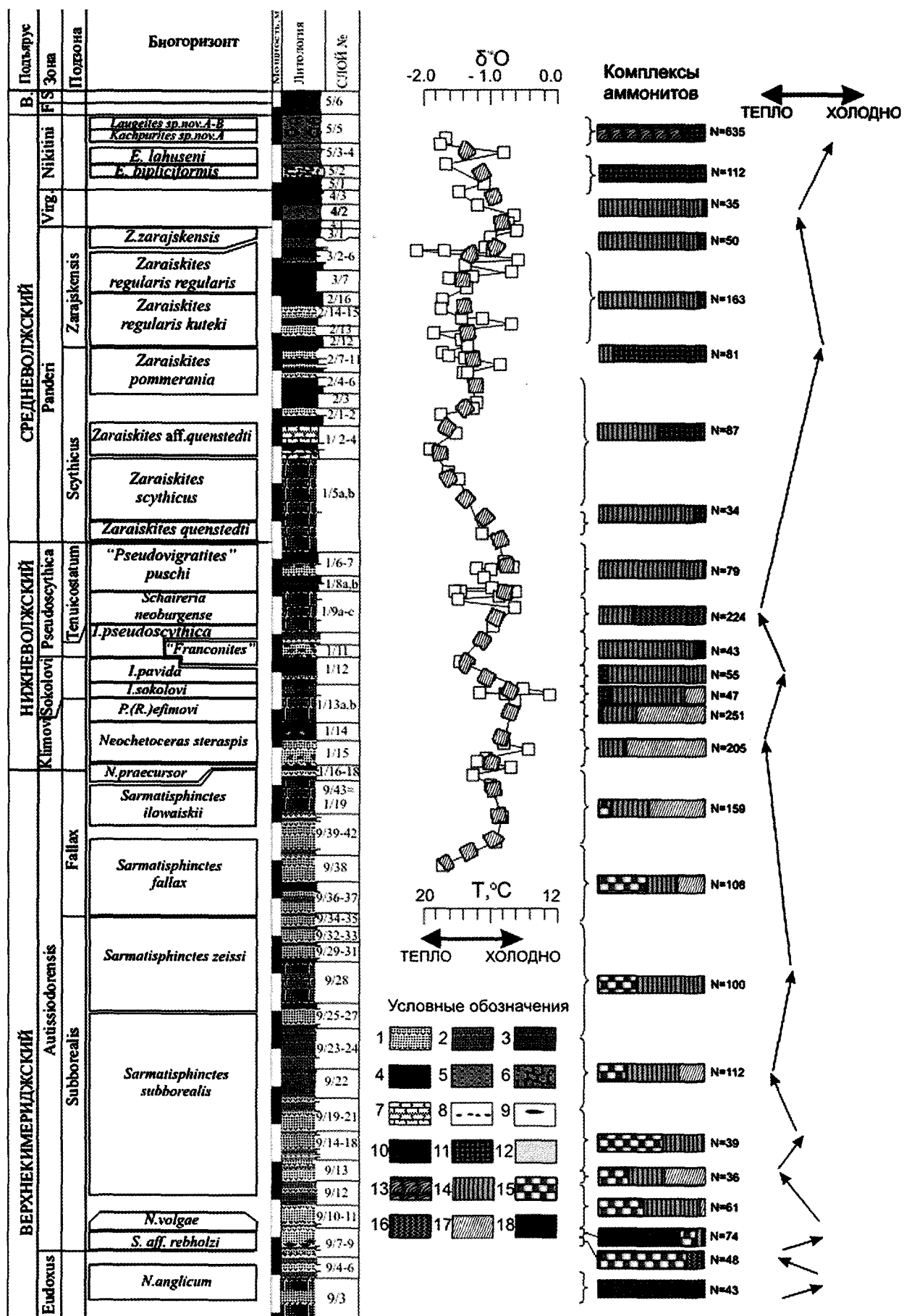
*Климатические колебания и широтные иммиграции моллюсков в кимериджском и волжском веках в Бореально-Атлантической палеобиогеографической области.* В целом для поздней юры Русской плиты (Riboulleau et al., 1998; Price, Rogov, 2009) и других суббореальных и бореальных регионов, таких как Шотландия и север Сибири (Žák et al., 2011), по изотопному составу кислорода четко устанавливается общий тренд к потеплению, нарушаемый небольшими колебаниями. С конца среднеюрского времени и до начала мелового периода температура воды возрастала от 6–8 °C до 18–20 °C. Полученная картина, впрочем, усложняется возможным влиянием на изотопные данные небольших изменений солености, а также предполагаемыми вариациями в ассимиляции элементов из морской воды в процессе онтогенеза и суточных вертикальных миграций белемнитов, чьи ростры являются основным «поставщиком» изотопных данных.

Для одного из наиболее детально изученных разрезов кимериджского и волжского ярусов у д. Городищи (Ульяновская обл.) имеются в настоящее время как изотопные данные, так и представительные количественные показатели, характеризующие изменения комплексов аммонитов во времени (рис. 8). Для верхнекимериджской и нижневолжской частей разреза характерно частое чередование узких интервалов, в которых преобладают таксоны бореального, суббореального или субтетического происхождения. Наиболее важны резкие колебания численности субсредиземноморских и бореальных аммонитов на рубеже фаз Eudoxus и Autissiodorensis, которые также фиксируются на севере Польши и на юге Англии (Rogov, 2010). В самом конце фазы Eudoxus здесь встречаются многочисленные *Nannocardioceras ex gr. anglicum*,

в начале фазы Autissiodorensis их сменяет комплекс, в котором доминируют суббореальные и субсредиземноморские таксоны, а выше вновь преобладают бореальные кардиоцератиды (*Nannocardioceras volgae*). При этом крайне небольшая мощность биогоризонта *Nannocardioceras volgae* во всех рассматриваемых регионах вместе с астрохронологическими данными по кимериджу Англии позволяют определить длительность гемеры *volgae* в 10–20 тыс. лет.

Детальное сравнение кривых, полученных по разрезу Городищи (рис. 8), показывает, что изотопная кривая и изменения комплексов аммонитов идут в противофазе — там, где по изотопным данным фиксируется потепление, у аммонитов преобладают более холодолюбивые формы, и наоборот. Такое распределение изотопных палеотемператур, полученных по рострам придонных белемнитов, по сравнению с относительным обилием тепловодных и холодноводных аммонитов, может говорить о том, что противоположным по направленности пикам могут соответствовать уровни наиболее сильного и наиболее слабого перемешивания поверхностных и придонных вод. Это предположение хорошо согласуется с очень частыми колебаниями изотопного состава кислорода в рострах белемнитов из черносланцевой пачки зоны Panderi (Price, Rogov, 2009), которая отлагалась при чередовании застойных и хорошо аэрируемых обстановок. В то же время соотношение находок бореальных (цилиндротейтиды) и тетических (белемнопсеиды) с изотопными температурами неоднозначно. Для пограничного интервала келловей и оксфорда появление белемнопсеид совпадает с потеплением, тогда как массовое появление белемнопсеид в конце ранневолжского времени, судя по изотопным данным, приходится на похолодание, при том что белемнопсеиды, судя по всему, обитали ближе к поверхностной части водной толщи, чем цилиндротейтиды (Wierzbowski, Rogov, 2011).

Таким образом, совместный анализ данных по ареалам, биогеографической и экологической структуре ассоциаций моллюсков из разных палеобихором совместно с результатами изотопного состава кислорода в их раковинах позволяет судить о кратковременных климатических флуктуациях, минимальная длительность которых сопоставима с глобальными климатическими коле-





**Рис. 8.** Изменение комплексов аммонитов и изотопный состав кислорода в рострах белемнитов разреза Городищи (лектостратотип волжского яруса, Ульяновская обл.). Расчленение разреза и характеристика аммонитовых комплексов — по Rogov, 2005; Price, Rogov, 2009; Rogov, 2010, с небольшими дополнениями. Условные обозначения: А — изотопный состав кислорода в рострах белемнитов и колебания температуры морской воды (по Price, Rogov, 2009); В — количественные изменения состава комплексов аммонитов (по числу находок таксонов, обозначенному буквой N), С — направление изменения температуры приповерхностных вод, построенное по изменению комплексов аммонитов. 1 — известковистая глина, 2 — серая глина, 3 — бежевая глина, 4 — темно-серая глина и битуминозный сланец, 5 — песок, 6 — песчаник, 7 — мергель, 8 — фосфоритовые конкреции, 9 — крупные аммониты, 10–18 — аммониты разной палеобиогеографической приуроченности: 10–13 — boreальные (10 — *Cardioceratidae*, 11 — *Dorsoplanitidae*, 12 — *Craspeditidae*, 13 — *Suboxydiscites* (*Oppeliidae*); 14–15 — суббореальные (14 — *Virgatitidae*, 15 — *Aulacostephanidae*); 16–18 — субтетические (16 — *Aspidoceratidae*, 17 — тетические *Oppeliidae*, 18 — *Lithacoceratinae*)

баниями последнего миллиона лет. В то же время следует учитывать, что на потенциальные индикаторы климата: изотопный состав раковин моллюсков, биогеографическую и экологическую структуру их ассоциаций и биоценозов, состав пород и минералов и др. — оказывали влияние комбинированные факторы, эффект которых пока однозначно не может быть оценен.

## 2.2. Космические факторы и аномальные события прошлого (О. А. Корчагин)

Исследованию следов космических событий и их влияния на морскую палеобиоту уделялось специальное внимание. Особенно тщательно анализировались космические и биотические события на некоторых переломных рубежах развития биосферы Земли. Сейчас в фанерозое отмечается до 90–100 геохимических аномалий разного типа и различного происхождения. Их выявление представляет интерес не только для стратиграфических корреляций, но и для оценки их возможного влияния на развитие палеобиосообществ. На начальном этапе ставилась задача вычлнить все разнообразие поступавшего на Землю космического вещества, сохранившегося в ископаемом состоянии. Установлено, что палеокосмическое вещество представлено четырьмя видами (Грачев и др., 2008):

- кристаллами Ni-шпинели, наноалмазами (лонсдаleit), ударным кварцем;
- металлическими частицами (сплавы Ni–Fe–Cr и др.), металлическим Fe, магнетитовыми микросферами (Корчагин, 2010, Корчагин и др., 2010);
- силикатными (клинопироксеновыми) микросферами;
- высокоуглеродистыми сфероидами (эндофуллереами?).

Поступавшее тонкодисперсное космическое вещество в осадочных толщах фанерозоя распре-

делено неравномерно — выявлены стратиграфические интервалы разреза значительной мощности, в которых не обнаружено космического материала, но в пределах которых имеются маломощные (толщиной от нескольких мм до 5–10 см) прослои, обогащенные космическим веществом. Эти наблюдения опровергает традиционные представления о «фоновом» равномерном выпадении на Землю космического вещества, нарушаемом лишь падением крупных космических тел — метеоритов и комет. В этой связи предлагается различать прослои осадочных толщ, содержащие прямые индикаторы падения на Землю крупных космических тел: наноалмазы, Ni-шпинель, ударный кварц, клинопироксеновые микросферы (следы «импактных событий»), — и прослои, содержащие тонкодисперсное рассеянное космическое вещество, в которых не обнаружены индикаторы импакта (космические пылевые события). Выпадение в большом количестве космического тонкодисперсного вещества силикатного состава, металлических частиц и падение метеоритов на Землю существенно не оказывало влияния на динамику развития морской биоты.

В результате работ, в частности, впервые были выявлены горизонты, обогащенные тонкодисперсным космическим веществом вблизи границы перми-триаса (разрез Мэйшань, Южный Китай; Недуброво, Россия), на рубеже нижнего и верхнего мела (Крым, Украина; Дагестан, Россия), на рубеже мела и палеогена (разрез Стевенс Клинт, Дания) и в среднем миоцене (Камчатка, Россия). В разрезе Стевенс Клинт по находкам наноалмазов установлены следы падения астероида на Землю в конце мелового периода. Установлено, что в конце мелового периода на Землю в разное время упало два разных астероида. Впервые обнаружены кристаллы Ni-шпинели в кратере Чиксулуб (Мексика), которые считаются индикаторами падения астероида. Находки никелистой шпинели в этом кратере



приурочены к слою № 2 и не связаны с известными «сферуловыми горизонтами». Важно отметить, что падение обоих астероидов произошло раньше массового вымирания некоторых групп биоты.

Следует обратить внимание на находки высокоуглеродистых сфероидов, выявленных на рубеже перми-триаса в Центральной России вблизи уровня массового вымирания биоты (рис. 9, 10). Сфероиды такого же состава были установлены в Северной Америке в отложениях с возрастом 12000–13000 лет. Этот временной интервал связывается с вымиранием крупных млекопитающих (мамонтов и др.). Ранее, как говорилось выше, также впервые были обнаружены следы импактных событий в морских осадочных толщах верхней перми – нижнего триаса разреза Мэйшань (Китай). В породе обнаружены микросферы железа, железа с примесями редкоземельных элементов, железа-никеля и алюминия, имеющие явные текстурные поверхности, а также частицы железа, железа–никеля, железа–кобальта. Было обращено внимание на то, 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 — они характеризуются микросферами железа с текстурной поверхностью, а также частицами магнетита и аварунта.

Обобщая эти данные, можно предположить, что геохимические аномалии металлов на ряде критических рубежей геологической истории Земли (мел–палеоген, пермь–триас) следует связывать не только с восстановительными обстановками седиментации, их сорбцией из морской воды керогенами, смектитами и органическим веществом либо геохимическими барьерами внутри осадка при его диагенезе, либо вторичным перераспределением сульфидных растворов и осаждением металлов на новообразованные сульфидные минералы, усилением активности бактериальных сред, а в значительной мере с процессами интенсивного механического выпадения космического вещества в виде металлических частиц, микро- и наносфер на Землю и его быстрой консервацией.

### 3. Кайнозойская биосфера

#### 3.1. Палеобиота и кайнозойские события в Северной Пацифике: палеогеографические аспекты (Ю. Б. Гладенков)

Известно, что в морских экосистемах кайнозойская доля бентосных форм весьма велика (до 98 % всех организмов). Поэтому при изучении биотических сообществ раннего палеогена Северной Пацифики на бентос приходится обращать специальное внимание (в частности, на моллюски и фораминиферы). Именно эти группы ископаемых часто позволяют дешифровать многие особенности геологической истории древних бассейнов, и прежде всего шельфовых зон и окраинных морей прошлого (Гладенков, 2004).

Наиболее полные разрезы палеогена в этой области находятся в Камчатском регионе. На Камчатке имеются два основных типа разрезов палеогена — в западной и восточной зонах. Восточная зона характеризуется в целом глубоководными (часто флишоподными) толщами, западная — обычно континентальными и мелководными породами, часто с углями. (Гладенков и др., 2005, Gladenkov, 2011). Их изучение (в частности, унэльской и оммайской свит — более 3000 м — Маметчинского залива северо-западной части Камчатки) позволило выделить семь сменяющихся слоев с моллюсками. В них определено около 80 видов. В основном это сублиторальные (частично батимальные) формы. Большая часть родов является тепловодной (*Glycymeris*, *Ostrea*, *Conus*, *Crepidula*). Глубина маметчинского бассейна менялась во времени от 0–40 до 400–500 м. Анализ состава моллюсков позволил наметить здесь ассоциации разной трофической зональности. Нижние слои характеризуются в основном группой неподвижных, малоподвижных и подвижных сестонофагов. Вышележащие слои включают преимущественно формы собирающих детритофагов.

Сравнение палеогеновых комплексов Камчатки (Маметчинского залива и расположенной южнее Чемурнаутской бухты) с комплексами разрезов других районов, в частности Северной Америки — штатов Вашингтон, Орегон и Калифорния (формации Кресцент, Санта Сусанна и др.), показывает их большое видовое сходство (до 50–57 %).

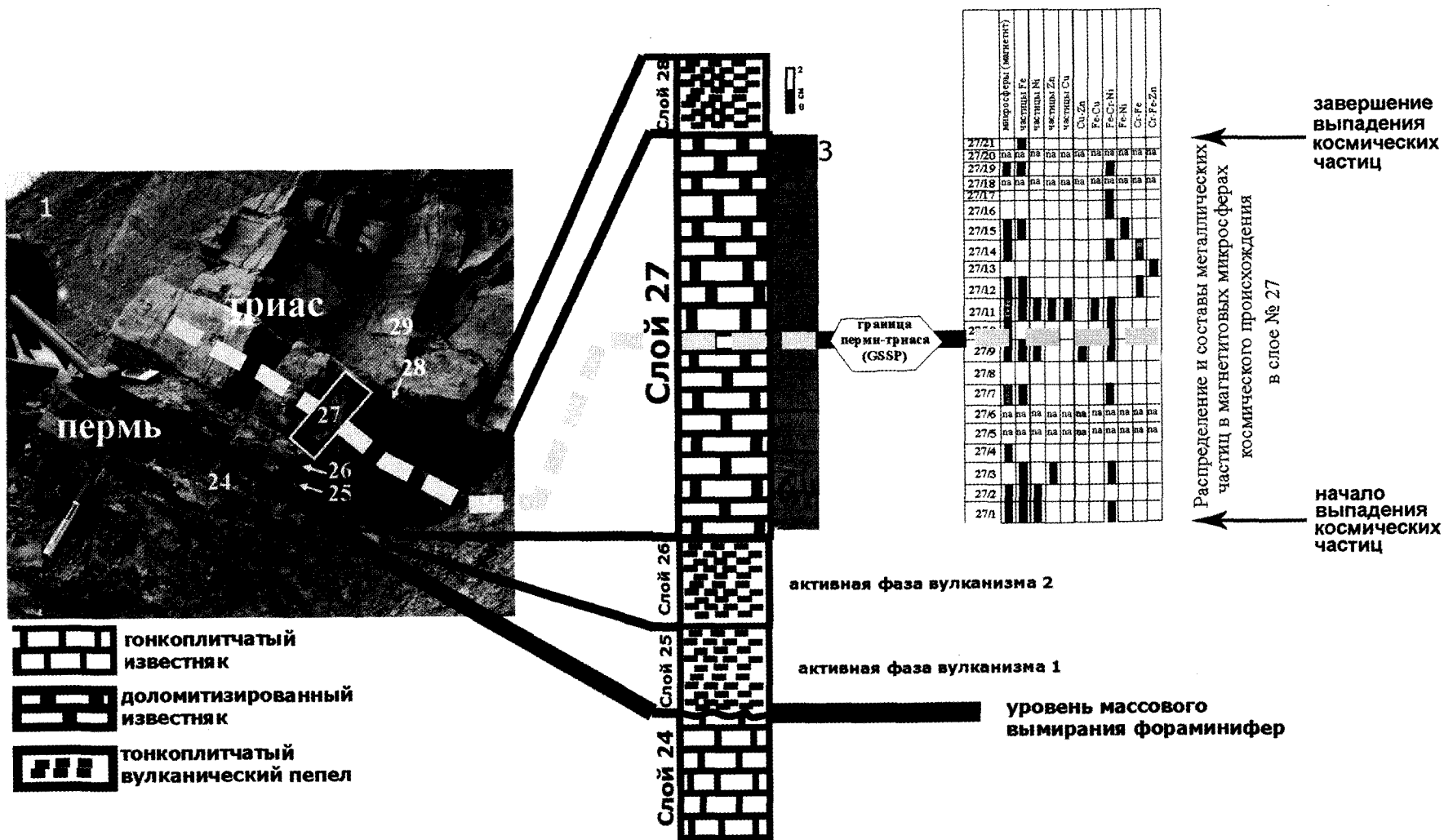
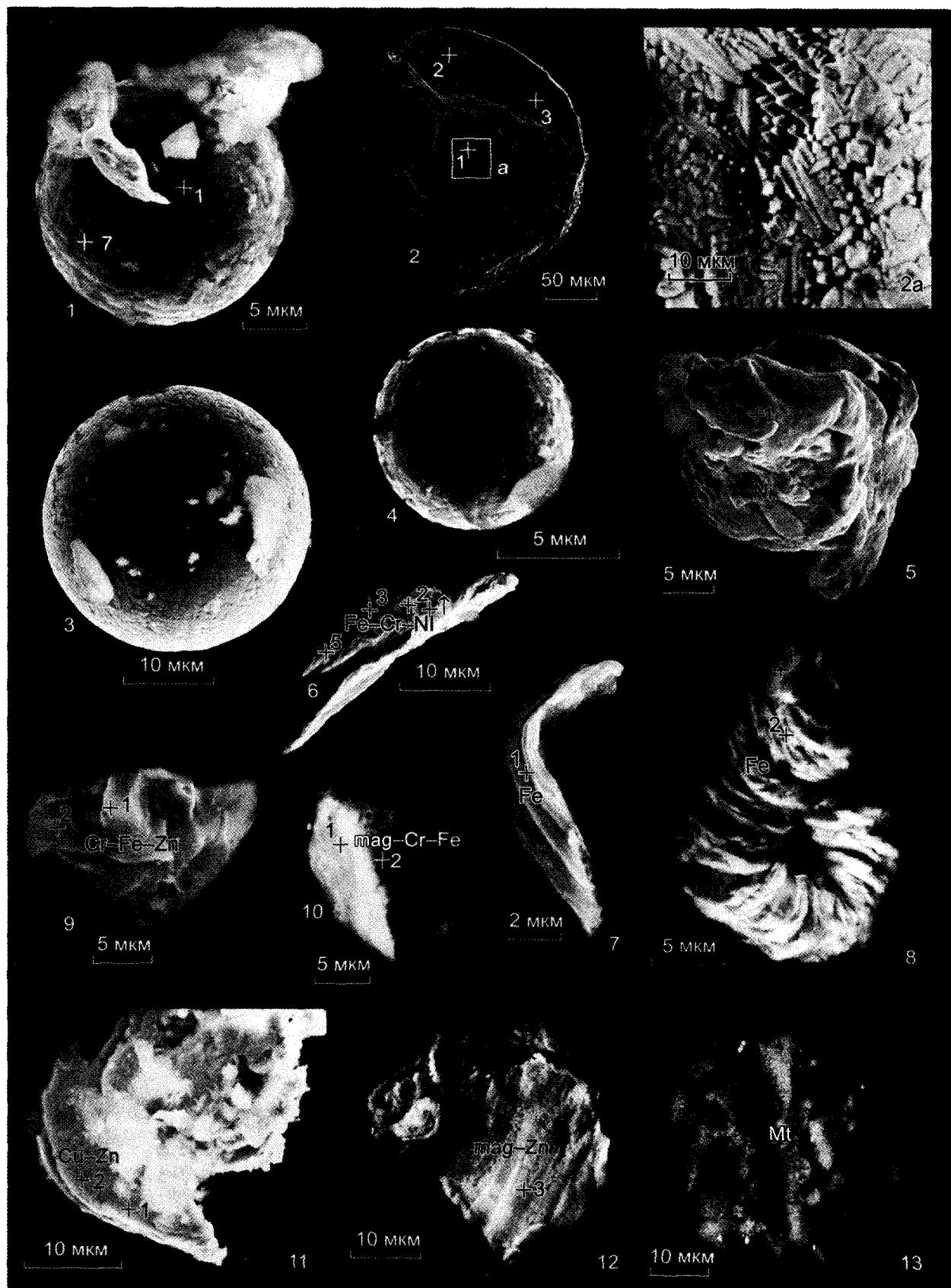


Рис. 9. Переходный слой № 27 от перми к триасу из разреза Мэйшань (Китай) и распределение в нем магнетитовых микрофосфатов и металлических частиц. Прочерк означает, что пластины на наличие космической пыли не анализировали



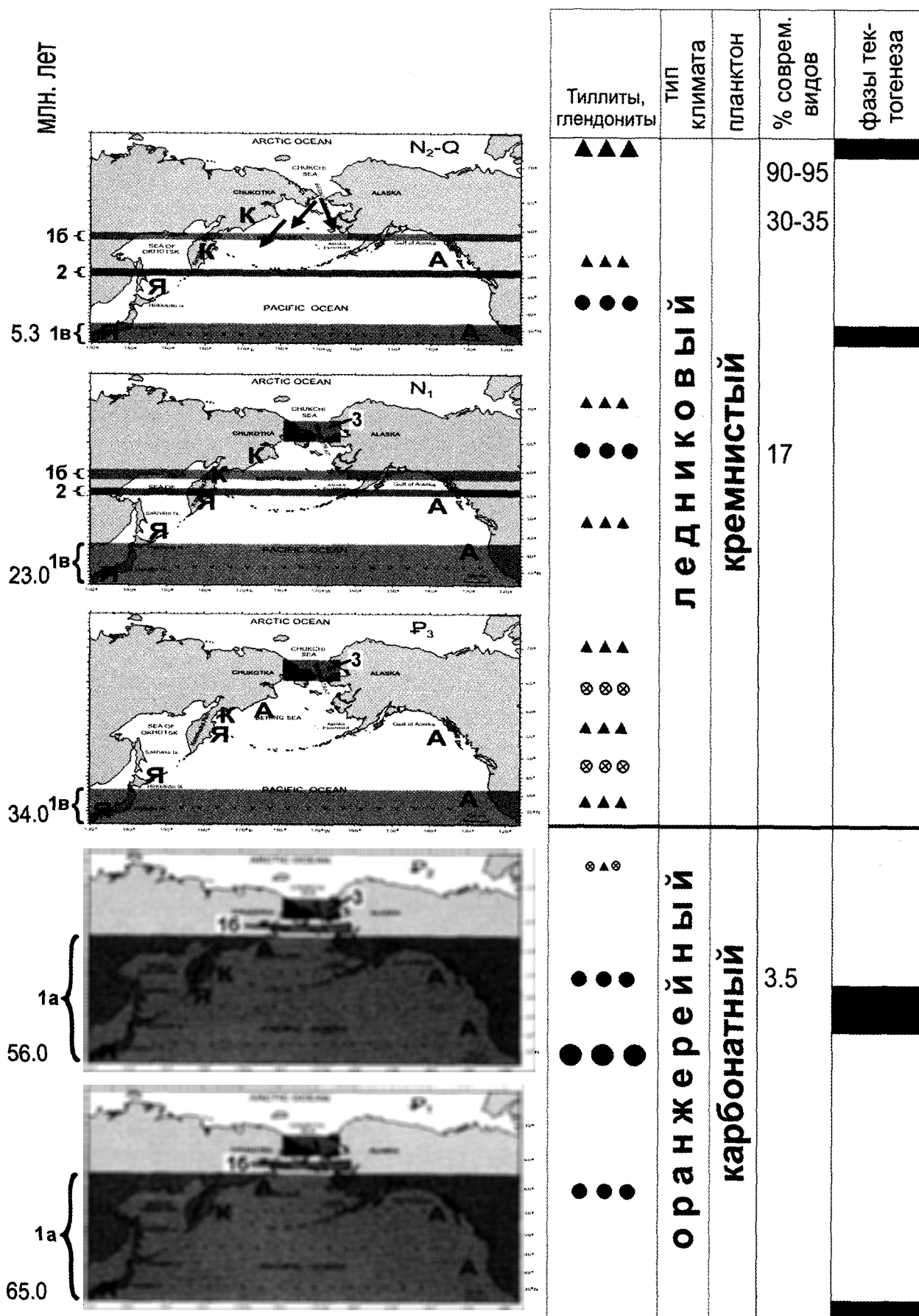
**Рис. 10.** Изображения некоторых магнетитовых микросфер и металлических частиц, обнаруженных в переходном слое № 27 границы пермь-триас в разрезе Мэйшань (Китай). Структуры: 1 — микросфера магнетита с бугристо-кристаллической текстурой поверхности (обр. 27-2\_8\_Fe\_Mt\_cosm\_Tm), 2 — фрагмент микросферы магнетита (скорлупа) (обр. 27-14\_1\_Mt), 2а — увеличенный фрагмент внутренней полости магнетитовой микросферы с игольчато-кристаллической текстурой, 3 — микросфера магнетита с игольчато-кристаллической текстурой поверхности (обр. 27-2\_7\_Mt), 4 — микросфера магнетита с бугристо-кристаллической текстурой поверхности (обр. 27-9\_Mt), 5 — частица Ni оплавлено-полусферической формы (обр. 27\_1\_1\_Ni), 6 — остроугольная частица сплава Fe—Cr—Ni (обр. 27-3\_7\_Fe—Cr—Ni), 7 — изогнутая пластина Fe с продольными бороздками (обр. 27-1\_6\_Fe), 8 — изогнутая пластина Fe с поперечными бороздками (обр. 27-11\_mag\_9\_Fe), 9 — изометричная частично оплавленная частица сплава Cr—Fe—Zn (обр. 27-13\_5\_Cr—Fe—Zn), 10 — оплавленная частица (зерно) магнетит Cr—Fe (обр. 27-11\_mag\_7\_Cr—Fe), 11 — пластина сплава Cu—Zn (обр. 27-9\_15\_Cu—Zn), 12 — пластина Zn на магнетите (обр. 27-11\_mag\_11\_Zn), 13 — оплавленная (корродированная) частица магнетита (обр. 27-9\_4\_Mt)

Это свидетельствует о тесных связях шельфовых донных раннепалеогеновых биот этих районов. С другой стороны, среди камчатских моллюсков отмечается много эндемиков, которые отсутствовали на североамериканском шельфе. С учетом данных по моллюскам и фораминиферам (Н. А. Фрегатова и В. Н. Беньямовский) возраст вмещающих их формаций определяется в целом как танет-ипр, с границей палеоцена и эоцена внутри унэльской свиты (Гладенков, 2010; Gladenkov, 2011). Эти выводы находят подтверждение в палеомагнитных материалах по маметчинскому разрезу П. А. Минюка, которые в целом не противоречат построениям, полученным на палеонтологической основе.

Из приведенных материалов следует важный палеогеографический вывод. Тепловодные биотические сообщества в танете-ипре Северной Пацифики существовали во время самого значительного глобального потепления кайнозойского времени в условиях своеобразного паратропического климата (Гладенков и др., 1997). Климатическая дифференциация (и провинциальная диверсификация) в это время не была резко выражена. Северная часть Тихого океана представляла собой гигантский «залив» (рис. 11). На севере он был ограничен сушей, то есть связь Пацифики с Арктическим бассейном отсутствовала. Это способствовало, видимо, относительному выравниванию температурных характеристик водных масс Северной Пацифики. Имеющиеся данные показывают, что ареалы тепловодных родов и видов моллюсков и фораминифер охватывали практически всю Северную Пацифику (от Японии до Северной Камчатки — Корякского Нагорья и с другой стороны — от Калифорнии до штатов Вашингтон и Аляска). Палеоценовые и эоцено-

вые моллюски происходили от позднемиоценовых относительно тепловодных комплексов Пацифики. Бореальный тип биоты стал практически формироваться только в конце эоцена и в основном олигоцене и далее в неогене — квартере (Гладенков и др., 1997, 2005). Значительное влияние на этот процесс оказало глобальное похолодание (смена «оранжерейного» типа климата на «ледниковый») и возникновение психросферы с ее новой системой морских течений. Это похолодание нашло отражение в появлении в осадках материала ледового разноса и глендонитов, а также повышенной продуктивности диатомовых водорослей, что привело к образованию кремнистых толщ. Перестройка бентосных сообществ в Северной Пацифике продолжалась относительно долго (миллионы лет) и сопровождалась, с одной стороны, миграцией ряда теплолюбивых таксонов моллюсков в южные широты, а с другой, — частично — адаптацией отдельных форм к новым условиям. Именно тогда возникли новые таксоны (роды и виды) моллюсков и получили преимущественное развитие типично бореальные представители родов *Neptunea*, *Buccinum*, *Peronidia*, *Periploma*, *Nuculana* и др. Конечно, на распространение этих сообществ на площади, помимо климатического контроля, оказывали влияние и другие факторы (изменения палеогеографических обстановок, морские течения, характер седиментации, вертикальная и трофическая зональности, конкурентные отношения видов и проч.) (Гладенков, 2005, Gladenkov, 2011).

Таким образом, приведенные материалы заставляют по-новому подойти к интерпретации геологических обстановок и событий в палеогеновой экосистеме Северной Пацифики и наметить новые пути ее дальнейшего изучения.



**Рис. 11.** Палеогеографические обстановки в палеогене–неогене Северной Пацифики. 1а — зона паратропического климата, 1б — границы миграции тепловодных видов моллюсков, 1в — зона тропического климата; 2 — границы миграции аркто-бореальных видов; 3 — Берингова суша; черные стрелки — пути миграции североатлантических и арктических сообществ моллюсков в плиоцене; А, К, Я — типы сообществ моллюсков: А — североамериканские, К — камчатские, Я — японские; черные прямоугольники — эпохи тектогенеза; черные треугольники — тиллиты; черные кружки с крестом — глендониты; черные кружки — эпохи потеплений

### 3.2. Океанические сообщества Северной Пацифики в условиях «посторанжерейного» климата (А. Ю. Гладенков)

В связи с рассмотрением палеоклиматических обстановок и реакции на них биосообществ хотелось бы обратить внимание также на два важных момента: на особенности изменения продуктивности одной из групп кремнистых планктонных микроорганизмов (диатомей) и феномен биполярности в их распространении в олигоцене и миоцене (Гладенков, 2007, 2010 а).

Начало увеличения продуктивности диатомовой флоры и масштабов ее распространения в Северотихоокеанском регионе (что нашло отражение в усилении темпов накопления кремнезема в осадках, в частности, Сахалина и Камчатки) относится к началу раннего олигоцена — времени глобального похолодания и переходу к «ледниковому» типу климатического режима (рис. 12). Однако происходившие впоследствии существенное увеличение продуктивности диатомей и формирование кремнистых толщ не всегда напрямую связаны с похолоданиями и понижениями температур морских вод (например, в середине раннего олигоцена, конце раннего миоцена, начале среднего миоцена и второй половине позднего миоцена — с пиком в середине плиоцена). Такие процессы могли явиться следствием изменения глубинной циркуляции Мирового океана и усиления контраста между свойствами донных вод разной природы в результате палеоокеанографических перестроек. К этим периодам приурочено формирование «молодых» североатлантических глубинных вод, недонасыщенных питательными солями. Подобный процесс в итоге приводил к снижению продуктивности диатомей и темпов биогенного кремнезема в Северной Атлантике и, напротив, к их усилению в Пацифике, где подобные глубинные воды «северной компоненты» отсутствовали (Гладенков, 2010 б).

В то же время на протяжении позднего кайнозоя в Северотихоокеанском регионе отсут-

ствовали периоды массовых вымираний морских диатомей. Эволюционный процесс, протекавший в это время, можно отнести к градуалистическому типу. Однако в развитии северотихоокеанской кайнозойской диатомовой флоры можно выделить несколько периодов относительно быстрых существенных перестроек ассоциаций (в начале раннего олигоцена; вблизи границы между олигоценом и миоценом; в начале среднего миоцена; в конце позднего миоцена и в позднем плиоцене). В эти интервалы происходило постепенное вымирание ряда видов, которые были характерны для составов комплексов в течение миллионов лет, и их замещение новыми видами, появившимися в ходе эволюционного развития. Очевидно, что происходившие на этих этапах изменения окружающей среды, в том числе циркуляции и температур поверхностных вод, не могли напрямую влиять на ход эволюционного развития популяций диатомей. Однако перестройки, повлекшие усиление степени географической изолированности водных масс, могли вести не только к реорганизации экологических ниш, но и к появлению новых ниш, что создавало предпосылки для эволюционного процесса при их освоении (Гладенков, 2011 а).

При анализе таксономического состава морских диатомовых сообществ олигоцена разных регионов выявлена одна особенность. Она заключается в том, что целый ряд планктонных элементов, типичных для ассоциаций начала раннего олигоцена, имеет биполярный ареал (Гладенков, 2011 б). Эти пелагические формы типичны для ассоциаций Южного океана, Североатлантического и Северотихоокеанского регионов, но не характерны для разновозрастных комплексов низких широт. Основной вопрос заключается в том, почему находки видов, характерных для внетропических областей как Южного, так и Северного полушарий, не известны в разрезах низких широт? Ведь дизъюнктивный ареал должен был формироваться из ареала сплошного. Нами рассмотрены некоторые факторы, которые могли явиться причиной

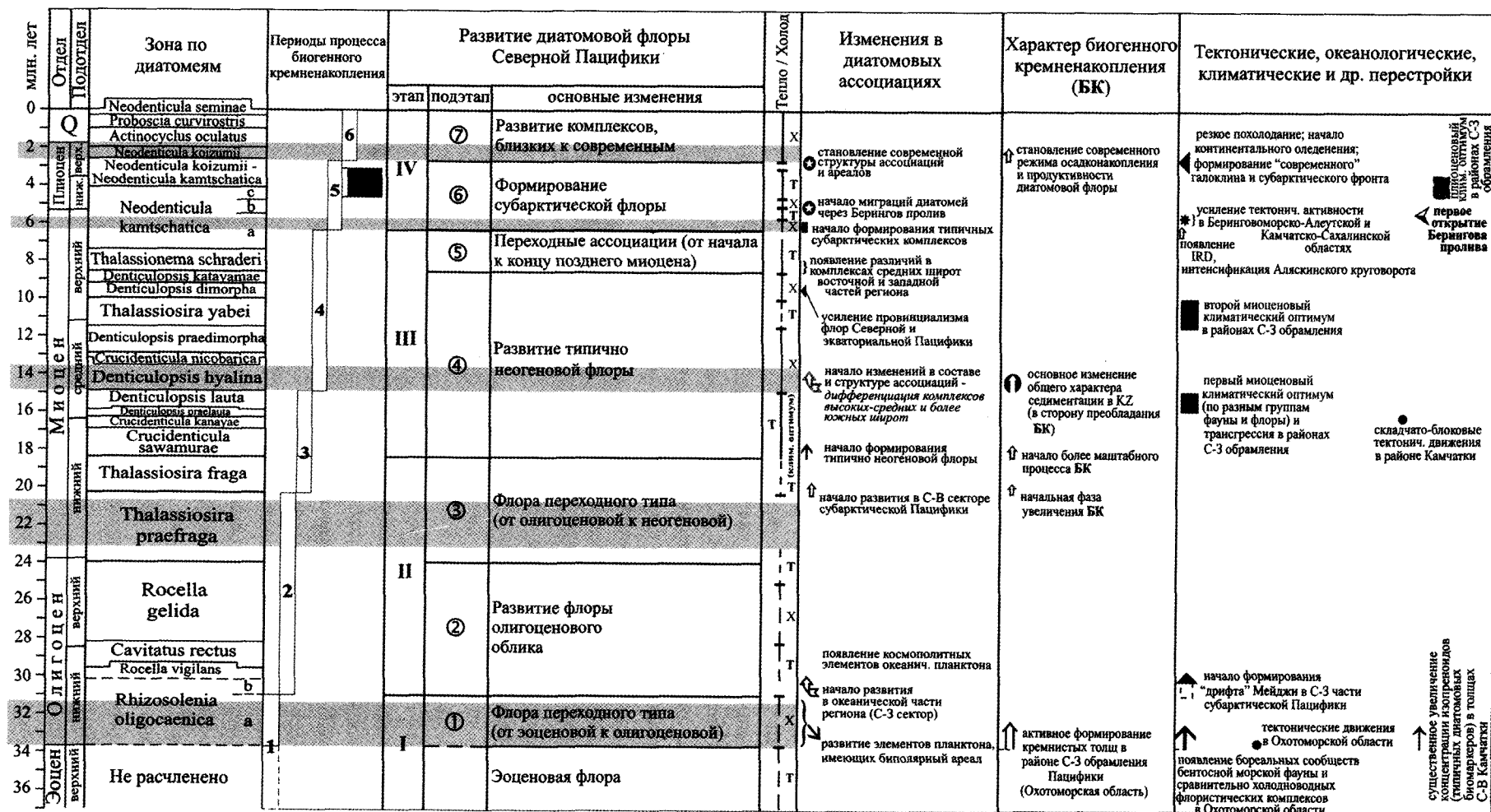


Рис. 12. Развитие ассоциаций диатомей и геологические события олигоцена-неогена в Северотихоокеанском регионе. Серые продольные линии маркируют периоды наиболее значительных перестроек и реорганизации в структуре и составе диатомовых ассоциаций

«разорванности» ареалов. Сделано предположение, что в условиях глобального похолодания и усиления широтной дифференциации первичный ареал упомянутых планктонных видов мог быть приурочен к южной (нотальной) области. Развитие планктонных ассоциаций с высокой степенью продуктивности в начале олигоцена шло здесь в пределах относительно холодных субантарктических и антарктических круговоротов. В конце позднего эоцена – начале раннего олигоцена (в интервале ~35–33 млн лет назад) происходило отделение этих круговоротов от относительно теплых субтропических круговоротов в результате действия сформировавшегося циркумантарктического течения. Поэтому возможно, что в таких условиях имелись предпосылки для возникновения новых видов планктона. Затем сравнительно холоднолюбивые диатомеи мигрировали в северном направлении. При более слабых по сравнению с современными климатических барьерах, препятствующих миграциям через экватор, они могли пересекать тропические широты вместе с водами поверхностных морских околобереговых противотечений и в итоге оказались в северных частях Атлантики и Пацифики, где закрепились в фитоценозах поверхностных океанических вод. Отсутствие находок упомянутых планктонных элементов в низких широтах, с одной стороны, может объясняться тем, что большая часть донных осадков олигоцена в прибрежных морских зонах размыта, а в наземных разрезах полная последовательность толщ олигоцена не представлена.

При рассмотрении миграционной гипотезы нельзя исключать и возможность формирования первичного ареала в северной (бореальной) области, например в Североатлантическом регионе, куда со стороны Арктики поступали холодные поверхностные воды. Возникавшие новые планктонные виды могли мигрировать в южном направлении, в итоге достигая Южного океана. Однако при этом трудно объяснить пути их миграции из Северной Атлантики в Северную Пацифику (или наоборот). Считается, что водообмен между этими бассейнами через Арктический океан (который в олигоцене был полуизолированным) в то время отсутствовал. В связи с этим в качестве гипотетической можно рассматривать возможность миграции относительно холодноводных видов из Северной Атлантики в

южном направлении, с последующим их перемещением в восточном направлении через Тетическую область и далее на север в умеренную область Тихого океана.

## **Заключение.**

### **Перспективы на будущее**

Из рассмотренного материала следует, что многие вопросы, связанные с расшифровкой характера развития фанерозойских морских экосистем бореального пояса, постепенно решаются. Конечно, даже в приведенных данных чувствуются определенные различия в подходах к анализу ископаемых экосистем и оценке особенностей эволюций биотических сообществ. Это прежде всего касается оценки соотношения и взаимообусловленности биотического и абиотического полей биосферного процесса. Но без обсуждения альтернативных подходов к этим вопросам мы их не решим.

Анализ приведенных данных показывает, что необходимы дальнейшие усилия в рамках стратегических направлений, связанных с экосистемной тематикой. К этим направлениям прежде всего могут быть отнесены темы «биотические сообщества и среда», а также «влияние абиотических факторов на развитие палеоэкосистем», которые еще не получили полного освещения.

Синтез материалов предшествующих лет уже сейчас позволяет сформулировать ряд выводов, связанных с функционированием отдельных палеоэкосистем. В ряде случаев удалось ограничить «площадь поиска» и наметить пути решения проблем в перспективе. В соответствии с современными представлениями экосистемы устойчиво развиваются на основе внутренних биологических связей, приобретенных в процессе продолжительной эволюции, исчисляемой сотнями миллионов и даже миллиардами лет. Однако внешние факторы среды (космической и земной природы) в определенной мере канализуют это развитие. Задача специалистов по «былым биосферам» — выявить эти связи с помощью современных методов исследования биокостных остатков и вмещающей их породы. Поиск связей и выявление закономерностей в развитии палеоэкосистем является целью настоящего и будущих поколений исследователей.



## Литература

- Барсков И. С., Кияшко С. И. (2000) Изменения термического режима юрского морского бассейна Восточно-Европейской платформы на рубеже келловей/оксфорд по данным анализа стабильных изотопов в рострах белемнитов // ДАН. 2000. Т. 372. № 4. С. 507–509.
- Блинова В. Н. (2006) Состав и происхождение углеводородных флюидов в грязевых вулканах залива Кадис. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геол.-мин. наук. М., МГУ. 2006, 31 с.
- Ганелин В. Г. (1997) Бореальная бентосная биота в структуре позднепалеозойского мирового океана // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1997. Т. 5. № 3. С. 29–42.
- Ганелин В. Г. (2011) Особенности позднепалеозойского био- и седиментогенеза на Северо-Востоке Азии // Концептуальные проблемы литологических исследований в России. Материалы 6-го Всероссийского литологического совещания. Казань, 26–30 сентября 2011 г. КГУ, 2011. С. 301–305.
- Ганелин В. Г., Бяков А. С., Ведерников И. Л., Покровский Б. Г., Соловьева Н. А. (2010) Аутигенные карбонаты позднепалеозойских бассейнов Северо-Востока Азии // Материалы Всероссийского литологического совещания «Рифы и карбонатные псефитолиты». Сыктывкар, 2010. С. 47–49
- Гладенков Ю. Б. (2004) Биосферная стратиграфия (проблемы стратиграфии начала XXI века). М.: ГЕОС, 2004. 120 с.
- Гладенков А. Ю. (2007) Детальная стратиграфия и морские экосистемы позднего кайнозоя севера Тихоокеанского региона (по диатомеям). М.: ГЕОС, 2007. 296 с.
- Гладенков А. Ю. (2010а) Диатомовые водоросли в датировании и корреляции осадочных толщ кайнозоя северо-восточных и дальневосточных районов России // Проблемы региональной геологии Северной Евразии. Материалы совещания. М.: РГГРУ, 2010. С. 31–34.
- Гладенков Ю. Б. (2010) Зональная биостратиграфия в решении фундаментальных и прикладных задач геологии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18. № 6. С. 104–117.
- Гладенков А. Ю. (2011а) Зональная шкала кайнозоя Северной Пацифики по диатомеям: состояние и особенности применения // Палеонтология, стратиграфия и палеогеография мезозоя и кайнозоя бореальных районов: Материалы научной сессии, посвященной 100-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР В. Н. Сакса. Новосибирск: ИНГ СО РАН, 2011. Т. II. Кайнозой. С. 33–36.
- Гладенков А. Ю. (2011б) Некоторые загадки распространения морских диатомей начала раннего олигоцена // Проблемы современной палинологии: Материалы XIII Российской палинологической конференции. Т. I. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 258–260.
- Гладенков А. Ю. (2010б) Положение диатомовой флоры в кайнозойских морских экосистемах бореальных бассейнов // Эволюция жизни на Земле: Материалы IV Международного симпозиума, 10–12 ноября 2010 г. Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. С. 337–339.
- Гладенков Ю. Б. (2005) Стратиграфия и актуальные направления палеобиогеографических исследований // Биосфера—экосистема—биота в прошлом Земли. Палеобиогеографические аспекты. М.: Наука, 2005. С. 17–45.
- Гладенков Ю. Б., Синельникова В. Н., Челебаева А. И., Шанцер А. Е. (2005) Биосфера—экосистема—биота в прошлом Земли. Экосистемы кайнозоя Северной Пацифики. Эоцен-олигоцен Западной Камчатки и сопредельных районов (К 100-летию со дня рождения академика В. В. Меннера). М.: ГЕОС, 2005. 480 с.
- Гладенков Ю. Б., Шанцер А. Е., Челебаева А. И. и др. (1997) Нижний палеоген Западной Камчатки (стратиграфия, палеогеография, геологические события). М.: ГЕОС, 1997. 367 с.
- Грачев А. Ф., Корчагин О. А., Цельмович В. А., Коллманн Х. А. (2008) Космическая пыль и микрометеориты в переходном слое глин на границе мела и палеогена в разрезе Гамс (Восточные Альпы): морфология и химический состав // Физика Земли. 2008. № 7. С. 42–57.
- Дронов А. В. (2009) Апвеллинг в среднем и позднем ордовике Сибирской платформы и связь с ним эволюции биоты и осадконакопления. // Алексеев А. С. (ред.) Палеострат-2009. Годичное собрание секции палеонтологии МОИП и Московского отделения Палеонтологического общества, Москва 26–27 января 2009 г. Программа и тезисы докладов, М.: Палеонтологический ин-т им. А. А. Борисяка РАН, 2009. С. 15–16.
- Дронов А. В. (2011) Загадка байкитских песчаников (средний ордовик Сибирской платформы) // Алексеев А. С. (ред.) Палеострат-2011. Годичное собрание секции палеонтологии МОИП и Московского отделения Палеонтологического общества при РАН. Москва, 24–26 января 2011 г. Программа и тезисы докладов. М.: Палеонтологический институт им. А. А. Борисяка РАН, 2011. С. 32–33.
- Захаров В. А., Богомолов Ю. И., Ильина В. И., Константинов А. Г., Курушин Н. И., Лебедева Н. К., Меледина С. В., Никитенко Б. Л., Соболев Е. С., Шурыгин Б. Н. (1997) Бореальный зональный стандарт и биостратиграфия мезозоя Сибири // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 5. С. 927–956.
- Захаров В. А., Rogov M. A. (2003) Бореально-тетические миграции моллюсков на юрско-меловом рубеже и положение биогеографического экотона в северном

- полушарии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2003. Т. 11. № 2. С. 54–74.
- Казак А. П., Копылова Н. Н., Толмачева Е. В., Якобсон К. Э. (2008) Флюидно-эксплозивные образования в осадочных комплексах. СПб.: ВСЕГЕИ. 2008, 38 с.
- Калугин Х. И. (1958) Стратиграфия пермских отложений западной части Охотско-Колымского водораздела // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. Вып. 13. Магадан. 1958. С. 35–48
- Корчагин О. А. (2010) Присутствие металлических микросфер и микрочастиц в раннем сеномане Крыма — «космическое пылевое событие» // ДАН. 2010. Т. 431. № 6. С. 1–5.
- Корчагин О. А., Цельмович В. А., Поспелов И. И., Цяньтао Бянь. (2010) Космические магнетитовые микросферы и металлические частицы вблизи границы Пермь-триас в точке глобального стратотипа границы (слой 27, Мэйшань, Китай) // ДАН. 2010. Т. 432. № 2. С. 1–7.
- Лейн А. Ю., Иванов М. В. (2005) Крупнейший на Земле метановый водоем // Природа. 2005. № 2. С. 19–25
- Рогов М. А. (2005) Ассоциации моллюсков позднеюрского моря Восточно-Европейской платформы // Гладенков Ю. Б., Кузнецова К. И. (ред.) Биосфера — экосистемы — биоты в прошлом Земли: палеобиогеографические аспекты. М.: Наука, 2005. С. 178–199.
- Шурыгин Б. Н., Никитенко Б. Л., Меледина С. В., Дзюба О. С., Князев В. Г. (2011) Комплексные зональные шкалы юры Сибири и их значение для циркумарктических корреляций // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 8. С. 1051–1074.
- Юдович Я. Э. (2009) Флюидное минералообразование — альтернатива литогенезу? Обзор // Уральский геологический журнал. 2009. № 4. С. 31–80
- Bergström S. M., Chen Xu, Gutiérrez-Marco J. C., Dronov A. (2009) The new chronostratigraphic classification of the Ordovician System and its relations to major series and stages and to  $\delta^{13}\text{C}$  chemostratigraphy // *Lethaia*. 2009. № 42. P. 97–107.
- Dronov A. V., Huff W. D., Kanygin A. V., Gonta T. V. (2011) K-bentonites in the Upper Ordovician of the Siberian Platform // Gutiérrez-Marco J. C., Rábano I. and García-Bellido D. (eds.), *Ordovician of the World*. Cuadernos del Museo Geominero, 14. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 2011. P. 135–141.
- Dronov A. V., Kanygin A. V., Timokhin A. V., Tolmacheva T. Ju., Gonta T. V. (2009) Correlation of Eustatic and Biotic Events in the Ordovician Paleobasins of the Siberian and Russian Platforms // *Paleontological Journal*. 2009. V. 43. No. 11. P. 1477–1497.
- Dronov A., Rozhnov S. (2007) Climatic changes in the Baltoscandian basin during the Ordovician: sedimentological and palaeontological aspects // *Acta Palaeontologica Sinica*. 2007. № 46 (Suppl.). P. 108–113.
- Ettensohn F. R. (2010) Origin of the Late Ordovician (mid-Mohawkian) temperate-water conditions on southeastern Laurentia: Glacial or tectonic? // Finney S. C. and Berry W. B. N., (eds.) *The Ordovician Earth System*. 2010. Geological Society of America Special Paper 466. P. 163–175.
- Ganelin V. G. (2010) Brachiopods in the Late Paleozoic benthic biota of Northeast Asia // 6th International Brachiopod Congress // Abstracts. Melbourne, 2010. P. 43–44.
- Gladenkov Yu. B. (2011) New data on the upper Paleocene–lower Eocene stratigraphy of West Kamchatka region, the North Pacific // *Climate and Biota of the Early Paleogene*. Conference Program and abstracts. 5–8 June 2011, Salzburg, Austria. *Berichte der Geologischen Bundesanstalt*, 85, Wien. 2011. P. 84.
- Harper D. A. T. (2011) A sixth decade of the Ordovician period: status of the research infrastructure of a geological system // Gutiérrez-Marco J. C., Rábano I. and Gariela-Bellido D. (eds.), *Ordovician of the World*. Cuadernos del Museo Geominero, 14. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 2011. P. 3–9.
- Herrmann A. D., MacLeod K. G., Leslie S. A. (2010) Did a volcanic mega-eruption cause global cooling during the Late Ordovician? *Palaios*. 2010. V. 25. P. 831–836.
- Kanygin A., Dronov A., Timokhin A., Gonta T. (2010) Depositional sequences and palaeoceanographic change in the Ordovician of the Siberian craton // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2010. V. 296. P. 285–294.
- Keller M., Lehnert O. (2010) Ordovician paleocarsy and quartz sand: Evidence of volcanically triggered extreme climates? // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2010. V. 296. P. 297–309.
- Kushlina V. B., Dronov A. V. (2011) A giant *Rusophycus* from the Middle Ordovician of Siberia. // Gutiérrez-Marco J. C., Rábano I. and García-Bellido D. (eds.), *Ordovician of the World*. Cuadernos del Museo Geominero, 14. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 2011. P. 279–285.
- Price G. D., Rogov M. A. (2009) An isotopic appraisal of the Late Jurassic greenhouse phase in the Russian Platform // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2009. V. 273. P. 41–49.
- Reitner J., Peckmann J. et al. (2005) Concretionary methane-seep carbonates and associated microbial communities in Black Sea sediments // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2005. V. 227. P. 18–30
- Riboulleau A., Baudin F., Daux V., Hantzpergue P., Renard M., Zakharov V. (1998) Evolution de la paléotempérature des eaux de la plate-forme russe au cours du Jurassique supérieur // *C. R. Acad. Sci. Paris. Sér. Sci. de la Terre et des Planètes*. 1998. V. 326. P. 239–246.
- Rogov M. A. (2010) A precise ammonite biostratigraphy through the Kimmeridgian-Volgian boundary beds in the Gorodischi section (Middle Volga area, Russia), and

- the base of the Volgian Stage in its type area // *Volmina Jurassica*. 2010. V. VIII. P. 103–130.
- Taboada A. C., Pagani M. A.* (2010) The coupled occurrence of *Cimmeriella-Jakutoproductus* (Brachiopoda: Productidina) in Patagonia: implications for Early Permian high to middle paleolatitudinal correlations and paleoclimatic reconstruction // *Geologica Acta*. 2010. V. 8, № 4. P. 513–534.
- Waterhouse J. B.* (1964) Permian Stratigraphy and Faunas of New Zealand. Bull. // *NZ. Geol. Surv. Bull.* a. s. 72. 1964. 101 p.
- Wierzbowski H., Rogov M.* (2011) Oxygen and carbon isotope records of cephalopod shells from the Middle-Upper Jurassic boundary at Dubki (Volga Basin, Russian Platform): paleoenvironmental implications // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2011. V. 299. P. 250–264.
- Wierzbowski H., Rogov M. A.* (2010) Carbon and oxygen isotope composition of Upper Callovian-Lower Kimmeridgian (Middle-Upper Jurassic) cephalopod shells from the Russian Platform: a proxy for a global climate change? // *Earth Science Frontiers*. 2010. V. 17, Special Issue. P. 336–337.
- Žák K., Košťák M., Man O., Zakharov V. A., Rogov M. A., Pruner P., Rohovec J., Dzyuba O. S., Mazuch M.* (2011) Comparison of carbonate C and O stable isotope records across the Jurassic/Cretaceous boundary in the Tethyan and Boreal Realms // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2011. V. 299. P. 83–96.
- Zakharov V. A., Rogov M. A.* (2004) The Boreal-Tethyan biogeographical ecotone in Europe during the Jurassic-Cretaceous transition based on molluscs // *Revista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, 2004. V. 110. No 1. P. 339–344.

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ЖИВЫХ СИСТЕМАХ НА ПРИМЕРЕ ФОСФОРНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ У ДРОЖЖЕЙ

---

Т. В. Кулаковская, Н. А. Андреева, Н. А. Бреус, В. М. Вагабов,  
В. В. Дмитриев, Л. П. Рязанова, И. С. Кулаев

Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г. К. Скрабина РАН.  
alla@ibpm.pushchino.ru

Образование фосфорных минеральных соединений свойственно организмам, стоящим на различных ступенях эволюционного развития, от архей до млекопитающих. У микроорганизмов этот процесс направлен на защиту клеток от избытка растворимых фосфатов и создание фосфорных резервов для переживания условий фосфорного голодания при изменении окружающей среды. У млекопитающих образование минеральных фосфорных соединений обеспечивает формирование и функционирование скелета, является необходимым этапом каскада свертывания крови и регуляции различных биохимических процессов. Одноклеточные грибы, представители эукариотических микроорганизмов, обладают различным потенциалом образования фосфорных минеральных соединений. Дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, представители аскомицетов, и *Cryptococcus humicola*, представители базидиомицетов, сходны по высокому уровню поглощения фосфата из среды. Основным минеральным фосфорным соединением в клетках этих видов, далеких друг от друга филогенетически, являются неорганические полимерные соединения, полифосфаты. Их накопление в клетке требует наличия источника углерода и стимулируется катионами магния и марганца. Это накопление позволяет не только накапливать фосфат в осмотически свободной форме, но и резервировать энергию при доступности источника углерода и лимитировании роста другими факторами. Полифосфаты способны связывать и детоксифицировать катионы марганца, большая концентрация которых подавляет рост дрожжей. Предполагается, что системы накопления неорганических полифосфатов у дрожжей могли возникнуть в эволюции относительно поздно, когда в биосфере появилось достаточное количество органических источников углерода.

### Введение

Фосфорные соединения являются необходимыми компонентами земной биомассы и метаболизируются всеми живыми организмами. Даже открытые недавно археи, способные встраивать мышьяк вместо фосфора в нуклеиновые кислоты и липиды, не могут полностью обойтись без этого элемента и гораздо лучше растут в присутствии фосфатов, нежели арсенатов (Wolfe-Simon et al., 2011). Нуклеиновые кислоты, нуклеотиды, фосфолипиды, фосфорилированные сахара и белки — вот далеко не полный перечень биологических молекул, содержащих фосфор. АТФ, соединение, представляющее собой основную форму конвертируемой химической энергии в клетке и сыгравшее ключевую роль в возникновении и эволюции биосферы (Галимов, 2006,

2008), также является фосфорсодержащим соединением. АТФ, РНК и другие фосфорные соединения были участниками первоначальных стадий развития жизни на Земле (Onapin, 1957; Miller, Parris, 1964; Lohmann, Orgel, 1968; Кулаев, 1975; Oro et al., 1990; Kornberg, 1995; Arrhenius et al., 1997; Baltscheffsky, 1997; De Graaf, Schwartz, 2000; Смирнов, 2001; Кулаев и др., 2005; Cavalier-Smith, 2006).

Биогенное образование минеральных фосфорных соединений, от апатита до полимерных неорганических полифосфатов, свойственно живым организмам, стоящим на разных стадиях эволюции. Эти процессы характеризуются большим разнообразием по механизмам, составу минеральных фосфорных соединений, а также их функциональной значимости для организма. У галофильных архей и бактерий рода *Brevibacterium* резервные фосфорные соединения представлены  $MgPO_4OH \cdot 4H_2O$  и  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$  соответственно (Smirnov et al., 2005), тогда как у многих других бактерий это вы-



другого крупного таксона, базидиомицетов, значительно отличающихся от аскомицетов по своему метаболизму и положению в окружающей среде, данные в этом отношении фрагментарны и касаются лишь отдельных видов (Кулаев и др., 2005).

Очевидно, что для образования минеральных фосфорных соединений в клетках микроорганизмов необходимо поглощение фосфата из среды. Для изучения способности к такому поглощению были использованы модельные условия лимитирования роста различными компонентами среды. Клетки микроорганизмов, выращенные в средах, благоприятных для роста, переносили на минимальные среды, где рост отсутствовал из-за недостатка либо источника азота, либо источника углерода. При этом поглощаемый неорганический фосфат ( $P_i$ ) незначительно затрачивается на нужды биосинтеза и его количество в клетках удобно анализировать с помощью известных методов экстракции и анализа.

Оказалось, что *S. cerevisiae* поглощают  $P_i$  из среды столь же эффективно, как и исследованные нами ранее в этом отношении бактерии (табл. 1). Однако условия для этого поглощения существенно различались. Дрожжи *S. cerevisiae* не обнаруживали высокого уровня поглощения  $P_i$  в условиях избытка аминокислот и отсутствия источника углерода, т. е. в тех условиях, когда поглощение  $P_i$  изученными в данной работе бактериями было наиболее высоким. Ни *Acetobacter xylinum*, ни представители рода *Brevibacterium* не поглощали  $P_i$  в отсутствие ионов магния. Известно, что при высокой концентрации  $P_i$  транспортируется в клетки бактерий преимущественно посредством системы  $Mg^{2+}$ - $P_i$  симпорта (Van Veen et al., 1993). У дрожжей магний-зависимая транспортная система фосфата неизвестна. Более того, данные о транспорте  $P_i$  получены преимущественно для гораздо более низких концентраций, чем в данном эксперименте (Persson et al., 2003). Клетки *S. cerevisiae* поглощали  $P_i$  из среды и в отсутствие ионов магния, для этого поглощения было достаточно присутствия одной глюкозы, однако добавление 5 мМ сульфата магния увеличивало это поглощение вдвое.

Итак, в одной и той же модельной системе обнаружены значительные отличия между бактериями и дрожжами в отношении оптимальных условий поглощения  $P_i$ . Данная модель проста и может быть применена для исследования образования

Таблица 1

Поглощение фосфата различными микроорганизмами на минимальных средах за 5 ч инкубации

Состав среды	Микроорганизм		
	<i>Brevibacterium casei</i> (Рязанова и др., 2007)	<i>Acetobacter xylinum</i> (Ryazanova et al., 2009)	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ВКМ Y-1173
	Поглощение $P_i$ из среды, % от исходного количества		
5мМ $KH_2PO_4$ , 5мМ $MgSO_4$	0	0	0
5мМ $KH_2PO_4$ , 30 мМ глюкоза	4	3	44 ± 6.9
5мМ $KH_2PO_4$ , 5мМ $MgSO_4$ , 30 мМ глюкоза	4	50	84 ± 4.6
5мМ $KH_2PO_4$ , 5мМ $MgSO_4$ , 5 г /л смеси аминокислот Casamino acids, Difco, США	95	86	13 ± 1.0

фосфорных минеральных соединений у большого набора микроорганизмов, так как она унифицирована и не предполагает размножения клеток.

Мы оценили способность нескольких видов дрожжей (культуры предоставлены Всероссийской Коллекцией Микроорганизмов), относящихся к различным крупным систематическим группам, к поглощению  $P_i$  в присутствии глюкозы и влияние ионов магния на величину этого поглощения (табл. 2). В данной небольшой выборке не было обнаружено какой-либо закономерности. Так, среди представителей рода *Cryptococcus*, относящегося к порядку *Sporidiales* есть виды, совсем не поглощающие  $P_i$  (*Cr. terreus*) и поглощающие его почти полностью при концентрации 5 мМ (*Cr. humicola*). *Ps. fusiformata*, представитель порядка *Ustilaginales*, также относящегося к базидиомицетам, поглощал  $P_i$  всего лишь вдвое хуже, чем *Cr. humicola*. Среди аскомицетов также наблюдалась значительная разница по способности поглощать  $P_i$ . Столь же вариабелен уровень стимуляции поглощения фосфата ионами магния. Все исследованные виды демонстрировали стимулирующее влияние ионов магния на поглощение  $P_i$ , хотя степень этого влияния не была одинаковой. В целом, для создания полноценной картины распространенности способности к поглощению

Таблица 2

Поглощение фосфата из среды клетками дрожжей различных видов. Среда содержала 30 мМ глюкозы, 5 мМ  $P_i$ , (+ $Mg^{2+}$ ) — в среду добавляли 5 мМ  $MgSO_4$

Вид дрожжей	Систематическая группа	Среда инкубации	Поглощение $P_i$ , ммоль/г сухой биом (за 5 ч)
<i>Cryptococcus terreus</i> BKM Y-2253	Phylum: Basidiomycota Order: Sporidiales Family: Sporidiobolaceae	– $Mg^{2+}$	$0 \pm 0.03$
		+ $Mg^{2+}$	$0.09 \pm 0.02$
<i>Cryptococcus terricola</i> BKM Y-1598	Phylum: Basidiomycota Order: Sporidiales Family: Sporidiobolaceae	– $Mg^{2+}$	$0 \pm 0.01$
		+ $Mg^{2+}$	$0.15 \pm 0.017$
<i>Cryptococcus curvatus</i> BKM Y-2236	Phylum: Basidiomycota Order: Sporidiales Family: Sporidiobolaceae	– $Mg^{2+}$	$0.08 \pm 0.02$
		+ $Mg^{2+}$	$0.57 \pm 0.01$
<i>Cryptococcus humicola</i> BKM Y-9–6	Phylum: Basidiomycota Order: Sporidiales Family: Sporidiobolaceae	– $Mg^{2+}$	$1.1 \pm 0.1$
		+ $Mg^{2+}$	$2.02 \pm 0.2$
<i>Pseudozyma fusiformata</i> BKM Y-2821	Phylum: Basidiomycota Order: Ustilaginales Family: Ustilaginaceae	– $Mg^{2+}$	$0.68 \pm 0.03$
		+ $Mg^{2+}$	$0.82 \pm 0.02$
<i>Cryptococcus humicola</i> BKM Y-9–6	Phylum: Basidiomycota Order: Sporidiales Family: Sporidiobolaceae	– $Mg^{2+}$	$1.1 \pm 0.1$
		+ $Mg^{2+}$	$2.02 \pm 0.2$
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> BKM Y-1173	Phylum: Ascomycota Order: Saccharomycetales Family: Saccharomycetaceae	– $Mg^{2+}$	$0.89 \pm 0.1$
		+ $Mg^{2+}$	$2.0 \pm 0.05$
<i>Hansenula fabianii</i> BKM Y-1450	Phylum: Ascomycota Order: Saccharomycetales Family: Saccharomycetaceae	– $Mg^{2+}$	$0.09 \pm 0.01$
		+ $Mg^{2+}$	$0.49 \pm 0.02$
<i>Kuraishia capsulata</i> BKM Y-2514	Phylum: Ascomycota Order: Saccharomycetales Family: Saccharomycetaceae	– $Mg^{2+}$	$0.45 \pm 0.02$
		+ $Mg^{2+}$	$1.04 \pm 0.004$

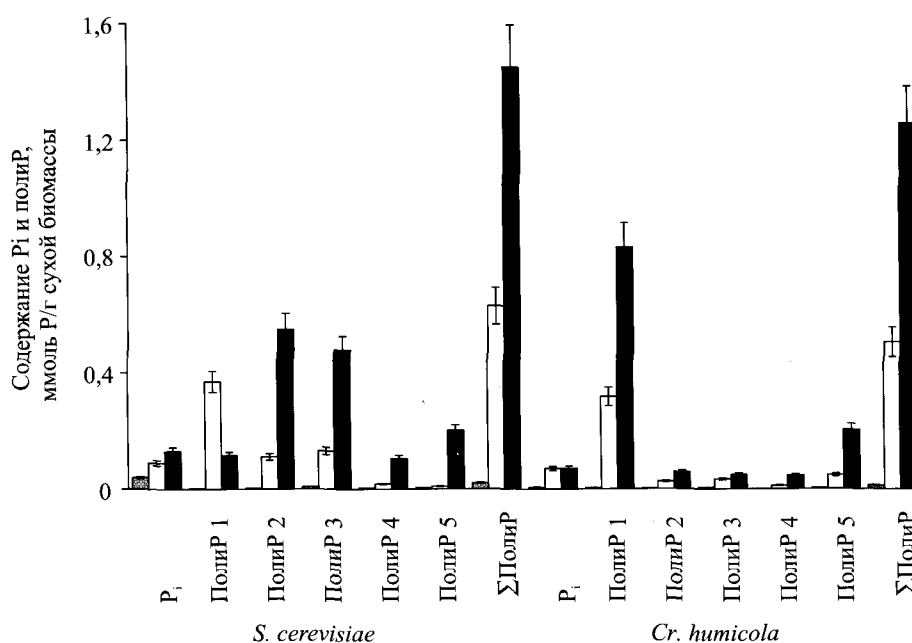
существенного количества  $P_i$  у дрожжей различных систематических групп и анализа взаимосвязи этой способности и эволюционного происхождения этих групп представляет интерес проведение подобных экспериментов на более представительной выборке.

## 2. Состав минеральных фосфорных соединений у *S. cerevisiae* и *Cr. humicola* при подавлении роста в отсутствие источника азота

Для выяснения состава минеральных фосфорных соединений у двух видов дрожжей, поглощающих наибольшее количество фосфата при лимитировании по источнику азота, провели экстракцию фосфорных соединений из биомассы и определение в полученных фракциях  $P_i$  и полиР согласно разработанному ранее методу (Вагабов и др., 2000). Из биомассы экстрагировали следующие фракции полиР: кислоторастворимую полиР1, солерастворимую полиР2, щелочерастворимые полиР3 и полиР4. Из кислоторастворимой фракции полиР1 органические фосфорсодержащие соединения удаляли с помощью активированного угля. Оставшуюся биомассу экстрагировали дистиллированной водой, pH 7,0, в течение 20 ч при 0 °C, отделяли осадок центрифугированием, а надосадочная жидкость представляла собой фракцию полиР5а. Осадок обрабатывали 1 н  $HClO_4$  при 90 °C в течение 20 мин, определяли  $P_i$ , высвобождающийся при гидролизе, и по его количеству судили о содержании полиР во фракции полиР5б. Фракция полиР5 на рис. 2 — сумма полиР5 а и б.

При культивировании на полноценной среде, содержащей 1 мМ  $P_i$  содержание полиР у *S. cerevisiae* составляло 20 ммоль Р/г сух. биомассы, а у *Cr. humicola* — 13 ммоль Р/г сух. биомассы. В среде, содержащей глюкозу и фосфат, содержание полиР у *S. cerevisiae* увеличилось в 32 раза, а у *Cr. humicola* — в 34 раза по сравнению с фосфат-лимитированным культивированием. При переносе клеток дрожжей в среду, содержащую глюкозу, фосфат и магний, содержание полиР у *S. cerevisiae* увеличилось в 73 раза, а у *Cr. humicola* — в 91 раз.

В табл. 3 представлены суммарные данные о составе фосфорных минеральных соединений у двух видов дрожжей. Видно, что в отличие от исследованных нами ранее бактерий основным таким соединением являются полифосфаты. Дробный метод экстракции полиР позволяет получить фракции, характеризующиеся различиями в длине цепи и особенностях метаболизма (Кулаев и др., 2005). У *S. cerevisiae* при накоплении фосфата



**Рис. 2.** Содержание  $P_i$  и полиР в клетках дрожжей *S. cerevisiae* и *Cr. humicola*. Серые столбцы — клетки после культивирования до стационарной стадии роста на полноценной среде с 1 мМ  $P_i$ , белые — после инкубации в течение 5 ч в среде, содержащей 5 мМ  $KH_2PO_4$ , 30 мМ глюкозы, черные — после инкубации в течение 5 ч в среде, содержащей 5 мМ  $KH_2PO_4$ , 30 мМ глюкозы и 5 мМ  $MgSO_4$ .

в присутствии глюкозы свыше 50 % всех полиР представлены фракцией полиР1. При добавлении  $Mg^{2+}$  увеличилось содержание фракций полиР2, полиР3 и полиР5, тогда как содержание полиР1 снизилось (рис. 2). Электрофорез полиР в полиакриламидном геле показал, что средняя длина цепи отдельных фракций у *S. cerevisiae* не изменилась в присутствии ионов магния. Следовательно, произошло увеличение содержания более длинноцепочечных полиР.

ПолиР у *Cr. humicola* ранее не были изучены. Распределение их по фракциям иное, чем у *S. cerevisiae* (рис. 2). У *Cr. humicola* основную часть полифосфатов составляет кислоторастворимая фракция полиР1. Эта фракция преобладает также и в присутствии ионов магния, в отличие от *S. cerevisiae*. Она составляет 63 и 66 % от общего количества полиР при инкубировании в среде с глюкозой и глюкозой и солями магния соответственно. Определение длины цепи с помощью электрофореза показало, что полиР у *Cr. humicola* более длинноцепочечные, чем у *S. cerevisiae*. Даже кислоторастворимые PolyP1 в отсутствие  $Mg^{2+}$  имеют среднюю длину цепи ~45 фосфатных остатков, тогда как полифосфаты этой же фракции у *S. cerevisiae* имеют длину цепи 15 фосфатных остатков. В присутствии  $Mg^{2+}$  длина цепи этой фракции возрастает

**Таблица 3**

Содержание  $P_i$  и полиР в % от фосфата, поглощенного клетками *S. cerevisiae* и *Cr. humicola* за 5 ч инкубации в среде с 30 мМ глюкозы и 5 мМ  $P_i$

Вид дрожжей	<i>S. cerevisiae</i>		<i>Cr. humicola</i>	
	– $Mg^{2+}$	+ $Mg^{2+}$	– $Mg^{2+}$	+ $Mg^{2+}$
$P_i$	10	6.5	6	3
$\Sigma$ полиР	71	73	40	60

до 75 остатков. Фракции полиР3, полиР4 и полиР5 также содержат полимеры с большей длиной цепи, чем у *S. cerevisiae*. Короткоцепочечные полиР у этих дрожжей представлены фракцией полиР2, но ее содержание не превышает 5 %. Отмеченное у *S. cerevisiae* увеличение содержания более длинноцепочечных PolyP в присутствии ионов магния наблюдается также у *Cr. humicola* (табл. 4).

В целом, отсутствие роста, вызванное голоданием по азоту, привело к усилению процесса биоминерализации клеток дрожжей обоих видов, в особенности при наличии в среде ионов магния. Вероятно, это связано с тем, что при доступности фосфата, энергия, получаемая клетками за счет утилизации глюкозы, может быть в большей степени израсходована на накопление этих макроэргических соединений.



Таблица 4

Содержание полиР с различной средней длиной цепи в % от суммарного содержания у *Saccharomyces cerevisiae* и *Cryptococcus humicola* при их накоплении в условиях голодания по азоту

Средняя длина цепи ~n	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>		<i>Cryptococcus humicola</i>	
	Доля от суммарного содержания полиР, %			
	– Mg <sup>2+</sup>	+ Mg <sup>2+</sup>	– Mg <sup>2+</sup>	+ Mg <sup>2+</sup>
15	58	8	5	5
45	–	–	63	–
75	38	71	–	66
200	4	21	32	29

Флуоресцентный краситель ДАПИ (4',6-диамидино-2-фенилиндол) применяется для окрашивания ДНК и полиР в клетках (Serafim et al., 2002). Комплексы ДАПИ-ДНК флуоресцируют в голубой области спектра, ДАПИ-полиР — в желто-оранжевой. В контрольных клетках *S. cerevisiae* и *Cr. humicola*, выращенных до стационарной стадии роста на среде с небольшим содержанием полиР и не накопивших полиР, наблюдается только голубое свечение, характерное для комплексов ДАПИ-ДНК. Характер флуоресценции клеток, накопивших полиР в присутствии только глюкозы, изменился. В клетках *S. cerevisiae* выявилось яркое свечение ядер, а в некоторых из них появились включения, флуоресцирующие ярко-желтым. У *Cr. humicola* подобных включений в данных условиях не наблюдали, однако флуоресценция клеток сместилась в зеленую область спектра. При накоплении полиР в присутствии ионов магния у обоих видов дрожжей выявляются клетки, заполненные небольшими включениями, флуоресцирующими ярко-желтым (на рис. 3 — светлые). Количество этих клеток в популяции составляло в среднем 20 и 7 % у *S. cerevisiae* и *Cr. humicola* соответственно.

Остальные клетки светились слабо, на уровне, характерном для контрольных клеток, не накопивших полиР. Так, флуоресцентная микроскопия позволила обнаружить, что биоминерализация происходит не у всех клеток популяции и не в одинаковой степени. Это напоминает биоминерализацию у галофильных архей, хотя у них накапливается не полиР, а малорастворимый фосфат магния (Smirnov et al., 2005). У галофильных архей с помощью электронной микроскопии были

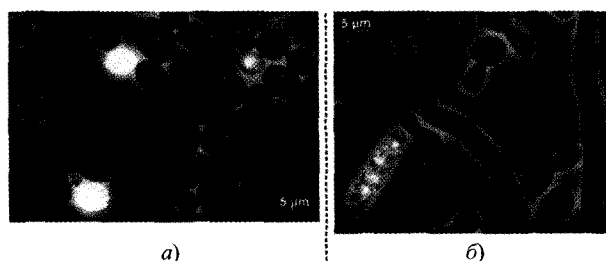


Рис. 3. Клетки *S. cerevisiae* (а) и *Cr. humicola* (б) после 5 ч инкубации в среде, содержащей 5мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, 5мМ MgSO<sub>4</sub>, 30 мМ глюкозы

выявлены клетки с неодинаковой степенью минерализации, от почти нормальных по морфологии, до разрушающихся под воздействием избытка накапливающегося Р<sub>i</sub>. Вероятно, такая стратегия увеличивает возможность приспособления к избытку Р<sub>i</sub> в среде для тех микроорганизмов, у которых отсутствуют системы строго контроля поступления этого компонента в клетку.

Морфология включений, содержащих полиР, и их расположение в клетках позволяют предполагать, что они могут быть фрагментами митохондриальной сети. Известно, что в костной ткани митохондрии способны подвергаться биоминерализации, накапливая много полиР и ионов кальция (Omelson and Grynpass, 2008).

### 3. Минеральные фосфорные соединения у *S. cerevisiae* при адаптации к повышенному содержанию в среде солей марганца

Взаимосвязь между образованием фосфорных минеральных соединений, в первую очередь полиР, и присутствием в среде катионов тяжелых металлов обнаружена у микроорганизмов, находящихся на разных ступенях эволюции. Изучение этого явления особенно актуально в связи с промышленным загрязнением окружающей среды и вопросом о продолжении эволюции живых организмов в соответствии с антропогенным изменением окружающей среды.

Ионы Mn<sup>2+</sup> являются токсичными при относительно высокой концентрации и вызывают нарушение роста дрожжей: уже при концентрации 100 мкМ рост подавляется наполовину, а при 5 мМ — пол-

Таблица 5

Содержание (мкмоль Р/г сухой биомассы) в клетках *Saccharomyces cerevisiae* при адаптации к 4 мМ  $Mn^{2+}$ 

Условия и время культивирования	Pi	полиР1	полиР2	полиР3	полиР4	полиР5	ΣполиР
Контроль, среда без добавления $Mn^{2+}$ (24 ч)	120	300	220	130	70	40	760
4 мМ $Mn^{2+}$ (24 ч)	110	730	126	370	70	196	1492
4 мМ $Mn^{2+}$ (120 ч)	156	700	76	70	31	34	911

ностью (Jensen et al., 2003). В качестве модели для наших исследований были выбраны дрожжи *S. cerevisiae*, выращенные при недостатке фосфора в среде. Клетки с минимальным содержанием полиР (суммарное содержание составило ~57 мкмоль Р/г сухой биомассы) пересевали на среду с 2 % глюкозы, 2 % пептона, 1 % дрожжевого экстракта и 14 мМ фосфата. Это позволило наблюдать влияние токсичной концентрации ионов марганца, подавляющей рост, на образование полиР. При добавлении к этой среде 4 мМ  $MnSO_4$ , рост блокировался полностью в течение 4 суток. Однако затем начиналось деление клеток и после лаг-фазы, продолжавшейся ~90 часов, фаза активного роста продолжалась ~24 часа, так же как и при в контрольных условиях. Выход биомассы в контрольных условиях составил 3,2 г/л сухой биомассы, а в присутствии  $Mn^{2+}$  — 2,3 г/л сухой биомассы. Используя такой длительный период культивирования, мы впервые обнаружили явление адаптации клеток *S. cerevisiae* к токсичной концентрации ионов марганца.

Рассмотрим, как повлияла адаптация к ионам  $Mn^{2+}$  на накопление минеральных фосфорных соединений у *S. cerevisiae*. Несмотря на большую разницу в динамике роста, особых изменений в содержании Pi не обнаружено. Накопление основного минерального фосфорного соединения этих дрожжей, полиР, в присутствии  $Mn^{2+}$  увеличилось, причем уже за первые сутки культивирования, когда рост был полностью подавлен (табл. 5). Когда клетки адаптировались к  $Mn^{2+}$ , к стационарной стадии роста в них содержалось в 1,2 раза больше полиР, чем у контрольных клеток. То есть блокирование роста ионами  $Mn^{2+}$  вызывало увеличение биоминерализации клеток *S. cerevisiae*, сходное со случаем блокирования роста отсутствием источника азота. По-видимому, системы синтеза полиР не ингибируются  $Mn^{2+}$ , а энергия, образующаяся при потреблении глюкозы и не расходуемая на ростовые процессы, запасается в виде макроэнергетической связи полиР.

Соотношение различных фракций полиР в присутствии  $Mn^{2+}$  существенно отличалось от такового для контрольных клеток. Доля фракции кислоторастворимых полиР1 возрастала. В контроле эта доля составляла 40 %, на первые сутки адаптации к марганцу — 50 %, а на пятые сутки — 77 %.

Адаптация к  $Mn^{2+}$  сопровождалась не только изменением соотношения между фракциями, но и их длины цепи. Мы оценили длину цепи фракций с помощью электрофореза в полиакриламидном геле и сравнения с коммерческими препаратами полиР с известной средней длиной цепи, кроме полиР5, которая трудно выделяется из клеток в нативном состоянии, но согласно литературным данным имеет длину цепи свыше 200 фосфатных остатков. В табл. 6 показано, что доля длинноцепочечных полимеров при адаптации значительно возрастает, длина цепи увеличивается даже у полиР1, наиболее короткоцепочечной фракции в контрольных условиях (табл. 6).

Таким образом, при адаптации к токсической концентрации ионов марганца происходит увеличение образования полиР в клетках *S. cerevisiae*. Возрастает также длина цепи этих полимеров. При окрашивании клеток, культивируемых в присутствии  $Mn^{2+}$ , с помощью ДАПИ выявляется картина, отчасти похожая на биоминерализацию в присутствии  $Mg^{2+}$ : часть клеток популяции имеет большое количество мелких ярко-желтых включений (рис. 4). Однако в данном случае наблюдается значительное количество поврежденных клеток.

Адаптированные клетки содержат больше полиР, чем контрольные, и степень полимерности полиР значительно возрастает. Накопление полиР в период отсутствия роста из-за токсического воздействия ионов марганца, может служить шунтом для сбрасывания не используемой на процессы анаболизма энергии гликолиза. Кроме того, сами полиР, способные образовывать комплексы с ио-

Таблица 6

Изменение длины цепи фракций полиР в клетках *Saccharomyces cerevisiae* при адаптации к 4 мМ  $Mn^{2+}$  (представлены данные для клеток на стационарной стадии роста)

Фракции полиР	Средняя длина цепи полиР		% от суммарного содержания полиР	
	контроль, среда без $Mn^{2+}$	+ 4 мМ $Mn^{2+}$	контроль, среда без $Mn^{2+}$	+ 4 мМ $Mn^{2+}$
полиР1	15	65	40	77
полиР2	45	65	29	8
полиР3	65	75	17	8
полиР4	75	200	9	4

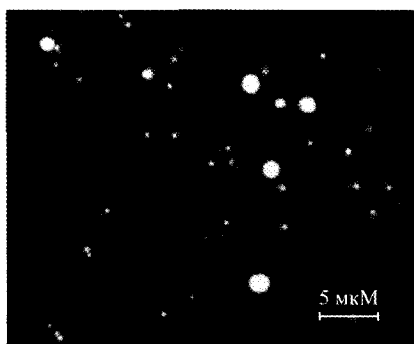


Рис. 4. Клетки *S. cerevisiae*, окрашенные ДАПИ, 24 ч культивирования в присутствии 4 мМ  $Mn^{2+}$ . Светлые включения — структуры, содержащие полиР. Полностью светятся клетки, минерализованные в наибольшей степени

нами марганца, могут служить средством детоксикации этих катионов, поступающих в клетки. В первые сутки количество марганца в биомассе составляет 1390 мкмоль/г сухой биомассы, что близко к количеству полиР в клетках, выраженному в мкмоль Р (1490).

Таким образом, биоминерализация у *S. cerevisiae* в условиях подавленного роста и избытка катионов магния или марганца характеризуется увеличением содержания полиР, в первую очередь длинноцепочечных полимеров, а также появлением у части клеток большого количества полиР-содержащих включений, заполняющих цитоплазму. Этот способ запасаения фосфата и детоксикации катионов металлов, вероятно, возник в эволюции тогда, когда в биосфере появилось достаточное количество источников углерода, поскольку он является энергетически затратным. Дальнейшие исследования биоминерализации у эукариотических микроорганизмов представляют интерес с точки зрения понимания эволюционного перехода между различными способами запасаения и использования минеральных фосфорных соединений в живых системах.

## Литература

- Вагабов В. М., Трилисенко Л. В., Кулаев И. С. (2000) Зависимость длины цепи неорганических полифосфатов от содержания ортофосфата в среде у дрожжей // Биохимия. Т. 65. С. 414–420.
- Галимов Э. М. (2006) Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М: URSS.
- Галимов Э. М. (2008) Концепция устойчивого упорядочения т АТФ-зависимый механизм происхождения жизни // Проблемы зарождения и эволюции биосферы. Под ред. Э. М. Галимова. М: URSS. С. 23–33.
- Кулаев И. С. (1975) Биохимия неорганических полифосфатов. М: Изд. МГУ.
- Кулаев И. С., Вагабов В. М., Кулаковская Т. В. (2005) Высокмолекулярные неорганические полифосфаты: биохимия, клеточная биология, биотехнология. М: Научный мир.
- Маргелис Л. (1983) Роль симбиоза в эволюции клетки. М: Мир.
- Опарин А. И. (1957) Возникновение жизни на Земле. М: Изд-во АН СССР.
- Рязанова Л. П., Смирнов А. В., Кулаковская Т. В., Кулаев И. С. (2007) Снижение концентрации фосфата в среде клетками *Brevibacterium casei* // Микробиология. Т. 76. С. 752–758.
- Стирин А. С. (2001) Биосинтез белка, мир РНК и происхождение жизни // Вестник РАН. Т. 71. С. 146–153.
- Arrhenius G., Sales B., Mojzsis S., Lee T. (1997) Entropy and charge in molecular evolution: the case of phosphate // J. Theor. Biol. V. 187. P. 503–522.25.
- Baltscheffsky H. (1997) Major “Anastrophes” in the origin and early evolution of biological energy conversion. // J. Theor. Biol. V. 187 P. 495–501.
- Beck A., Orgel L. E. (1965) The formation of condensed phosphate in aqueous solution // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V. 54 P. 664–669.
- Cavalier-Smith T. (2006) Cell evolution and Earth history: stasis and revolution // Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci. V. 361. P. 969–1006

- De Graaf R. M., Schwartz A. W. (2000) Reduction and activation of phosphate on the primitive earth // *Orig. Life Evol. Biosph.* V. 30. P. 405–410.
- Docampo R., de Souza W., Miranda K., Rohloff P., Moreno S. N. (2005) Acidocalcisomes — conserved from bacteria to man // *Nat. Rev. Microbiol.* V. 3. P. 251–61.
- Jensen L. T., Ajua-Alemanji M., Culotta V. C. (2003) The *Saccharomyces cerevisiae* high affinity phosphate transporter encoded by PHO84 also functions in manganese homeostasis. *J. Biol. Chem.* V. 27. P. 42036–42040.
- Kornberg A. (1995) Inorganic polyphosphate: toward making a forgotten polymer unforgettable // *J. Bacteriol.* V. 177. P. 491–496.
- Liti G., Louis E. J. (2005) Yeast evolution and comparative genomics // *Ann. Rev. Microbiol.* V. 59. P. 135–53.
- Lohmann R., Orgel L. E. Prebiotic synthesis: phosphorylation in aqueous solution // *Science*. 1968. V. 161. P. 64–66.
- Miller S. L., Parris M. (1964) Synthesis of pyrophosphate under primitive earth conditions // *Nature*. V. 204 P. 1248–1249.
- Omelon S. J., Grynpas M. D. (2008) Relationships between polyphosphate chemistry, biochemistry and apatite biomineralization // *Chem. Rev.* V. 208. P. 4694–4715.
- Omelon S., Georgiou J., Henneman Z. J., Wise L. M., Sukhu B., Hant T., Wynnnyckyj S., Holmyard D., Bielecki R., Grynpas M. D. (2009) Control of Vertebrate Skeletal Mineralization by Polyphosphates // *PLoS ONE* V. 4. P. e5634.
- Oro J., Miller S. L., Lazcano A. (1990) The origin and early evolution of life on Earth // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* V. 18. P. 317–356.
- Osterberg R., Orgel L. E. (1972) Polyphosphate and trimetaphosphate formation under potentially perbiotic conditions // *J. Mol. Evolution*. V. 1. P. 241–252.
- Persson B. L., Lagerstedt J. O., Pratt J. R., Pattison-Granberg J., Lundh K., Shokrollahzadeh S., Lundh F. (2003) Regulation of phosphate acquisition in *Saccharomyces cerevisiae* // *Curr Genet* V. 43. P. 225–244.
- Ruiz F. A., Lea C. R., Oldfield E., Docampo R. (2004) Human platelet dense granules contain polyphosphate and are similar to acidocalcisomes of bacteria and unicellular eukaryotes // *J. Biol. Chem.* V. 279. P. 44250–44257.
- Ryazanova L. P., Suzina N. E., Kulakovskaya T. V., Kulaev I. S. (2009) Phosphate accumulation of *Acetobacter xylinum* // *Arch. Microbiol.* V. 191. P. 467–471.
- Serafim L. S., Lemos O. C., Levantesi C., Tandoi V., Santos H., Reis M. A. (2002) Methods for detection and visualization of intracellular polymers stored by polyphosphate-accumulating microorganisms // *J. Microbiol. Methods*. V. 51. P. 1–18.
- Smirnov A., Suzina N., Chudinova N., Kulakovskaya T., Kulaev I. (2005) Formation of insoluble phosphate during growth of the archae *Halorubrum distributum* and *Halobacterium salinarum* and the bacterium *Brevibacterium antiquum* // *FEMS Microbiol. Ecol.* V. 52. P. 129–137.
- Smith S. A., Morrissey J. H. (2008) Polyphosphate as a general procoagulant agent // *J. Thromb. Haemost.* V. 6. P. 1750–1756.
- Veen H. W. van, Abee T., Kortstee G. J. J., Konings W. N., Zehnder A. J. B. (1993) Characterization of two phosphate transport systems in *Acinetobacter johnsonii* strain 210A // *J. Bacteriol.* V. 175. P. 200–06
- Wolfe-Simon F., Switzer J., Blum T. R., Kulp G. W., Gordon S. E., Hoefl J., Pett-Ridge J. F., Stolz S. M., Webb P. K., Weber P. C. W., Davies A. D., Anbar, Oremland R. S. (2011) A bacterium that can grow by using arsenic instead of phosphorus // *Science*. V. 332. P. 1163–3–1166.

---

## О ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ОБЛИГАТНЫХ РОДОВ СОВРЕМЕННОЙ МОРСКОЙ ФАУНЫ В РАЗНЫХ ШИРОТНЫХ ФАУНИСТИЧЕСКИХ ПОЯСАХ (ПО МАТЕРИАЛАМ ИССЛЕДОВАНИЯ БРАХИОПОД) И О ВОЗМОЖНОСТЯХ ОКЕАНОЛОГИЧЕСКИХ ПАЛЕОРЕКОНСТРУКЦИЙ

---

О. Н. Зезина

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН.  
kap@ocean.ru

На основании данных по видовому составу фауны брахиопод, населяющих современные моря и океаны, а также наиболее полных сведений о палеонтологических находках родов ныне живущих брахиопод выявлена предельная продолжительность существования облигатных родов, то есть родов-эндемиков, в тепловодно-умеренных и холодноводно-умеренных фаунистических поясах. Наибольшее количество субтропических облигатных родов обнаружено в Южном полушарии, а нахождение в их составе рода *Bouchardia*, известного начиная с позднего мела (из маастрихтских отложений), сближает Южный субтропический фаунистический пояс с Экваториально-Тропическим и предполагает, что воды субтропиков могли служить убежищем для представителей древних тепловодных фаун в периоды крупных геологических и гидрологических перестроек на рубеже Мезозоя и Кайнозоя. Более поздние по возрасту облигатные роды Низкобореального и Нотального фаунистических поясов появились преимущественно на границе палеогена и неогена, отражая время становления современного контрастного климата на нашей планете вследствие формирования Антарктического Циркумполярного Течения. Последняя крупная постледниковая климатическая перестройка отразилась на появлении видов и родов современной фауны в голоцене.

Брахиоподы, обитающие в современных морях и океанах, обладают (по сравнению с другими морскими беспозвоночными животными) относительно подробной палеонтологической летописью. Для предлагаемого здесь исследования использованы: 1) международное шеститомное издание в серии «*Treatise on Invertebrate Paleontology*» (*Treatise...*, 1997–2007), включающее сведения обо всех таксонах брахиопод (вплоть до родового ранга), обнаруженных в древних и современных морях; а также 2) составленная мною сводка (*Zezina, 2010*) обо всех современных брахиоподах, обитающих ныне в морях и океанах, основанная на обработке обширных зоологических коллекций нашей страны, США, Дании и Франции с учетом всех опубликованных ранее данных различных авторов по этой теме.

Основное достоинство процитированной сводки (*Zezina, 2010*) состоит в том, что кроме отря-

дов, семейств и родов в ней рассмотрены видовые и подвидовые таксоны. Это позволяет увидеть в деталях, понять и оценить биогеографическую приуроченность фаун, в частности, к современным широтным (климатическим) поясам.

В основу анализа положено построение фаунистических поясов по широтному принципу (выделенных по распространению таксонов видового ранга) и выявление наиболее продолжительного существования облигатных (эндемичных для данного пояса) таксонов, что позволяет судить о времени происхождения фауны этих поясов и об их фаунистическом взаимодействии.

Названия фаунистических поясов заимствованы у Экмана (1953) и сопоставлены с широтной последовательностью современной фауны океана. В качестве наиболее холодноводных фаунистических поясов по современным брахиоподам выделяются Бореально-Арктический пояс в Северном полушарии и Антарктический в Южном. Самые тепловодные виды образуют Экваториально-Тропический пояс. Между ними выделяются умеренно-

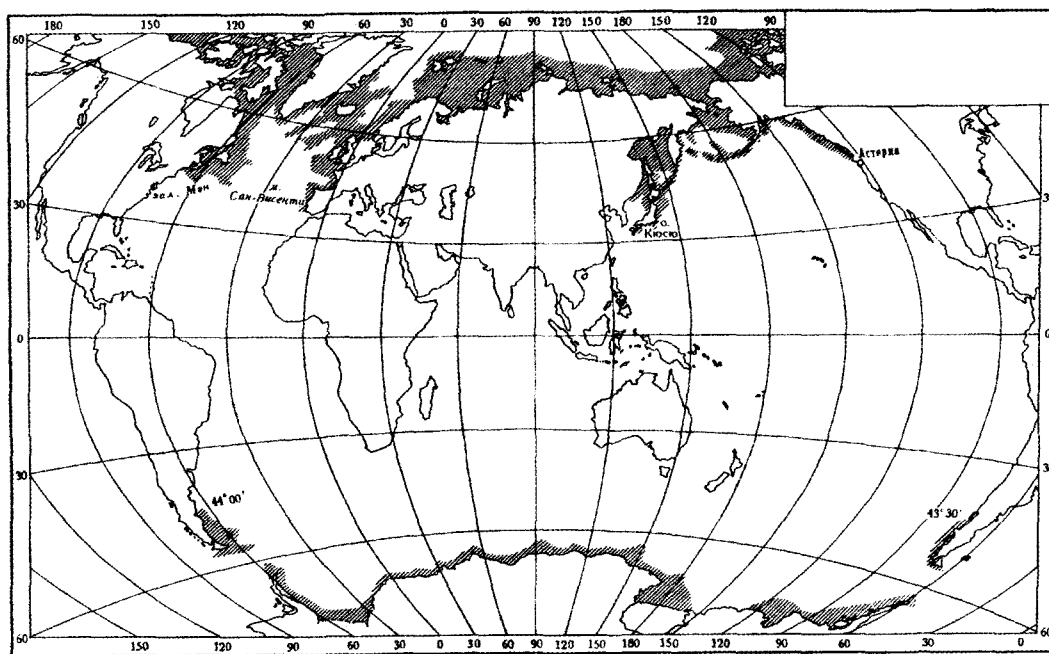


Рис. 1. Распространение наиболее холодноводных брахиоподовых фаун в Северном и Южном полушариях

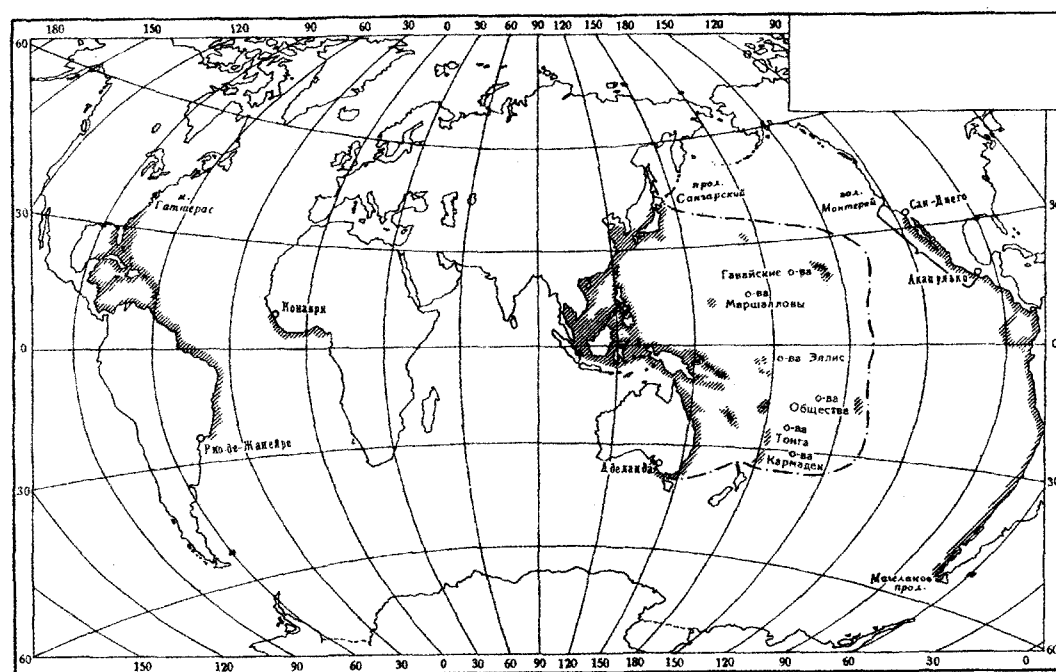


Рис. 2. Распространение наиболее тепловодных брахиоподовых фаун

холодноводные пояса (Низкобореальный в Северном полушарии и Нотальный в Южном), а также умеренно тепловодные (Субтропические Северный и Южный) (рис. 1, 2, 3).

Широтные пояса мы рассматриваем не в градусах географической широты, а в пределах границ видовых ареалов. Типы ареалов, складывающиеся в широтной последовательности рассмат-

риваются как пояса фаунистические, слагаемые из географических элементов фауны. Распределение ныне живущих видов по широтным фаунистическим поясам подробно показано в ранее опубликованных работах автора (Zezina, 1997; Зезина, 2005; Zezina, 2008).

Пояса фаунистической зональности пространственно налагаются на соседние с севера и юга.

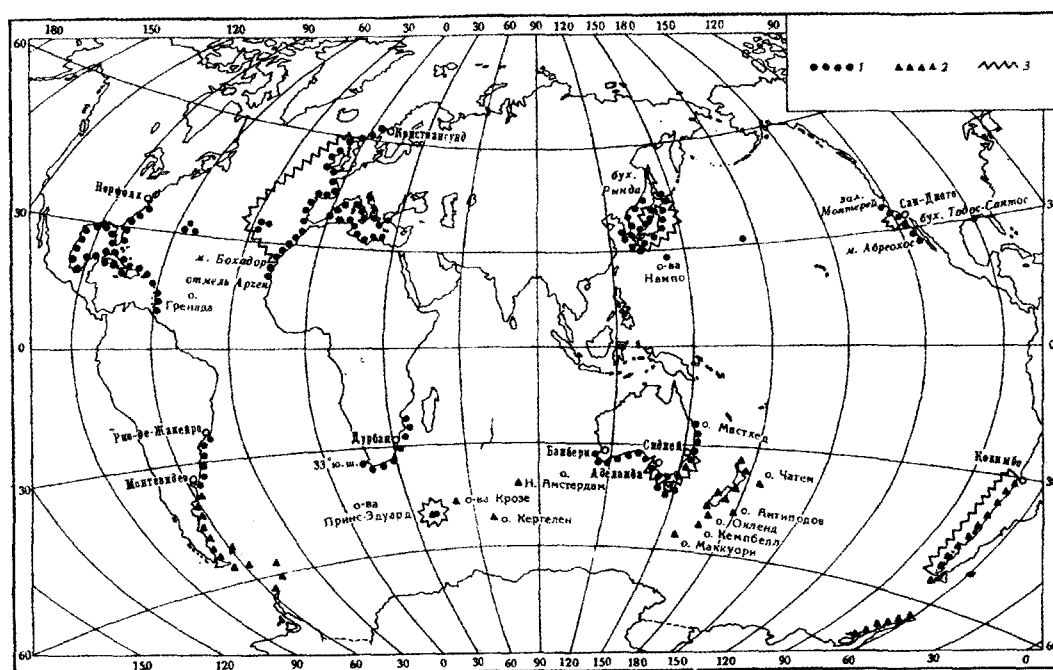


Рис. 3. Взаиморасположение умеренно-тепловодных (1) и умеренно-холодноводных (2) фаун с районами смешения (3) самых тепловодных и самых холодноводных фаун

На севере географическое смешение фаун происходит в наибольшей степени, поэтому у берегов Японии и Западной Европы встречаются виды и Субтропического, и Низкобореального, и Бореально-Арктического поясов. А на юге фаунистические пояса более раздвинуты, и у субарктических островов, у Южной Африки, Австралии и Новой Зеландии фауны более самостоятельны и однородны, хотя и обнаруживается некоторое смешение видов, принадлежащих к соседним фаунистическим поясам. Зоны смешения фаун или так называемые «переходные зоны» между экваториально-тропическими фаунами и наиболее холодноводными фаунами обоих полушарий представляют особый интерес, так как содержат наибольшее количество облигатных родов, то есть родов-эндемиков в каждом из фаунистических поясов и слагающих их географических элементов морской фауны.

Здесь предметом специального внимания стали Японский, Калифорнийский, Западноатлантический, Восточноатлантический (включая Лузитано-мавритано-средиземноморский), Южнобразильско-уругвайский, Южноафриканский, Южноавстралийский географические элементы фауны, образующие северный и южный субтропические фаунистические пояса, а также Южноамериканский, Новозеландский, Кергеленский, Новоамстердам-

ский элементы фауны, образующие нотальный фаунистический пояс в Южном полушарии. В Северном полушарии аналогом нотального пояса служит низкобореальный фаунистический пояс, однако вследствие сдвига глобальных круговоротов поверхностных вод к северу от экватора (ввиду неравномерности распределения суши и моря между двумя полушариями) низкобореальные элементы фауны смешиваются с северными субтропическими, и при относительно малом количестве таксонов современных брахиопод (по сравнению с другими систематическими группами бентоса) северный субтропический фаунистический пояс трудно отделим от низкобореального (рис. 4).

По терминологии С. Экмана (*Ekman, 1953*), это фаунистические пояса умеренно теплых и умеренно холодных вод Мирового океана в обоих полушариях. По аналогии с биогеографией фито- и зоопланктона (*Беклемишев, 1969*) эти фауны соответствуют «нейтральным областям» на периферии глобальных гидрологических круговоротов. Поэтому в бентосе они могут играть буферную роль, занимая окраинное положение по отношению к высокоширотным и низкоширотным фаунам. Зоны смешения этих фаун дополняются некоторым количеством эндемичных видов и родов. При этом фауны умеренных вод наиболее богаты эндемиками (табл. 1).

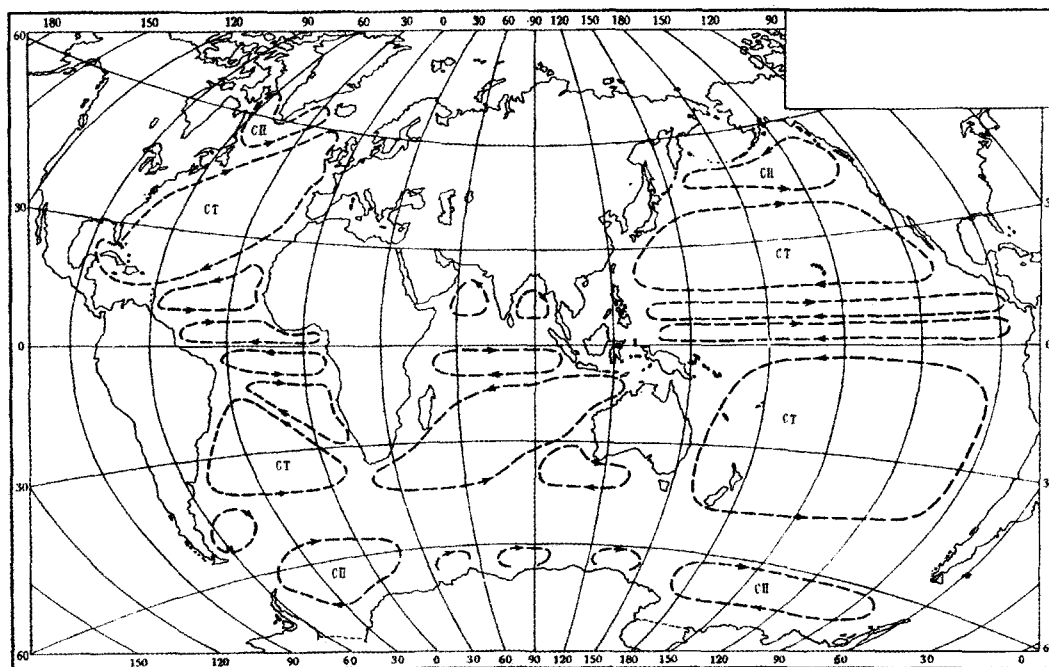


Рис. 4. Схема расположения основных глобальных океанских круговоротов в пределах поверхностных и промежуточных вод. В Тихом океане — по В. А. Буркову (1968), в Атлантическом — по Р. П. Булатову (1971), в Индийском — по В. Г. Нейману (1970) и А. Д. Щербинину (1971). СП — субполярные круговороты, СТ — субтропические круговороты

Таблица 1

Эндемизм родов современных брахиопод в поясах широтной фаунистической зональности

Фаунистический пояс	Доля эндемиков от числа родов в данном поясе, %
Бореально-Арктический	15
Умеренных вод Северного полушария (Низкобореальный и Северный субтропический)	31
Экваториально-Тропический	28
Умеренно теплых вод Южного полушария (Южный субтропический)	30
Умеренно холодных вод Южного полушария (Нотальный)	31
Антарктический	12

Здесь нами предпринята попытка выявить предельную продолжительность существования родов-эндемиков в «переходных» (умеренно тепловодных и умеренно холодноводных) фаунистических поясах, чтобы определить их роль в истории формирования современной фауны в зависимости от изменения климатических условий на нашей планете.

Появление большинства родов современной фауны, эндемичных для переходных районов, зафиксировано в кайнозойских отложениях. На границе палеогена и неогена появляется наибольшее

количество субтропических эндемиков из имеющих палеонтологическую летопись как в Южном полушарии (*Aulites*, *Cancellothyris*, *Murravia*, *Agulhasia*, *Calloria*, *Anakinetica*, *Magadina*), так и в Северном (*Hispanirhynchia*, *Lacazella*, *Coptothyris*, *Dallinella*, *Niponithyris*).

Преобладание по количеству облигатных родов в Южном субтропическом поясе, а также позднемиоценовые (маастрихтские) находки южно-субтропического рода *Buchardia* создают представление о наибольшей древности именно южного субтропического фаунистического пояса в составе всех «переходных» районов Мирового океана. В этом отношении Южный субтропический фаунистический пояс по брахиоподам сопоставим с наиболее древним по происхождению Экваториально-Тропическим фаунистическим поясом, в котором, кроме облигатных родов эоценового происхождения, встречаем *Lingula*, *Megathyris*, *Argyrotheca*, известных из меловых отложений, а также *Chlidonophora* из позднеюрских и *Discinisca* из раннеюрских.

В Северном субтропическом и Низкобореальном фаунистических поясах эндемики переходных районов ведут свою историю с эоцена (18 %), миоцена (27 %), а в большинстве своем (55 %) имеют четвертичное постледниковое происхождение.



В Нотальном фаунистическом поясе картина упрощенная: с эоцена известно 15 % родов-эндемиков, остальные 85 % — голоценовые. Последняя величина может быть завышена из-за относительно недавнего описания новых родов из морей вокруг Новой Зеландии и у южных островов Тихого и Индийского океанов.

При ориентировочном подсчете средней продолжительности существования родов по методу Я. А. Бирштейна (1949, 1985) в составе семейств, представленных только в тропическом и двух субтропических поясах, в сравнении с этой величиной для семейств, представленных в более высокоширотных фаунистических поясах, получилось (Зезина, 1983, 2006), что для низкоширотных поясов эта величина определяет большую продолжительность существования фауны, чем для высокоширотных. Эти различия позволяют связывать заселение холодных вод с формированием кайнозойской термогалинной циркуляции, определяющей высокую контрастность современного климата на нашей планете.

Результаты сравнительной оценки древности родов-эндемиков в «переходных» районах показывают, что субтропический пояс Южного полушария сравним с тропическим и может рассматриваться в качестве убежища для тепловодной фауны в периоды существенных перестроек климата. Нотальный пояс мог служить попеременно и убежищем и источником расселения для холодноводной фауны Южного полушария. В Северном полушарии аналогичную роль мог исполнять Низкобореальный пояс.

Это предполагает значительную ценность фауны «переходных» районов в историческом плане для сохранения жизни в морях и океанах при крупных гидрологических перестройках, таких, например, как окончательное становление Антарктического циркумполярного течения на границе палеогена и неогена. Для самых высокоширотных районов важная перестройка случилась по окончании последнего оледенения. И это может объяснять преобладание голоценовых родов и видов (Zezina, 2010) в современной высокоширотной морской фауне.

## Литература

- Беклемишев К. В. (1969) Экология и биогеография пелагиали. Москва: Наука. 291 с.
- Бирштейн Я. А. (1985) Генезис пресноводной, пещерной и глубоководной фаун. Москва: Наука. 248 с.
- Бирштейн Я. А. (1949) Некоторые проблемы происхождения и эволюции пресноводной фауны. Успехи современной биологии. Том 27. № 1. С. 118–140.
- Булатов Р. П. (1971) Циркуляция вод Атлантического океана в различных пространственно-временных масштабах. Океанографические исследования. Вып. 22. С. 7–93.
- Бурков В. А. (1968) Циркуляция вод. В кн. Тихий океан. Гидрология. Москва: Наука. С. 206–281.
- Зезина О. Н. (2005) Об аномалии в широтной зональности донной фауны Западной Антарктики. Арктика и Антарктика. Вып. 4. С. 74–79.
- Зезина О. Н. (2006) О возрасте таксонов современной морской фауны в экстремальных условиях и в условиях изоляции. Журнал «Океанология». Том 46. № 3. С. 426–431. Англ перевод: On the age of recent marine fauna in extreme and isolated biotopes. P. 396–400.
- Зезина О. Н. (1983) О событиях геологической истории, наиболее существенных для формирования современной морской фауны (на примере брахиопод). Журнал «Океанология». Том 23. Выпуск 1. С. 106–111.
- Нейман В. Г. (1970) Новые карты течений Индийского океана. Докл. АН СССР. Т. 195. № 4. С. 948–951.
- Щербинин А. Д. (1971) О взаимосвязи циркуляции и структуры вод Индийского океана. Докл. АН СССР. Т. 199. № 6. С. 1413–1416.
- Ekman S. (1953) Zoogeography of the Sea. London: Sedgwick and Jackson. P. 1–417.
- Treatise on Invertebrate Paleontology, Part H Brachiopoda, Revised, Ed by A. Williams et al. (Geol. Soc. Am. Univ. Kansas Colorado, Boulder, 1997–2007). V. 1. P. 1–547 (1997). V. 2, 3. P. 1–919 (2000). V. 4. P. 920–1688 (2002). V. 5. P. 1689–2320. V. 6. P. 2321–3226 (2007).
- Zezina O. N. (1997) Biogeography of the bathyal zone. Advances in Marine Biology. V. 32. P. 389–426.
- Zezina O. N. (2008) Biogeography of recent brachiopods. Paleontological Journal. Pleiades Publishing Ltd. V. 42. P. 830–858.
- Zezina O. N. (2010) Check-List of Holocene Brachiopods Annotated with Geographical Ranges of Species. Paleontological Journal. Pleiades Publishing. V. 44. № 9. P. 1176–1199.

---

## МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ БИОГЕННЫХ ФОСФАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАЙКОПСКОГО МОРЯ И ЗОН АПВЕЛЛИНГА В СОВРЕМЕННОМ ОКЕАНЕ

---

*Г. Н. Батури*

*Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН.  
gbatur@ocean.ru*

Элементный состав и металлоносность биопродуктивов, в первую очередь углеродистых и фосфатных отложений, является актуальной проблемой геохимии, которой посвящено множество публикаций, но вопрос о сопоставлении ряда древних месторождений и их современных аналогов детально не рассматривался.

Настоящая работа имеет целью выполнить такое сопоставление на примере биогенных редкометалльных отложений восточной окраины олигоцен-миоценового Паратетиса (Майкопское море) и современных углеродистых осадков зоны прибрежного океанского апвеллинга (шельф Намибии). Главным компонентом тех и других отложений является костный детрит, исследованию которого уделено основное внимание.

### **Введение**

Образцы майкопских рудных отложений и содержащихся в них костей получены от сотрудников Всероссийского института минерального сырья (ВИМС) А. С. Столярова, А. В. Коченова и М. М. Мстиславского. Океанские осадки и образцы костей собраны автором в зоне современного океанского апвеллинга на шельфе Намибии в 3 рейсе научно-исследовательского судна ИОРАН «Академик Курчатов» (1968), в 26 рейсе судна АН УССР «Михаил Ломоносов» (1972) и в специальном рейсе НИС «Бенгела» Кейптаунского университета (1993).

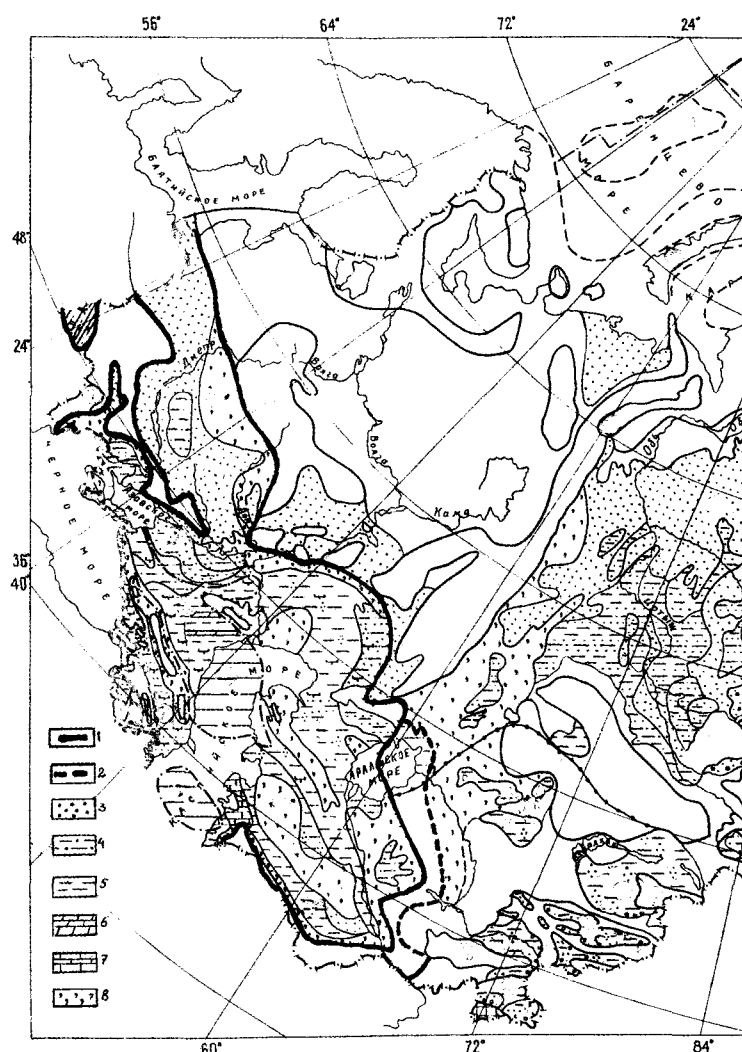
Майкопский материал представляет собой слабо сцементированные глинистым материалом слои рудного костного детрита, в том числе целых костей рыб и морских млекопитающих, в сочетании с тонкодисперсным пиритом и включениями пиритовых и реже фосфоритовых конкреций и фосфатизированных копролитов. Образцы с шельфа Намибии представлены современными углеродистыми (содержание  $C_{орг}$  до 10 % и более) рыхлыми диатомовыми илами с обильными включениями костей и чешуи рыб, костей и копролитов морских млекопитающих, а также рыхлых и в той или иной степени уплотненных современных фосфоритовых стяжений размером от 1–3 до 30–60 мм в поперечнике.

Элементный состав материала определяли методом ИСП-МС в ВИМС Аналитическом сертификационном испытательном центре Всероссийского института минерального сырья под руководством С. В. Кордюкова и в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов под руководством В. К. Карандашева. Содержание  $SiO_2$  и  $P_2O_5$  определено А. Б. Исаевой и Е. О. Золотых (ИОРАН) оригинальным микрохимическим методом,  $C_{орг}$  и  $CO_2$  — Н. П. Толмачевой (ИОРАН) классическим химическим методом в модификации С. В. Люцарева.

### **1. Рудные отложения Майкопского бассейна**

Значительная часть северного Паратетиса представляла собой в олигоцене и раннем миоцене обширный бассейн (рис. 1), соединявшийся с Палео-Балтикой и названный Майкопским морем по аналогии с нефтеносной Майкопской свитой Предкавказья.

В отложениях этого бассейна широко распространены кости рыб и морских млекопитающих с повышенным содержанием урана и редкоземельных элементов (РЗЭ). В ряде районов (прикаспийская западная часть Казахстана и Калмыкия) этот



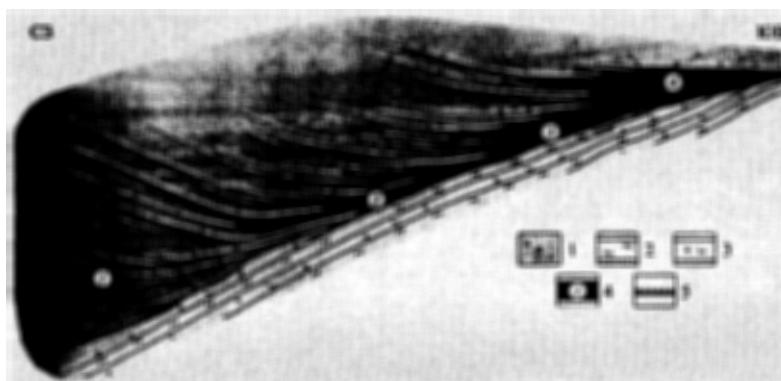
**Рис. 1.** Палеогеографическая схема Майкопского моря на территории бывшего СССР в раннем олигоцене (Цеховский и др., 1998). 1 — береговая линия майкопского моря; 2 — эпизодически затопляемая низменность; 3–8 — типы осадков: 3 — пески; 4 — алевриты; 5 — глины; 6 — доломиты; 7 — известняки; 8 — зона эрозии подстилающих пород

материал образует рудные залежи в форме серии линз и пластов мощностью до десятков см, распадающихся от прибрежной к глубоководной зоне наподобие «конского хвоста» (рис. 2), что свидетельствует о неоднократных перемывах и переотложении костного материала. Наиболее крупная залежь — месторождение Меловое в южной части Мангышлака, давшее для развития атомной промышленности 44 000 т урана (Машковцев и др., 2005), — к настоящему времени выработана, но на других, меньших по размеру залежах, близких по своему составу к Меловому, ресурсы урана не исчерпаны, и работы по их исследованию и освоению продолжают входить до настоящего времени.

Систематическое исследование рудного региона, его стратиграфии, литологии, минералогии и геохимии рудных и сопутствующих отложе-

ний проводилось начиная с середины прошлого века преимущественно коллективом сотрудников ВИМСа, что описано в ряде обстоятельных публикаций (Коченов, Зиновьев, 1960; Полушкина, 1960; Шарков, 1963; Мстиславский, Столяров, 1968; Коченов и др., 1970, 1973; Столяров, Шарков, 1976; Столяров и др., 1991; Машковцев и др., 1995; Столяров, Ивлева, 1995; Столяров, Коченов, 1995; Коченов, Столяров, 1996; Шарков, 2000; Столяров, Ивлева, 2004; Шарков, 2005, 2008; Машковцев и др., 2005; Батулин, 2008, 2009; Шарков, Печенкин, 2009; Шарков и др., 2010; Батулин, 2011; Батулин, Дубинчук, 2011).

Основная часть исследованной породы сложена относительно крупными обломками костей и песчаным материалом, а остальная часть представлена алевритовой и пелитовой фракциями. В по-



**Рис. 2.** Продольный разрез рудной залежи месторождения Меловое (Шарков, 2008). 1 — темно-серые глины, обогащенные остатками рыб и тонкодисперсным илом; 2 — светлые глины с ходами илоедов; 3 — серые глины с редкими остатками рыб; 4 — рудные пласты и их номера; 5 — сульфидный прослой

ристых костях присутствует небольшое количество пелитового, преимущественно глинистого, материала.

В рудном материале доминирует биогенный фосфат кальция в форме гидроксилapatита и фторкарбонатапатита. Существенными компонентами являются сульфиды железа: пирит, моносulfиды железа и промежуточные формы (мельниковит, пирит-мельниковит и др.). Нерудный материал представлен главным образом глинистыми минералами, в меньшей степени кварцем, биогенными карбонатами, реже биогенным опалом (видимо, остатками диатомовых водорослей).

Особый интерес вызывают формы нахождения урана, по поводу которых выдвигались противоречивые предположения, включая сорбцию урана органическим веществом, формирование меланоидиновых комплексов, вхождение урана в кристаллическую решетку биогенного апатита, формирование собственных минералов урана (Полушкина, 1960). Согласно новым результатам (Батури́н, Дубинчук, 2011), полученным современными методами аналитической электронной микроскопии, основными формами урана (концентрирующегося главным образом в костном детрите) являются: оксид урана (уранинит)  $\text{UO}_2$ , коффинит  $\text{USO}_4$ , нингиоит  $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , отенит (называемый иногда урановой слюдой)  $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  и черчит  $\text{YPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (рис. 3).

Результаты анализов основного и микроэлементного состава руды и ее гранулометрических фракций представлены в табл. 1–3.

По мере уменьшения размеров частиц в их составе увеличивается содержание литогенных компонентов: кремнезема, глинозема, титана, а также

натрия, калия, магния и органического углерода, — что сопровождается неравномерным уменьшением содержания кальция и фосфора. Тонкие фракции обеднены также марганцем и  $\text{CO}_2$ . Содержание общего железа (условно приводимого в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , но представленного сульфидом) и общей серы меняется неравномерно, в пределах соответственно 4,4–22,0 % и 2,3–11,6 % (табл. 1).

Отношение  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  меняется в пределах 1,18–1,65 в песчано-алевритовых фракциях, но в пелитовых снижается до 0,47–0,50, что, вероятно, обусловлено сорбцией фосфата глинистым материалом и заменой кальция железом и другими катионами в структуре апатитовидного минерала (Блисковский, 1983).

Отношение  $\text{Fe}/\text{S}$  возрастает от 0,91–0,93 в песчаных фракциях, до 1,3 в алевритовой и 2,2–2,6 в пелитовой, что связано с преобладанием пирита в песчаных фракциях и моносulfидов (мельниковита) в пелитовой.

Распределение большинства микроэлементов во фракциях неравномерно (табл. 2).

Наиболее широки диапазоны концентраций, т. е. соотношения минимальной и максимальной величины, для олова (60 раз), урана, молибдена, цинка, кобальта (30–35 раз), меди, иттрия, гафния (20–25 раз), серебра, ртути, теллура (около 10 раз). Наиболее стабильно распределение мышьяка, бария, бериллия, кадмия, галлия, свинца, скандия, селена, тантала, ванадия и циркония.

Крупные фракции обогащены относительно мелких бериллием, скандием, селеном, стронцием, иттрием, а мелкие — значительно большим количеством элементов: серебром, барием, кобальтом, цезием, медью, галлием, ртутью, гафнием, литием,

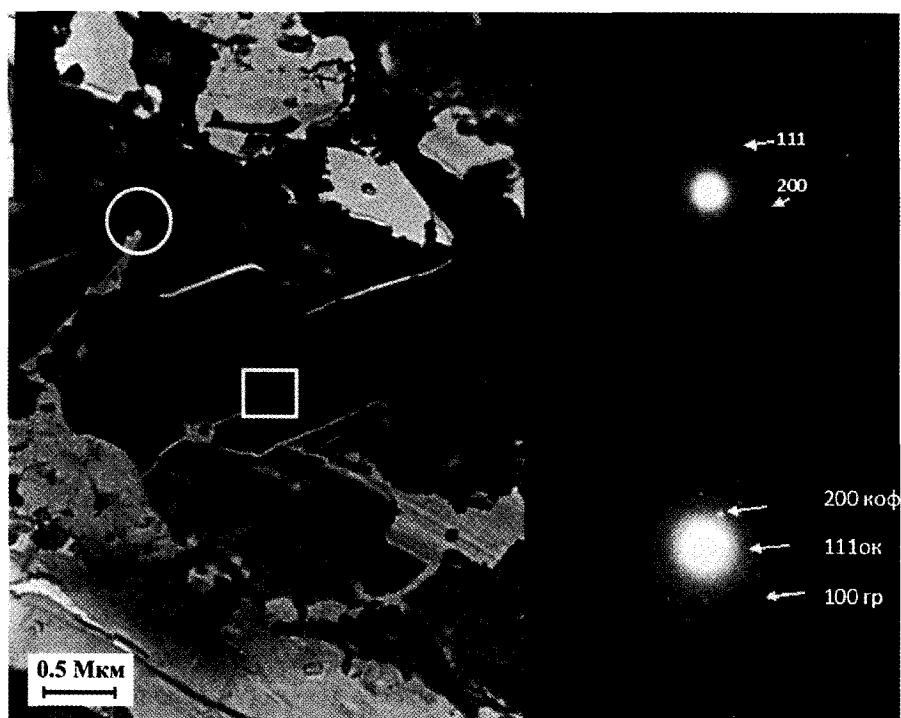


Рис. 3. Минералы урана в руде месторождения Меловое (Батурин, Дубинчук, 2011). Обломок кости, на котором образовалась пленка уранинита (квадрат); полость у верхнего края обломка (круг) заполнена многофазным материалом, включая коффинит (коф), уранинит (ур) и графит (гр); а и б — соответствующие микродифракционные картины. Просвечивающий электронный микроскоп

Таблица 1

Основной химический состав гранулометрических фракций рудного штуфа месторождения «Меловое» (%)

Элемент	Штуф	Фракции, мм							
		3–2	2–1	1–0,5	0,25–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	<0,01	<0,001
SiO <sub>2</sub>	9,40	—	5,49	8,37	7,54	11,95	18,98	34,14	23,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	1,9	2,3	2,5	2,6	2,3	5,4	12,3	9,8
TiO <sub>2</sub>	0,013	0,08	0,11	0,11	0,11	0,15	0,25	0,49	0,35
Na <sub>2</sub> O	1,1	0,70	0,38	0,86	1,30	0,89	1,0	3,1	6,0
K <sub>2</sub> O	0,77	0,45	0,44	0,55	0,61	0,90	1,1	3,3	2,4
CaO	34,3	30,6	33,2	30,7	30,0	37,4	16,0	5,7	9,0
MgO	0,63	0,36	0,53	0,46	0,48	1,30	0,79	2,1	2,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,7	15,2	14,4	11,0	8,0	4,4	22,0	12,7	9,9
MnO	0,16	0,21	0,33	0,17	0,13	0,012	0,16	0,097	0,084
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,2	19,1	21,5	20,8	25,3	22,7	13,2	11,5	19,3
S <sub>общ</sub>	—	11,6	10,9	8,3	—	2,3	—	4,0	2,6
CO <sub>2</sub>	7,94	12,26	5,85	4,94	5,96	6,88	7,32	1,02	1,57
C <sub>орг</sub>	2,78	1,05	1,50	1,85	2,48	2,87	3,20	2,10	2,22
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,70	1,60	1,54	1,47	1,18	1,65	1,21	0,50	0,47
Fe/S	—	0,91	0,92	0,93	—	1,3	—	2,2	2,6

ниобием, никелем, рубидием, рением, оловом, танталом, ванадием и вольфрамом, которые тяготеют преимущественно к терригенной составляющей породы. Особое место в этом ряду зани-

мают фракции 0,1–0,05 и 0,05–0,01 мм. В первой из них установлены минимальные содержания бария, висмута, кадмия, меди, ртути, молибдена, никеля, свинца, рения, сурьмы, олова, тантала,

Таблица 2

Микроэлементный состав гранулометрических фракций руды и пирита, г/т

Элемент	Штуф	Размер фракций, мм								Пирит
		3–2	2–1	1–0,5	0,25–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	<0,01	<0,001	
Ag	0,75	0,73	0,25	0,73	0,59	0,86	1,9	1,6	2,3	0,14
As	72	220	100	112	60	87	150	98	61	100
Ba	215	183	212	290	180	155	200	300	210	32
Be	4,2	4,5	2,4	4,7	4,8	2,9	1,8	2,1	1,7	<0,07
Bi	0,74	0,53	0,42	0,56	0,69	0,21	1,3	0,92	0,66	0,075
Cd	5,7	6,1	7,1	7,6	5,7	19,1	5,3	6,7	7,0	1,6
Co	160	129	103	132	120	8	210	234	253	19
Cr	40	35	42	44	45	204	64	153	150	14
Cs	1,8	1,5	1,2	1,8	1,1	2,3	1,8	8,6	7,4	0,8
Cu	297	278	130	259	280	25	600	530	640	22
Ga	5,3	7,6	8,0	9,7	4,9	7,2	6,7	17,4	15,0	1,7
Hg	<0,1	0,30	0,50	0,51	—	0,19	—	2,0	2,9	<0,2
Hf	2,6	1,0	1,0	1,3	<0,08	0,56	0,45	2,6	2,4	0,27
Li	14,5	7,4	11,1	8,7	11	12	19	50	44	3,4
Mo	214	361	109	150	130	7	290	143	81	140
Nb	1,8	1,4	1,5	1,8	1,7	1,9	3,7	7,4	5,0	1,0
Ni	469	272	222	261	280	83	400	563	623	130
Pb	64	46	33	55	53	21	84	72	65	13
Rb	24	15	16	20	15	34	28	101	89	12
Re	1,5	0,51	0,32	0,47	0,59	0,26	0,68	1,0	1,4	0,06
Sb	30,2	33,0	11,8	28,2	24,0	7,8	43,0	29,7	21,5	21,0
Sc	29,2	20,6	14,4	21,3	20,0	15,6	15,0	12,8	11,1	1,9
Se	30,1	29,2	19,5	29,1	<10	12,6	<25	13,6	8,3	<2
Sn	1,5	1,2	1,1	1,4	2,0	1,0	10	28	62	0,44
Sr	2389	6486	1116	3559	3700	1866	1900	1293	1624	44
Ta	0,33	0,21	0,19	0,26	0,39	0,14	0,39	0,67	0,49	<0,1
Te	1,1	1,9	1,1	1,4	1,2	<0,4	2,8	1,6	1,3	<0,6
Th	11,3	8,4	5,0	11,4	7,6	26,2	21,0	6,6	4,7	1,7
Tl	13,0	12,5	5,7	10,5	11,0	29,5	14,0	10,6	7,6	4,9
U	1484	1053	411	1066	3400	95	2000	273	229	22
Y	670	798	706	927	830	318	630	48	40	23
V	76	64	74	74	70	87	130	229	209	<0,2
W	1,1	0,58	0,80	1,2	0,82	1,4	0,92	1,4	1,5	0,22
Zn	786	707	571	827	700	65	950	977	1383	33
Zr	96,6	54,6	48,8	68,6	38,0	29,7	110	85,0	76,3	14

теллура, урана, иттрия, вольфрама, циркония и цинка, что сочетается с минимальным содержанием трех макроэлементов — марганца, железа и серы. Судя по соотношению Fe/S (см. табл. 1), эти элементы входят частично в состав пирита и частично в состав моносulfида, которые могут играть существенную роль в накоплении ряда микроэлементов. Об этом свидетельствует также со-

став трех последних гранулометрических фракций, максимально обогащенных именно моносulfидом, а также серебром, мышьяком, барием, висмутом, кобальтом, медью, ртутью, молибденом, никелем, свинцом, рением, сурьмой, оловом, ванадием, вольфрамом и цинком.

В то же время встречающиеся в рудных пластах конкреции полнокристаллического пирита

Таблица 3

Редкоземельные элементы в гранулометрических фракциях руды и в пирите

Элемент	Руда	Гранулометрические фракции, мм								Пирит
		3–2	2–1	1–0,5	0,25–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	<0,01	<0,001	
La	598	509	490	602	550	212	340	41,9	29,6	13
Ce	949	788	789	979	920	516	610	78,3	56,5	26
Pr	140	95,4	89,7	114	120	53,9	82	9,1	6,6	3,2
Nd	611	400	376	513	580	205	360	36	28,6	13
Sm	130	80,2	74	87,6	120	43,6	80	7,2	6,2	3,4
Eu	30	19,9	18,7	24,4	33	9,6	20	1,7	1,5	0,81
Gd	189	112	97,4	140	160	50,7	100	8,3	7,1	3,7
Tb	25	16,5	14,5	20	26	7,5	16	1,2	1,0	0,49
Dy	154	96,6	85,7	126	140	43,2	100	7,1	6,1	2,7
Ho	39,9	20,8	18,6	24,5	32	9,0	20	1,5	1,3	0,55
Er	88	59,0	51,7	69	90	25,6	49	4,3	3,8	1,3
Tm	11,7	7,7	7,0	9,4	10	3,5	7	0,58	0,54	0,19
Yb	82,6	50,9	42,3	62,4	70	22,7	46	4,1	3,5	1,0
Lu	11	7,5	6,0	9,4	10	3,4	6,8	0,62	0,55	0,13
Σ TR	3059	2264,5	2160,6	2780,7	2761	1205,7	1836,8	201,9	152,9	69,5
Ce*	0,72	0,77	0,81	0,81	0,78	1,06	0,81	0,87	0,88	0,89
Eu*	0,82	0,90	0,95	0,90	0,93	0,83	0,90	0,85	0,97	0,99

\* Значения церисовой и европиевой аномалий.

обеднены большинством микроэлементов и содержат (г/т): Sr — 44, Zn — 38, Y — 23, U — 22, Cu — 22, Co — 19, Pb — 13, Rb — 12, Tl — 4,9, Li — 3,4, Se — <2, Th — 1,7, Cd — 1,6, Sn — 0,44, Ag — 0,14, V и Hg — <0,2, Bi — 0,075, Re — 0,06. Повышенные концентрации установлены только для никеля (130 г/т) и молибдена (140 г/т). В исследованных ранее трех образцах фосфоритовых конкреций из тех же отложений (*Батулин, 2011*) содержание урана, иттрия, ванадия и цинка выше, чем в пирите, но ниже, чем в рассматриваемых фракциях. Содержание ряда других микроэлементов в фосфоритовых конкрециях сопоставимо с таковым в пирите или несколько выше.

При сопоставлении содержаний рудогенных и некоторых сопутствующих микроэлементов выявляются следующие соотношения. Сурьма коррелирует с ураном, рений — со свинцом, медь — с кобальтом, серебром и в меньшей степени с никелем, висмут — с мышьяком.

В распределении редкоземельных элементов (РЗЭ) (табл. 3) наблюдаются те же особенности, которые свойственны другим микроэлементам. В частности, минимальное содержание свойственно пелитовому материалу, обедненному фосфором.

Обращает на себя внимание то, что суммарное содержание РЗЭ в рудном штуфе несколько выше, чем во фракциях. Видимо, это свидетельствует о том, что в ходе выполнения водно-механического анализа часть РЗЭ, слабо связанная с субстратом, десорбировалась, перешла в раствор и была утрачена.

Расчет величин цериевой и европиевой аномалий по принятой методике нормализации содержания Ce и Eu по сланцам и соотношению с соседними элементами (*Gromet et al., 1984; Дубинин, 2006*) показывает, что обе они незначительно ниже единицы, т. е. близки к средней величине для глинистых осадочных пород и для верхнего слоя вод океана. Исключением является лишь один образец (фракция 0,1–0,05 мм) со слабой положительной цериевой аномалией, которая иногда проявляется в прибрежных водах под влиянием континентального стока.

Ранее сообщалось, со ссылкой на работы 50-летней давности, что в рассматриваемых костных брекчиях установлена положительная европиевая аномалия, свидетельствующая якобы о вулканогенном источнике рудного вещества (*Шарков, 2008*). Но приведенные результаты показывают, что прежние определения, полученные в прошлом

веке вышедшими из употребления слабо чувствительными методами, не согласуются с реальной картиной спектра РЗЭ, который свидетельствует об отсутствии какого-либо влияния вулканизма на рудный процесс.

Важный аспект геохимии рассматриваемых руд состоит в оценке их перспектив как источника благородных металлов. В свое время первооткрыватель месторождения Меловое Р. В. Нифонтов (1960) сообщил, что золото в руде присутствует и связано преимущественно с пиритовой фракцией, однако в течение многих лет это исследование не было продолжено. Недавно с помощью нейтронно-активационного метода были выполнены выборочные анализы нескольких образцов (Бату́рин, Колесов и др., 2008; Бату́рин, Колесов, 2009). Полученные результаты, приведенные в табл. 4, подтвердили первое сообщение Р. В. Нифонтова о приуроченности золота к пиритовой фракции — в ней присутствует около 0,5 г/т Au, но в руде в целом — на порядок меньше. Мало золота также в костном фосфате (зуб акулы) — всего 0,03 г/т. В отличие от золота платина находится преимущественно в костном фосфате (3,2 г/т), в меньшей степени в валовой пробе руды (0,6 г/т) и в пирите (0,3 г/т). Элементы платиновой группы, содержание которых на 1–3 порядка ниже, распределяются иначе. В руде наблюдаются лишь следы осмия при минимуме иридия (0,23 мг/т). В остальных образцах содержание этих металлов находится в пределах 3,68–8,31 (Os) и 2,48–5,27 (Ir) мг/т. Содержание рутения возрастает в ряду: пирит — фосфат — руда — алевритовая фракция руды, от 20,6 до 90,6 мг/т. Сообщалось также (Шарков, Печенкин, 2009), что содержание палладия в сульфидном концентрате руды составляет 26 мг/т. Но в целом вопрос о содержании, распределении и формах нахождения благородных металлов в рудах этого типа выяснен недостаточно.

Таблица 4

Содержание благородных металлов в руде и ее компонентах, мг/т

Элемент	Руда	Фракция 0,25–0,1 мм	Зуб акулы	Пирит
Au	70	5,55	30,9	483
Pt	600	166	3200	302
Os	<0,6	8,31	3,68	4,1
Ir	0,23	5,27	2,48	3,32
Ru	77	90,6	34,5	20,6

## 2. Диатомовые илы шельфа Намибии

Первые сообщения о существовании на шельфе Намибии углеродистых сероводородных осадков появились в середине прошлого века (Copenhagen, 1934, 1953; Butlin, 1949; Brongersma-Sanders, 1957).

Как выяснилось в дальнейшем, диатомовые илы, накапливающиеся со скоростью до 1 мм/год в результате бурного развития фитопланктона в биопродуктивной зоне Бенгельского апвеллинга, распространены на внутреннем и частично внешнем шельфе Намибии на глубинах преимущественно 50–150 м. Основными макрокомпонентами их состава являются биогенный опал (до 60 %) и органическое вещество (до 10–26 % C<sub>орг</sub>), а также значительное количество фосфатного детрита — свежие и слабо минерализованные кости и чешуя рыб, кости и фосфатизированные копролиты морских млекопитающих. Описанию распространения, минералогии и элементного состава этих отложений и содержащихся в них костей посвящен ряд публикаций (Сенин, 1968; Бату́рин, 1969; Емельянов, 1973; Бату́рин, Блисковский, 1974; Бату́рин, 1974, 1978; Бату́рин, Орешкин, 1984; Bremner, 1978; Brongersma-Sanders et al., 1980; Calvert, Price, 1983; Бату́рин и др., 1986; Бату́рин, Юшина, 2002; Бату́рин, 2004). В составе этих осадков были впервые обнаружены современные фосфоритовые стяжения разнообразных форм размером от 1–3 мм до 5–7 см в поперечнике, включая мягкие пластичные, более или менее уплотненные и твердые литифицированные разности (Бату́рин, 1969, 1978, 2004).

На внешнем шельфе Намибии, южнее зоны распространения диатомовых илов, находится поле переотложенных фосфатных песков плиоцен-плейстоценового возраста, в которых также присутствует костный детрит (Бату́рин, 1978, 2004; Bremner, 1978).

Как показало электронно-микроскопическое исследование минерального состава выбранных из осадков и частично минерализованных костей (Бату́рин, Дубинчук, 2003), фосфат представлен несколькими генерациями, включая слабо измененный первичный гидроксилapatит, колломорфный фосфат, глобулярный фосфат разных модификаций и в той или иной мере кристаллизованный фторкарбонатапатит. Гидроксилapatит присутст-



вует в виде волокнистых агрегатов, но местами переотложен в виде колломорфной массы, местами трансформирующейся в глобулы и короткостолбчатые кристаллы фторкарбонатапатита.

В фосфате минерализованных костей часто присутствует пирит в форме кубоктаэдрических кристаллов размером до 3 мкм и кристаллизованных глобул до 1 мкм в диаметре. Минералы урана представлены уранинитом (агрегаты глобул размером 1–2 мкм и пленки на поверхности фосфата) и коффинитом (овальные частицы размером до 0,5 мкм среди колломорфного и зернистого фосфата).

Общий и микроэлементный состав современных диатомовых илов и сопутствующего костного материала приведен в табл. 5, составленной частично по опубликованным ранее (в цитированных выше работах) и дополнительным новым результатам анализа серии микроэлементов.

### **3. Сопоставление состава майкопских и современных шельфовых отложений и костного фосфата**

Полученные результаты позволяют оценить, насколько значимы черты сходства и различия в составе рассматриваемых отложений, включая рудные компоненты (в данном случае костный материал) и вмещающие породы и осадки.

Рассмотрение среднего основного состава майкопских глин рудной зоны и современных диатомовых илов шельфа Намибии (см. табл. 5) показывает, что первые относительно богаче алюминием, титаном, магнием, калием, железом и марганцем, в то время как вторые обогащены кремнеземом (за счет опала диатомей), кальцием и фосфором (за счет присутствия биогенного карбонатного и фосфатного детрита), а также органическим углеродом.

Для микроэлементного состава сравниваемых пород характерно заметное относительное обогащение майкопских глин бериллием, висмутом, кобальтом, свинцом, сурьмой, цезием, галлием, гафнием, литием, ниобием, рубидием, торием, танталом, цирконием, а также элементами 3-й группы таблицы Менделеева — скандием, иттрием и РЗЭ.

Диатомовые илы относительно обогащены лишь кадмием, но по содержанию серебра, мышьяка, бария, хрома, меди, молибдена, никеля, олова,

таллия, урана, ванадия и цинка они близки к майкопским глинам.

Что касается собственно металлоносных костей, то сопоставление майкопского и современного материала выявляет сходные черты их состава.

Майкопские кости относительно обогащены барием, бериллием, висмутом, кобальтом, медью, никелем, свинцом, цинком, ураном, сурьмой, стронцием, скандием, иттрием и РЗЭ. Но кости с шельфа Намибии богаче по сравнению с майкопскими кадмием, хромом, цезием, ниобием, рубидием и ванадием, при более или менее близких содержаниях серебра, мышьяка, цезия, галлия, гафния, лития, молибдена, рения, олова, тантала, тория, таллия, вольфрама и циркония.

Для графического сопоставления микроэлементного состава костного материала элементы расположены в порядке увеличения их распространенности в глинистых осадочных породах по данным А. П. Виноградова (1962) (рис. 4).

График демонстрирует в целом однотипный характер распределения большей части микроэлементов в исследованных майкопских и современных костях. По сравнению со средним составом глинистых осадочных пород, в обеих группах костей наблюдаются положительные пики содержания висмута, серебра, кадмия, молибдена, мышьяка, свинца, цинка, стронция и всех элементов 3-й группы периодической системы Менделеева. С другой стороны, наблюдаются отрицательные пики содержания таллия, бериллия, тантала, гафния, вольфрама, тория, цезия, кобальта, ниобия, галлия, лития, хрома, рубидия и бария.

По всей видимости, такой параллелизм в распределении большей части микроэлементов в ископаемых костях со дна Майкопского моря и в современных костях с шельфа Намибии свидетельствует о единстве или по крайней мере сходстве процессов их минерализации в ходе седиментогенеза, диагенеза и, возможно, эпигенеза.

### **4. О генезисе редкометалльных костных отложений**

Проблема генезиса рудных костных отложений Майкопского бассейна включает в себя, наряду с геологическими и геохимическими, также и океанологические аспекты, а именно — причины

Таблица 5

Химический состав осадков и костного фосфата из майкопских и современных шельфовых отложений

Основной химический состав (%)							
Компонент	Осадки			Костный фосфат			
	Мк глина	Диатом. илы, шельф Намибии		Майкоп		Шельф Намибии	
		От-до	Средн.	От-до	Средн.	От-до	Средн.
SiO <sub>2</sub>	23,3	29,7–59,3	44,3	0,1–4,5	1,4	0,1–6,8	2,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	1,9–5,0	3,0	0,03–1,0	0,36	0,19–3,5	1,0
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,09–0,27	0,14	0,005–0,04	0,011	0,014–0,11	0,05
CaO	1,53	2,9–17,0	7,6	44,7–49,2	44,8	41,4–54,4	48,6
MgO	2,5	1,0–2,4	1,6	0,20–0,39	0,24	0,64–0,94	0,80
Na <sub>2</sub> O	1,5	1,9–2,6	2,1	0,52–1,1	0,9	1,3–2,0	1,7
K <sub>2</sub> O	3,9	0,48–1,8	0,9	0,02–0,26	0,1	0,10–0,48	0,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,6	0,06–3,2	1,7	0,5–5,3	2,8	0,8–6,5	2,45
MnO	0,6	0,006–0,015	0,011	0,09–0,25	0,13	0,001–0,070	0,008
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,29	0,29–1,33	0,71	18,6–36,8	30,9	26,16–33,0	30,0
C <sub>орг</sub>	2,78	6,6–12,6	7,9	0,92–3,86	1,80	0,93–5,54	3,1
Микроэлементы, г/г							
Ag	0,40	0,32–0,91	0,62	0,03–0,37	0,18	0,10–0,60	0,25
As	43,1	15–28	20	22–88	50	25–150	66
Ba	336	160–395	260	56–250	180	24–130	52
Be	2,6	0,47–1,1	0,75	2,5–9,5	6,6	0,36–1,6	0,9
Bi	0,5	0,06–0,13	0,11	<0,06–0,48	0,18	<0,03–0,10	0,06
Cd	1,4	26–51	36	0,5–4,3	2,4	3,2–18,7	11
Co	26	2,1–7,5	4,3	2,4–71,5	40	2,3–7,7	3
Cr	99	43–130	98	4,7–17	11	22–87	54
Cs	12,3	1,1–3,3	2,1	0,05–0,70	0,22	0,17–0,83	0,41
Cu	80	23–68	42	14,3–115	63	5,2–24,3	15
Ga	19	3,0–9,2	5,3	2,0–5,1	2,8	0,64–1,9	1,3
Hf	4,7	0,28–1,10	0,60	0,06–1,0	0,53	<0,10–1,1	0,55
Li	65	9–34	15	1,4–6,9	2,7	1,9–4,3	3,0
Mo	122	45–97	70	26–508	220	81–213	140
Nb	9,3	2,2–8,8	4,5	0,2–0,9	0,44	0,4–2,0	1,1
Ni	107	34–140	77	19–245	124	13–93	52
Pb	31	4,2–7,7	5,5	2,1–25,8	14	1,4–4,5	3,4
Rb	150	17–50	29	0,4–46	3	4,2–16	9
Re	—	0,03–0,26	0,15	<0,04–1,2	0,56	0,14–1,2	0,57
Sb	11,4	0,26–1,0	0,52	4,6–35,9	18	3,8–15,3	6,6
Sc	18,2	<2–8,0	5,2	0,9–22,2	11,4	0,7–4,9	3,2
Se	—	—	(3,1)	4,0–14,6	5	<2–5,3	(2)
Sn	3,1	0,9–1,6	1,2	0,2–1,6	1,2	<0,1–1,4	0,8
Sr	104	120–460	300	1174–1,9 %	0,4 %	1300–2300	1880
Ta	1,0	0,12–0,51	0,28	0,03–0,16	0,09	0,03–0,13	0,09
Te	—	<0,3	—	<0,4–0,9	0,5	<0,2	—
Th	13,4	1,7–6,0	3,0	0,05–6,0	2,2	0,16–8,0	3,8
Tl	1,5	0,4–4,8	2,2	0,4–6,5	2,4	1,3–7,1	3,4
U	34	16–45	30	400–2315	1430	260–1250	485
V	185	80–193	148	1,0–35	17	41–100	57
W	3	0,8–1,7	1,15	0,36–0,67	0,48	<0,1–0,82	0,37
Y	25	5,3–15	10,5	4,8–720	360	2–74	38
Zn	150	41–190	78	23–600	320	34–97	58
Zr	160	19–53	32	1,4–94	35	3–76	35
Редкоземельные элементы							
La	41	4,5–16,0	8,6	14,9–660	306	1,9–46	24
Ce	88	8–27	15,5	10,6–820	410	33,2–140	34,5
Pr	12	1,2–4,1	2,2	1,1–105	53,5	0,4–12	4,7
Nd	50,4	4,5–15,0	8,4	4,2–441	221	1,6–51	21,5
Sm	8,5	0,85–2,7	1,7	0,61–78,8	44	0,32–9,3	3,7
Eu	1,7	0,17–0,51	0,30	0,10–19,7	10,3	0,043–2,1	0,8
Gd	9,3	0,90–2,8	1,75	1,1–118	60	0,30–11,4	4,4
Tb	1,2	0,12–0,43	0,25	0,09–16,0	8,4	0,059–1,6	0,64
Dy	7,1	0,75–2,5	1,7	1,0–99,4	54,6	0,32–9,9	4,16
Ho	1,6	0,19–0,47	0,32	0,32–27,3	13,5	0,059–1,7	0,86
Er	4,0	0,51–1,4	0,86	86,0–66,3	32,7	0,24–5,7	2,36
Tm	0,60	0,077–0,17	0,125	0,11–9,0	4,58	0,023–0,80	0,33
Yb	4,2	0,59–1,40	0,935	0,72–60,2	30,22	0,21–5,8	2,29
Lu	0,62	0,073–0,20	0,14	0,11–8,1	4,2	0,038–0,86	0,40
ΣTR	231	22,81–74,68	42,67	35,82–2529	1330	8,72–291,52	118,40
Ce*	0,86	0,72–0,84	0,78	0,47–0,87	0,64	0,73–0,95	0,87
Eu*	0,83	0,67–0,92	0,80	0,50–0,90	0,78	0,61–0,92	0,82

\* Значения цериевой и европиевой аномалий.

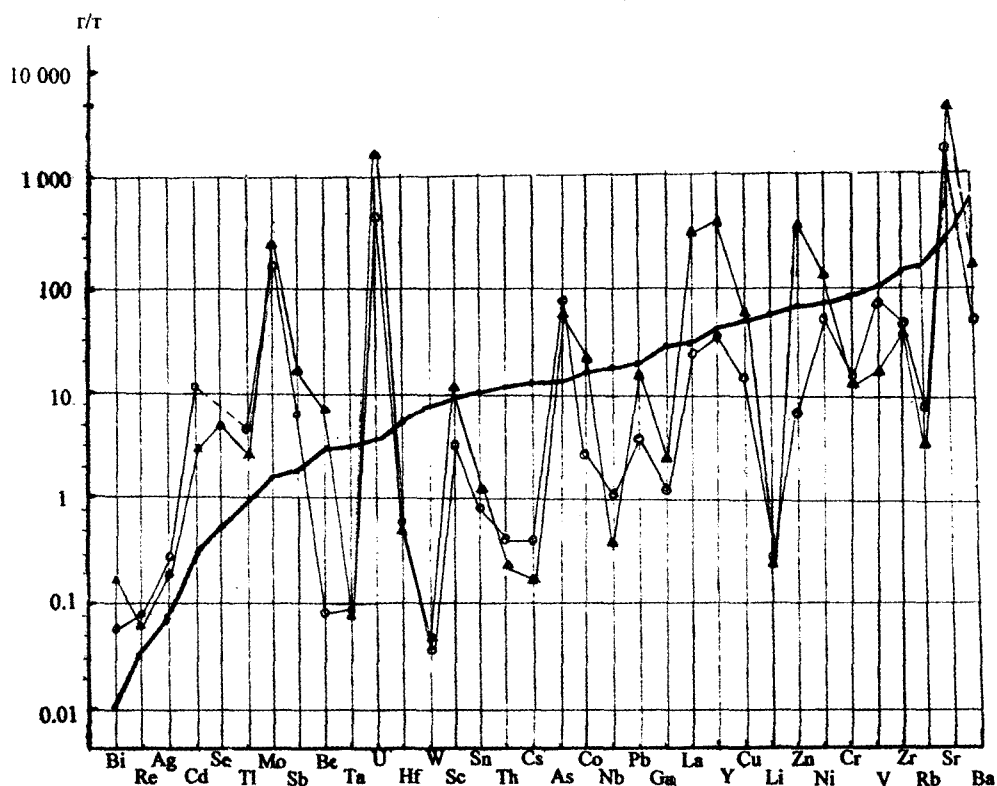


Рис. 4. Схема распределения средних содержаний микроэлементов в костном материале из руды месторождения Меловое (треугольники) и в современных костях с шельфа Намибии (кружки). Жирная линия — среднее содержание элементов в глинистых осадочных породах (Виноградов, 1962; Turekian, Wedepohl, 1961)

колоссальной популяции рыб в эоцен-миоценовом море, причины их локализации в нескольких конкретных участках бассейна и причины образования скоплений костных остатков морской фауны, включая рыб и морских млекопитающих.

В связи с тем, что базисом рудного процесса явились скопления костей, коснемся океанологической части проблемы.

Биопродуктивность водоемов зиждется на продуктивности фитопланктона, которая, в свою очередь, лимитируется наличием биогенных элементов, в первую очередь растворенного в воде фосфора (Виноградов, 1967). Высокая и максимальная биопродуктивность океана в целом свойственна зонам прибрежного апвеллинга, где обогащенные биогенными элементами воды поднимаются к поверхности с глубин порядка 100–250 м, что обеспечивает рост первичной продукции фитопланктона до величин порядка  $5\text{--}10 \text{ г } C_{\text{орг}} / \text{м}^2 / \text{сутки}$ , т. е. на один–два порядка выше, чем в открытом океане (Ryther, 1970). В результате в этих районах наблюдается максимальная концентрация планктоноядных рыб, а вслед за ними — хищных рыб и морских млекопи-

тающих. По данным рыбаков и ихтиологов, продукция промысловых рыб достигает в таких зонах  $100 \text{ т/км}^2 / \text{год}$  и более.

Следствием высокой биопродуктивности является накопление на дне отложений, обогащенных как органическим веществом, так и костными остатками организмов, которые сохраняются на дне, где донная фауна отсутствует в результате sporadического или перманентного заражения придонного слоя воды сероводородом, диффундирующим из осадков, в которых развиваются сульфат-редуцирующие бактерии (Butlin, 1949).

Дополнительным обстоятельством, способствующим накоплению на дне костного детрита, являются периодические массовые заморы морской фауны, повторяющиеся с той или иной интенсивностью через 3–5 лет по двум причинам: либо в связи с эпизодическим развитием ядовитого планктона (в частности, некоторых видов динофлагеллят), либо в связи с подъемом границы зоны сероводородного заражения к поверхности океана, что иногда приводило к распространению сероводорода даже в прибрежной полосе суши (Copenhagen, 1953; Brongersma-Sanders, 1957).

Биопродуктивная шельфовая зона прибрежного апвеллинга у побережья юго-западной Африки (Намибия и ЮАР) простирается примерно на 1800 км от устья реки Кунене до южной оконечности Африки при ширине шельфа от нескольких км до 150–200 км и при общей площади порядка 3000 км<sup>2</sup>.

Можно предположить, что при одноактном массовом заморе ихтиофауны на площади 1000 км<sup>2</sup> погибает около 100 000 т рыбы и на дно поступает порядка 10 000 т костей, в которых накапливается 100 т урана. При тысячекратном повторении таких эпизодов количество урана возрастет до 100 000 т, что примерно соответствует оценке рудного потенциала майкопских костеносных отложений. Судя по результатам глубоководного бурения в этой зоне, апвеллинговый режим существовал здесь миллионы лет, в течение которых массовые заморы происходили при условиях, аналогичных современным.

Длительность эпохи накопления костных отложений в майкопском море также составляла, по-видимому, несколько млн лет, в течение которых такие эпизоды повторялись тысячи раз. В то же время вполне вероятно, что и при отсутствии массовых заморов накопление костного материала происходило на дне при естественном отмирании ихтиофауны, которая концентрировалась в ограниченных по площади зонах прибрежного апвеллинга.

Результаты морских геохимических исследований свидетельствуют, что рудный процесс в морских бассейнах питается стоком с окружающей суши, наиболее интенсивным при высоком отношении площади водосбора к площади бассейна, что в полной мере относится к изолированному от Мирового океана майкопскому морю, в водах которого концентрация растворенных металлов могла быть выше, чем в современном океане. Уран, молибден и некоторые сопутствующие металлы накапливаются в мелководных прибрежных осадках, обогащенных органическим веществом, и еще более интенсивно в биогенном фосфатном материале, до величин порядка  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  % U, что наблюдается, как было показано выше, в современных осадках океана и некоторых морей (Батурин, 1975, 1978, 2004).

Условия для более интенсивного накопления металлов в костях возникают на постседиментационной стадии в результате эпигенетических

процессов (Экзогенные..., 1965; Лисицын, 1975; Кисляков, Щеточкин, 2000), что, вероятно, имело место в майкопских месторождениях. Согласно недавним наблюдениям (Расулова и др., 2006), залежи костного фосфата, расположенные в депрессиях и находящиеся в восстановительной среде, сохраняются и, возможно, продолжают обогащаться металлами за счет циркуляции анаэробных подземных вод, в то время как другие залежи, поднятые неотектоническими подвижками выше уровня грунтовых вод, подвержены окислению и разубоживаются в результате окисления, растворения и миграции металлов за пределы зоны первоначального накопления.

С другой стороны, результаты электронно-микроскопического исследования образцов майкопских руд также свидетельствуют о некоторых вторичных минеральных преобразованиях рудного материала, связанных, по-видимому, с эпигенетическими процессами (Расулова и др., 2006; Шарков и др., 2010). Это позволяет предположить, что на раннем этапе формирования руд содержание в них ряда металлов было несколько ниже максимального (как в большинстве образцов костей с современных шельфов), но в дальнейшем повысилось под воздействием эпигенетических процессов — циркуляции в осадочной толще рудных растворов, обогащенных металлами, извлекаемыми из дренируемых пород.

О реальности такого сценария свидетельствует, в частности, феномен Челекена (у юго-восточного побережья Каспия), где металлоносные гидротермы достигают дневной поверхности и высачиваются в течение по крайней мере нескольких последних десятилетий (Лебедев, 1975; Лебедев, Никитина, 1983).

Более того, при выполнении буровых работ в пределах рудного поля месторождения Меловое из скважин фонтанировала горячая вода, о составе которой, к сожалению, ничего не сообщалось (Шарков, Печенкин, 2009).

В целом приведенные данные позволяют сделать вывод, что описанный выше процесс накопления ураноносных костей на современном шельфе Намибии является уменьшенной копией более масштабного, но близкого по сути рудного процесса в майкопском бассейне. \*

В качестве альтернативы этой концепции приводилась гипотеза о вулканогенном происхожде-

нии металлоносных костных отложений, включая все звенья рудного процесса и сопряженных явлений: поставку вулканами фосфора как источника биопродуктивности, поставку урана, РЗЭ и цветных металлов для формирования руд, поставку железа и серы для формирования пирита, поставку сероводорода как первопричины массовых заморов фауны (Шарков, 1963–2008; Шарков, Печенкин, 2010).

Для обоснования этой гипотезы требуются соответствующие весомые доводы из области вулканологии, геохимии и океанологии, которые пока отсутствуют.

## Заключение

Приведенные данные свидетельствуют, что рудоносные майкопские костные отложения миоценового моря и современные костные брекчии на дне океана близки по ряду основных показателей, включая следующие.

1. Фациальные условия рудного процесса обусловлены процессами биогенного осадконакопления в мелководной среде в пределах зоны максимальной биологической продуктивности. Накопление костного материала происходило в результате как естественного отмирания фауны, так и в результате массовых заморов в течение значительной части времени существования майкопского бассейна.

2. Вмещающие костный фосфат майкопские и современные отложения обогащены, с одной стороны, органическим веществом и биогенным фосфором, а с другой стороны — одинаковым или близким комплексом микроэлементов.

3. Накапливающийся как в ископаемых, так и в современных костях уран приурочен к фосфатной фазе и находится преимущественно в форме уранинита и коффинита.

4. В рудном материале в обоих случаях концентрируются те же микроэлементы, которые присутствуют в относительно рассеянном виде во вмещающих осадках.

5. Основной и особенно микроэлементный состав костного фосфата в майкопской руде близок к таковому в костях рыб и морских млекопитающих, накапливающихся на современном шельфе Намибии.

6. Майкопский костный фосфат подвергался в определенной степени дополнительному обогащению некоторыми микроэлементами (преимущественно редкоземельными) в результате эпигенетических процессов.

Выполненное сопоставление позволяет заключить, что такое давно известное и распространенное в осадочных комплексах явление, как металлоносные «рыбные кладбища» (Блох, Коченов, 1964), крупнейшими из которых являются ураново-редкометалльные месторождения Мангышлака и Калмыкии, обусловлено специфическими условиями осадочного процесса в биологически продуктивных окраинных частях древних и современных бассейнов.

## Литература

- Батурин Г. Н. (1969) Аутигенные фосфоритовые конкреции в современных осадках шельфа Юго-Западной Африки // Докл. АН СССР. Т. 189. № 6. С. 1359–1362.
- Батурин Г. Н. (2008) Металлоносность майкопских костных брекчий и костного детрита со дна океана // Докл. РАН. Т. 421. № 2. С. 234–239.
- Батурин Г. Н. (1974) О геологических последствиях массовых заморов ихтиофауны в океане // Океанология. 1974. Т. 14. № 3. С. 101–105.
- Батурин Г. Н. (2009) Современные рудные фации в зонах прибрежного океанского апвеллинга // Геология морей и океанов. Матер. XVIII Междун. школы морской геологии. Т. 2. С. 224–227.
- Батурин Г. Н. (1975) Уран в современном морском осадкообразовании. М.: Атомиздат. 152 с.
- Батурин Г. Н. (2001) Уран и торий в фосфатизированных костных остатках со дна океана // Литология и полез. ископаемые. № 2. С. 115–125.
- Батурин Г. Н. (1978) Фосфориты на дне океанов. М.: Наука. 230 с.
- Батурин Г. Н. (2004) Фосфатонакопление в океане. М.: Наука. 464 с.
- Батурин Г. Н. (2011) О геохимии рудных костных отложений Майкопского моря // Докл. РАН. Т. 237. № 3. С. 384–388.
- Батурин Г. Н., Блисковский В. З. (1974) Редкие элементы в костном фосфате со дна океана // Литология и полез. ископаемые. № 1. С. 101–103.
- Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т. (2011) Генезис минералов урана и редких земель в костном детрите редкометалльных месторождений // Докл. РАН. Т. 438. № 4. С. 506–509.

- Батури́н Г. Н., Дубинчук В. Т. (2003) О составе фосфатизированных костей в современных осадках // Литология и полез. ископаемые. № 3. С. 313–323.
- Батури́н Г. Н., Колесов Г. М. (2009) Благородные металлы в Fe–Mn и фосфатных отложениях океана // Геология морей и океанов. Матер. XVIII Междун. школы мор. геологии. М.: ИОРАН. Т. 2. С. 232–235.
- Батури́н Г. Н., Орешкин В. Н. (1984) Поведение кадмия в костном детрите со дна океана // Геохимия. № 8. С. 1231–1237.
- Батури́н Г. Н., Тамбиев С. Б., Ляпунов С. М. (1986) Редкоземельные элементы в биогенных фосфатах со дна океана // Геохимия. № 11. С. 1636–1643.
- Батури́н Г. Н., Юшина И. Г. (2002) О геохимии биогенных осадков и фосфатных микроконкреций на шельфе Намибии // Геохимия. № 11. С. 1218–1228.
- Блох А. М., Коченов А. В. (1964) Элементы-примеси в костном фосфате ископаемых рыб. Геология месторождений редких элементов. Вып. 24. М.: Недра. 108 с.
- Блисковский В. З. (1983) Вещественный состав и обогащенность фосфоритовых руд. М.: Недра. 200 с.
- Виноградов А. П. (1962) Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. № 7. С. 555–571.
- Виноградов А. П. (1967) Основы геохимии океана. М.: Наука. 216 с.
- Дубинин А. В. (2006) Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука. 360 с.
- Емельянов Е. М. (1973) Распределение и состав илов на шельфе юго-западной Африки // Тр. ИОАН СССР. Т. 95. С. 211–238.
- Кисляков Я. М., Щеточкин В. Н. (2000) Гидрогенное рудообразование. М.: Геоинформмарк. 612 с.
- Коченов А. В., Дубинчук В. Т., Гермогенова Е. В. (1973) Форма нахождения урана в фосфатных остатках ископаемых рыб // Советская геология. № 3. С. 69–77.
- Коченов А. В., Зиновьев В. В. (1960) Распределение редкоземельных элементов в фосфатных остатках рыб из майкопских отложений // Геохимия. № 8. С. 714–725.
- Коченов А. В., Мстиславский М. М., Столяров А. С. (1970) Ископаемые металлоносные залежи костного детрита рыб // Состояние и задачи советской литологии. М.: Наука. С. 165–171.
- Коченов А. В., Столяров А. С. (1996) Проблема генезиса марганцевых и ураново-редкометалльных руд в майкопской формации // Литология и полез. ископаемые. № 2. С. 182–195.
- Лебедев Л. М. (1975) Современные рудообразующие системы. М.: Недра. 262 с.
- Лебедев Л. М., Никитина И. Б. (1983) Челекенская рудообразующая система. М.: Наука. 240 с.
- Лисицын А. К. (1975) Гидрогеохимия рудообразования (на примере экзогенных эпигенетических урановых руд). М.: Недра. 248 с.
- Машиковцев Г. А., Коченов А. В., Халдей Е. А. (1995) О гидротермально-осадочном образовании стратиформных урановых месторождений в фанерозойских депрессионных структурах // Редкометалльно-урановое рудообразование в осадочных породах. М.: Наука. С. 37–51.
- Машиковцев Г. А., Мизута А. К., Щеточкин В. Н. (2005) Роль ВИМСа в создании и развитии минерально-сырьевой база урана // Разведка и охрана недр. № 10. С. 59–71.
- Мстиславский М. М., Столяров А. С. (1968) О литологических особенностях майкопских отложений Южного Мангышлака // Литология и полез. ископаемые. № 6. С. 160–166.
- Нифонтов Р. В. (1960) К вопросу о хемогенной золотоносности некоторых осадочных пород и ее значение для образования россыпных месторождений // Закономерности размещения полезных ископаемых // М.: Изд-во АН СССР. Т. 4. Россыпи. С. 58–62.
- Полушкина А. П. (1960) Минералогия месторождения Меловое на Мангышлаке // Осадочные месторождения урана СССР. М.: ВИМС. С. 29–53.
- Расулова С. Д., Тарханова Г. А., Каминов Б. Ю. (2008) Особенности формирования Балковского экзогенно-эпигенетического месторождения в отложениях миоцена // Поиски и разведка. № 11. С. 18–23.
- Сенин Ю. М. (1968) Особенности осадкообразования на шельфе юго-западной Африки // Литология и полез. ископаемые. № 4. С. 108–111.
- Столяров А. С., Ивлева Е. И. (2004) Верхнеолигоценные отложения Предкавказья, Волго-Дона и Мангышлака (Центральная часть Восточного Паратетиса). Сообщение 3 // Литология и полез. ископаемые. № 5. С. 504–522.
- Столяров А. С., Ивлева Е. И. (1995) Ураново-редкометалльные месторождения, связанные с пластовыми концентрациями костного детрита рыб // Редкометалльно-урановое рудообразование в осадочных породах. М.: Наука. С. 200–222.
- Столяров А. С., Ивлева Е. И., Рехарская В. М. (1991) Металлоносность ископаемых залежей костного детрита рыб в майкопских отложениях // Литология и полез. ископаемые. № 1. С. 61–71.
- Столяров А. С., Коченов А. В. (1995) Металлоносность майкопских отложений Мангышлака // Литология и полез. ископаемые. № 2. С. 161–172.
- Столяров А. С., Шарков А. А. (1976) О некоторых особенностях седиментации в морском олигоцене бассейне Южного Мангышлака // Бюлл. МОИП. Отд. геол. № 6. С. 20–32. \*
- Холодов В. Н. (1995) Модель элизионной рудообразующей системы и некоторые проблемы гидротермально-осадочного рудогенеза // Редкометалльное гидротер-

- мально-осадочное рудообразования в осадочных породах. М.: Наука. С. 10–32.
- Цеховский Ю. Г., Столяров А. С., Соколова Е. А. (1998) Литолого-фациальная и палеогеографическая обстановки позднего олигоцена и раннего миоцена на территории бывшего СССР // Геологические и биотические события позднего эоцена-раннего олигоцена. Ч. 2. М.: ГЕОС. С. 124–138.
- Шарков А. А. (1963) Литология рыбной подсвиги верхнего олигоцена Южного Мангышлака // Литология и полез. ископаемые. № 2. С. 262–272.
- Шарков А. А. (2005) О генезисе органогенно-фосфатных месторождений урана и редких земель Мангышлака // Отечественная геология. № 6. С. 29–41.
- Шарков А. А. (2000) Особенности строения и условия образования органогенно-фосфатных месторождений урана и редких земель Южного Мангышлака // Литология и полез. ископаемые. № 3. С. 290–307.
- Шарков А. А. (2008) Ураново-редкометалльные месторождения Мангышлака и Калмыкии, их генезис. М.: «Связь-Принт». 220 с.
- Шарков А. А., Иванов В. В., Школьник Э. Л., Кононов В. В., Колесова П. Г. (2010) Минералогия органогенно-фосфатных руд ураново-редкометалльных месторождений Мангышлака и Калмыкии. М.: САМ Полиграфист. 142 с.
- Шарков А. А., Печенкин И. Г. (2009) Ураново-редкометалльное месторождение Меловое органогенно-фосфатного типа на Мангышлаке. М.: САМ «Полиграфист». 116 с.
- Экзогенные эпигенетические месторождения урана (условия образования) (1965) Под ред. А. И. Перельмана. 324 с.
- Bremner J. M. (1978) Sediments on the continental margin off South-West Africa between Sylvia Hill and the Kunene River. Ph. D. Thesis. Univ. Cape Town. 300 p.
- Brongersma-Sanders M. (1957) Mass mortality in the sea // Geol. Soc. Amer. Mem. V. 67. Pt. 1. P. 941–1010.
- Brongersma-Sanders M., Stephan K. M., Kwee T. G., De Bruin G. (1980) Distribution of minor elements in cores from the Southwest Africa with notes on plankton and fish mortality // Mar. Geol. V. 37. № 1. P. 91–132.
- Calvert S. E., Price N. B. (1983) Geochemistry of Namibian shelf sediments // Coastal upwelling — its sediment record / Eds. E. Suess, Y. Thiede. N. Y.: Plenum Press. Pt. A. P. 337–375.
- Copenhagen W. J. (1934) Occurrence of sulfides in certain areas of the sea bottom on the South Africa coast // Invest. Rep. Fish. Mar. Biol. Surv. S. Afr. № 11(3). 18 p.
- Copenhagen W. J. (1957) The periodic mortality of fish in the Walvis region: A phenomenon within the Benguela Current // Invest. Rep. Dep. Comm. and Fish. № 14. P. 1–15.
- Gromet L. P., Dymek R. F., Haskin L. A., Korotev R. I. (1984) Geochim. et cosmochim. acta. 1984. V. 48. № 12. P. 2469–2482.
- Ryther J. H. (1970) Photosynthesis and fish production in the Sea // Science. V. 166. № 3901. P. 72–76.
- Turekian K., Wedepohl K. H. (1961) Distribution of elements in some major units of the earth crust // Bull. Geol. Soc. Am. V. 72. № 2. P. 175–190.

---

## ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНОГО РАВНОВЕСИЯ ВОД МИРОВОГО ОКЕАНА В ПРОШЛОМ

---

*П. Н. Маккавеев*

*Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН.  
makkaveev55@mail.ru*

Существует прямая связь между содержанием двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ) в атмосфере и климатом Земли. Углерод атмосферы и углерод Мирового океана связан в единую систему. Во всей истории Земли содержание углерода в системе «океан — атмосфера» подвержено изменениям в виде долговременных трендов, циклических изменений и случайных вариаций. Был смоделирован один из возможных сценариев эволюции содержания углерода и кислотно-восстановительных свойств вод океана. Получена долгопериодная составляющая изменчивости карбонатного равновесия вод Мирового океана, связанная с изменением скорости дегазации  $\text{CO}_2$  из мантии. На этот тренд накладываются изменения меньшего масштаба времени. Вторые по временному масштабу — это квазипериодические изменения с периодом 150–200 млн лет. Изменения карбонатного равновесия в плейстоцене характеризовались достаточно выраженной циклическостью с периодом около 90–120 тыс. лет, связанной с прецессией оси вращения Земли и её орбиты и циклами солнечной активности. Современные изменения содержания  $\text{CO}_2$  и температуры могут быть результатом как техногенного воздействия, так и естественной ритмики природных процессов.

### Введение

Карбонатная система вод (растворенные соли угольной кислоты и  $\text{CO}_2$  во взаимодействии с  $\text{CO}_2$  атмосферы и твердыми карбонатами) быстро и чутко реагирует на все изменения окружающей среды. Изменения температуры, давления, биохимической активности вод немедленно будут отражаться как на общем содержании растворенного неорганического углерода, так и на соотношении между его формами. Естественно, что на всей истории Земли карбонатное равновесие вод Мирового океана претерпевало значительные изменения. Эти изменения карбонатного равновесия вод Мирового океана захватывали не только толщу вод Мирового океана, но и другие геосферы, находящиеся в контакте с жидкой водой.

Во всей истории Земли состояние карбонатного равновесия было подвержено изменениям в виде долговременных трендов, циклических изменений и случайных вариаций. Изменения эти охватывают временной диапазон от секунд до времени, сравнимого с возрастом Земли. Знание особенностей естественной изменчивости карбонатного равновесия различных масштабов необходимо как для понимания истории развития кли-

мата и биосферы Земли, так и для прогностических оценок этих изменений в будущем. Особенно актуально это в связи с ведущейся в настоящее время дискуссией о роли парниковых газов в глобальном климате Земли и о направленности возможных изменений климата в ближайшем будущем.

### 1. Двуокись углерода и климат

Практически большинством ученых признается наличие прямой связи между содержанием двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ) в системе «океан—атмосфера» и климатом Земли. В середине XX в. академиком К. К. Марковым (1960) было показано, что изменения содержания  $\text{CO}_2$  и средней температуры поверхности Земли тесно связаны и взаимно инициализируют друг друга.

При повышении температуры происходит рост  $\text{CO}_2$  атмосфере. Во-первых, прогрев верхнего слоя океана приводит к уменьшению растворимости газов и усиливается поток  $\text{CO}_2$  из океана в атмосферу. Во-вторых, при повышении температуры в высоких широтах начинается активное<sup>\*</sup> разрушение берегов, сложенных мерзлотными породами и деградация мерзлоты (термоабразия). В резуль-



тате значительное количество углерода, захороненного во время холодных эпох, поступает в воды океана и в атмосферу (Карнаухов, 1994; Марков, 1960). Повышение влажности воздуха и температуры атмосферы может вызывать увеличение площади болот, что приводит усилению потока  $\text{CO}_2$  и метана ( $\text{CH}_4$ ) в атмосферу (Карнаухов, 2001). Увеличение содержания  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  в атмосфере (Карнаухов, 2001; Семилетов, 2005) способствует дальнейшему росту температуры за счет усиления парникового эффекта.

Механизм положительных обратных связей работает и при обратном процессе — похолодании климата (Марков, 1960). Понижение средней температуры поверхностного слоя вод вызывает увеличение растворимости  $\text{CO}_2$  и, следовательно, Мировой океан поглощает большее количество  $\text{CO}_2$ , что вызывает уменьшение содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере. Понижение температуры приводит и к уменьшению влажности нижних слоев атмосферы, что приводит к увеличению эффективного излучения Земли и, как следствие, дальнейшему похолоданию. Увеличение площади ледников и выпадение снега способствует дальнейшему выхолаживанию за счет усиления отражающей способности земной поверхности.

Таким образом, оба этих процесса (повышение и понижение глобальной температуры) носят саморазвивающийся характер («эффект домино»).

В широко обсуждаемой проблеме « $\text{CO}_2$  и климат», на мой взгляд, есть два часто обсуждаемых вопроса, на которые до сих пор нет обоснованных ответов. Во-первых, что первично — увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в системе «океан—атмосфера» или изменение глобальной температуры? Но этот вопрос, скорее всего, относится к категории вопросов «что первично — яйцо или курица». Второй, более важный вопрос: какой механизм (процесс) «переключает» периоды с понижением температуры и содержания  $\text{CO}_2$  на периоды с увеличением этих величин? К сожалению, проблематично ожидать скорого ответа и на этот вопрос.

Наиболее актуальный в настоящее время вопрос: что же произойдет с климатом в обозримом и более отдаленном будущем? На современном уровне знаний вполне возможно делать прогноз изменений в системе «океан—атмосфера». Можно сказать, что прогноз изменения карбонатного равновесия в водах Мирового океана тесно связан

с прогнозом возможных климатических изменений Земли. Сделать прогнозы изменения климатических условий Земли можно, изучая закономерности естественной изменчивости карбонатного равновесия различных масштабов времени.

Используя различные палеонтологические данные и математический аппарат теории карбонатного равновесия, можно попытаться исследовать основные изменения содержания растворенного углерода и окислительно-восстановительных условий вод Мирового океана. Задача в том, что бы подобрать такой сценарий изменений карбонатного равновесия в водах Мирового океана, который, во-первых, не противоречит термодинамической теории карбонатного равновесия и, во-вторых, согласовывается с известными изменениями в системе «океан—атмосфера» в геологическом прошлом.

Безусловно, точность проведения таких реконструкций невысока, и относиться к полученным результатам надо с осторожностью, рассматривая их как возможный вариант развития окислительно-восстановительных условий в системе «океан—атмосфера» и ее роли в эволюции Земли.

## 2. Методы построения палеомодели карбонатного равновесия

В результате анализа предшествующих работ (Маккавеев, Сорохтин, 2005; Berner, 1999, 2004; Walker, 1983 и др.) был предложен метод, сочетающий в себе как балансовые подходы, так и термодинамические расчеты. В основу расчетов были положены следующие положения.

1. На границе раздела океана и атмосферы существует равновесие по газовому составу воды и воздуха, т. е. наблюдается равенство парциального давления газа в двух средах  $p\text{CO}_2(\text{вода}) = p\text{CO}_2(\text{атм.})$ .

2. Время восстановления карбонатного равновесия при изменении условий в окружающей среде, по различным оценкам, — от десятков секунд до первых минут (Wolf-Gladrow, Riebesell, 1997; Zeebe et al., 1999). Если рассматривать достаточно длительные интервалы времени, растворенная  $\text{CO}_2$ , ионы угольной кислоты и растворенные карбонаты находятся в состоянии динамического

равновесия и могут быть описаны соответствующей системой термодинамических уравнений.

3. В среднем для длительного промежутка времени вода не может быть агрессивной по отношению к карбонатам. Если степень насыщения вод карбонатами мала, повышенная агрессивность вод по отношению к карбонатам должна привести к увеличению скорости их растворения и, следовательно, к восстановлению равновесия. С другой стороны насыщенность вод карбонатами не может быть слишком большой, в этом случае массовое выпадение карбонатов достаточно быстро привело бы к состоянию, близкому к равновесному. Есть свидетельства, что осаждаемые карбонаты кальция (так же как и сульфаты кальция) присутствуют в древних осадочных породах любого возраста, по крайней мере для последних 3,5 млрд лет (*Walker, 1983*).

4. Со времени появления жизни в океане начал свою работу «биологический насос». В фотическом слое происходит обеднение вод карбонатным углеродом, расходуемым на создание нового органического вещества. Отмершие организмы и продукты их жизнедеятельности опускаются в лежащие ниже слои, окисляясь в толще воды и частично переходя в осадки. В первом приближении можно считать, что величина потока углерода, рост его содержания с глубиной и количество захораниваемого в осадках будет зависеть от интенсивности продукционных процессов и общей биомассы водных организмов.

5. Углерод атмосферы и Мирового океана связан в единую систему. Учитывая основное предположение, что система «океан—атмосфера» находится в динамическом равновесии по  $\text{CO}_2$  и содержание этого газа на поверхности океана определяется по закону Генри, а общий запас углерода в океане зависит от содержания его на поверхности и массы водной биоты (или ее продуктивности), можно найти функциональную зависимость между общим запасом углерода в океане и атмосфере.

6. Изменение запаса углерода в системе «океан — атмосфера» ( $M_c$ ) будет, главным образом зависеть от соотношения скоростей дегазации мантии ( $F_c$ ) и скорости накопления углерода ( $D_c$ ) в океанических осадках, в первом приближении это может быть выражено как:

$$\Delta M_c = F_c - D_c = \Delta C_{oc} + \Delta C_{at} + \Delta B_{oc} + \Delta B_l,$$

где:  $C_{oc}$  — суммарный растворенный неорганический углерод в океане,  $C_{at}$  — запас углерода в атмосфере в форме  $\text{CO}_2$ ,  $B_{oc}$  — суммарная биомасса океана, ее величину для последних 500 млн лет истории Земли можно считать практически постоянной (*Развитие жизни..., 2004*);  $\Delta B_l$  — скорость утилизации углерода наземными экосистемами, которая значима только последние 400 млн лет.

Подробное описание модели приведено в (*Маккавеев, 2007; Маккавеев, Сорохтин, 2005*) и в отчетах Программ Президиума РАН «Проблемы зарождения и эволюции биосферы» (2006–2008) и «Происхождение биосферы и эволюция геобиологических систем» (2009–2010). Расчеты были проведены для всей истории существования Мирового океана (3,8 млрд лет) до настоящего времени, шаг по времени был выбран продолжительностью 100 млн лет для архея и протерозоя, 10 млн лет для фанерозоя и 500 лет для четвертичного периода. Схема расчета и граничные условия для различных временных периодов изменялись исходя из имеющихся данных. Так, для архея и протерозоя основным источником для граничных условий была модель эволюции Земли (*Сорохтин, Ушаков, 1998, 2002*), из которой были взяты данные о температуре, атмосферном давлении и скорости дегазации мантии. Для фанерозоя основными данными для расчетов были оценки осаднения углерода из работ (*Будыко, Ронов, 1979; Закруткин, 1993*), скорость дегазации мантии из модели О. Г. Сорохтина и содержание кальция в воде по работе (*Berner, 2004*). Расчеты для четвертичного периода опирались в основном на данные по температуре и содержанию  $\text{CO}_2$  в атмосфере, полученные при расшифровке антарктических кернов льда (*Petit et al., 1999*). Данные были дополнены реконструкциями температуры Земли (*Мохов и др., 2003; Ясманов, 2002; Fischer et al., 1999*).

### 3. Карбонатное равновесие в водах архейского океана

Результаты первых оценок, выполненные для архейского океана (*Маккавеев, Сорохтин, 2005*), естественно, очень неопределенные. Слишком мало данных можно было использовать для задания граничных условий при расчетах.

Считается, что в раннем архее могли образоваться только мелководные морские бассейны со средними глубинами меньше 200 м, которые располагались преимущественно в экваториальном и тропическом поясах (*Развитие жизни...*, 2004). В позднем архее, около 3 млрд лет назад, океан распространился на умеренные и приполярные широты. Относительно глубоководные океанические впадины могли появиться в конце архея.

Основываясь на составе ювенильного раствора (*Богданов и др.*, 1978; *Зеленов*, 1972) полагают, что соленость первичного океана была близка к современной. Несколько иным было соотношение главных солеобразующих ионов. Больше содержалось хлора и натрия, так называемых «морских ионов», и меньше «речных ионов» — калия, магния, кальция, карбонатов. Для расчета состояния карбонатного равновесия, важен вопрос о содержании в воде ионов кальция и магния. От их содержания во многом зависит скорость осаждения карбонатов на дне океана. Отношение Ca/Mg в глинах осадочного чехла Русской равнины повышалось от докембрия до триаса практически на порядок (*Марков*, 1960). Небольшую интенсивность осаждения карбонатов кальция в древнем океане можно объяснить как недостатком Ca в водах, так и очень высоким содержанием в водах свободной  $\text{CO}_2$  и, соответственно, высокой растворимостью  $\text{CaCO}_3$ .

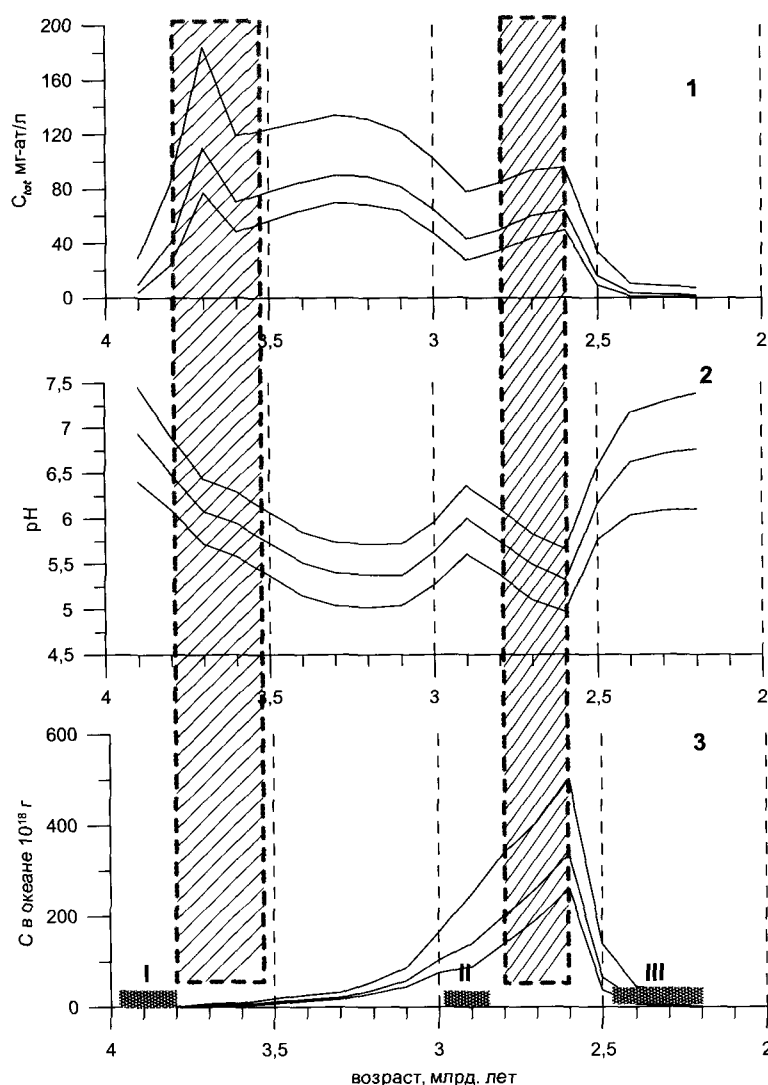
Видимо, отличным от современного было и соотношение форм растворенного неорганического углерода. В современном океане около 95 % его содержится в виде иона  $[\text{HCO}_3^-]$  и от 0,5 до 1,5 % приходится на растворенную  $\text{CO}_2$ , остальное приходится на ион  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . В прошлом, от момента образования гидросферы до 2,6 млрд лет назад преобладающая часть растворенного углерода могла содержаться в форме  $\text{CO}_2$  — от 20 до 80 % от  $C_{\text{tot}}$ , остальная часть приходилась на бикарбонат ион. Доля иона  $[\text{CO}_3^{2-}]$  и недиссоциированной кислоты мала.

Величина pH воды первичной гидросферы была около 6,5–7,5 ед. и снижалась до середины архейского времени почти до 5 ед (рис. 1). Более низкие величины pH были невозможны, поскольку исключали возможность образования твердых карбонатов. Значительное содержание растворенной  $\text{CO}_2$  уравнивалось более высоким, чем в настоящее время, содержанием ионов  $[\text{HCO}_3^-]$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . Дж. Валкер (*Walker*, 1983), рассматривая

возможные условия архейского океана, получил минимально возможную величину pH вод 5,7–5,8 ед. Его оценки показывают, что при меньшей величине pH было бы невозможным образование осадочных пород из карбонатов и сульфатов кальция. Однако, расчеты, лежащие в основе его оценок, выполнены со слишком большими упрощениями. В частности, величины констант диссоциации угольной кислоты и произведение растворимости для  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$  полагались постоянными, не зависящими от температуры и давления.

В период до 3,7 млрд лет назад проходило значительное увеличение величины  $C_{\text{tot}}$  в океане, которая в это время достигала своего абсолютного максимума (120–180 мг-ат/л) и затем резко падала (80–120 мг-ат/л). Это проходило на фоне постоянного снижения величины pH. Можно объяснить это тем, что при общем похолодании во время раннеархейского оледенения значительно увеличилась растворимость  $\text{CO}_2$  в водах Океана. Второй максимум содержания  $C_{\text{tot}}$  приходится на середину архея, около 3,4 млрд лет назад, когда уровень Мирового океана перекрыл гребни срединно-океанических хребтов (*Сорохтин*, *Сорохтин*, 1997). На это время приходятся и низкие величины pH вод (5–6 ед.). Продукты дегазации и, главное  $\text{CO}_2$ , стали поступать непосредственно в воду. Это привело к снижению темпов роста уровня  $\text{CO}_2$  в атмосфере, за счет перехода ее в ионы  $[\text{HCO}_3^-]$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . В результате усилилась и скорость выведения углерода из вод Океана. Последующее снижение содержания  $C_{\text{tot}}$  и повышение величины pH совпадает со среднеархейским высокогорным оледенением 2,9 млрд лет назад. Последнее значительное увеличение содержания  $C_{\text{tot}}$  (50–100 мг-ат/л) пришлось на период 2,6 млрд лет назад, в тоже время значительно падает величина pH, практически до своего минимума за всю историю Земли — 4,97–5,66 (среднее 5,3) ед. pH.

Практически все архейское время океан накапливал растворенный углерод. Общий его запас возрастал до тех пор, пока на самой границе архея и протерозоя (2,6 млрд лет назад) не произошла мощная разгрузка Океана от углерода, сопровождавшаяся и резким падением содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере. За относительно (в геологическом масштабе) краткий период падает общий запас растворенного неорганического углерода в Океане (с 300 и более  $10^{18}$  г до 10–45  $\cdot 10^{18}$  г) и величина



**Рис. 1.** Динамика карбонатного равновесия в водах океана для эпохи Архея. 1 — содержание растворенного неорганического углерода (мг-ат/л) в поверхностных водах; 2 — диапазон возможных изменений величины pH; 3 — общее содержание неорганического углерода в океане  $10^{18}$  г С (тонкие линии — пределы возможных величин, толстая линия — среднее значение). Штриховкой показаны эпохи образования железо-рудных формаций, I — раннеархейская, II — среднеархейская, III — гурунская ледниковые эры

$C_{\text{tot}}$  (с 160–180 мг-ат/литр до 2–10 мг-ат/литр). Величина pH увеличивается до 6–7 ед. Климатической реакцией на это событие (или причиной таких изменений) могло стать развитие Гуронского ледникового покрова на сформировавшемся тогда континенте — Моногея.

Исходя из предположения, что вся масса дегазированного из мантии углерода может аккумулироваться в 3-х основных резервуарах: атмосфере, гидросфере и осадочных породах, — была рассчитана скорость осаждения углерода на дне. За исключением последних 400 млн лет переход углерода, содержавшегося в атмосфере в виде  $\text{CO}_2$ , в осадочные породы был возможен только через воды

Мирового океана, да и в последние геологические этапы этот процесс доминировал над захоронением его на суше. Максимальная скорость накопления углерода в осадках, около  $170 \cdot 10^{12}$  г С/год, была получена 2,7 млрд лет назад (по оценкам О. Г. Сорохтина, более  $450 \cdot 10^{12}$  г С/год 2,5 млрд лет назад). В период 2,9–2,5 млрд лет скорость перехода углерода в осадки сохранялась высокой, около  $100 \cdot 10^{12}$  г С/год и более. Именно после этого периода, согласно реконструкции С. О. Сорохтина, уровень содержания  $\text{CO}_2$  и атмосферное давление Земли пришли к величинам, близким к современным. Заметное повышение скорости накопления углерода в осадках отмечено и в период

3,5–3,3 млрд лет назад, что совпадает со временем перекрытия водой срединно-океанических хребтов. Для эпохи от 100 млн лет назад до настоящего времени модель дала величину потока углерода в осадок около  $8\text{--}9 \cdot 10^{12}$  г С/год. Согласно работе (Романкевич, Ветров, 1997) в настоящее время захоронение углерода в донных осадках составляет  $37\text{--}360 \cdot 10^{12}$  г С/год, а если принимать во внимание только осадки ложа океана, —  $9\text{--}22 \cdot 10^{12}$  г С/год. По оценкам В. Е. Закруткина (1993) и А. Б. Роннова (Будыко, Ронов, 1979), начиная с плейстоцена скорость осаждения углерода составляет  $10\text{--}30 \cdot 10^{12}$  г С/год.

#### 4. Карбонатное равновесие в океанах протерозоя

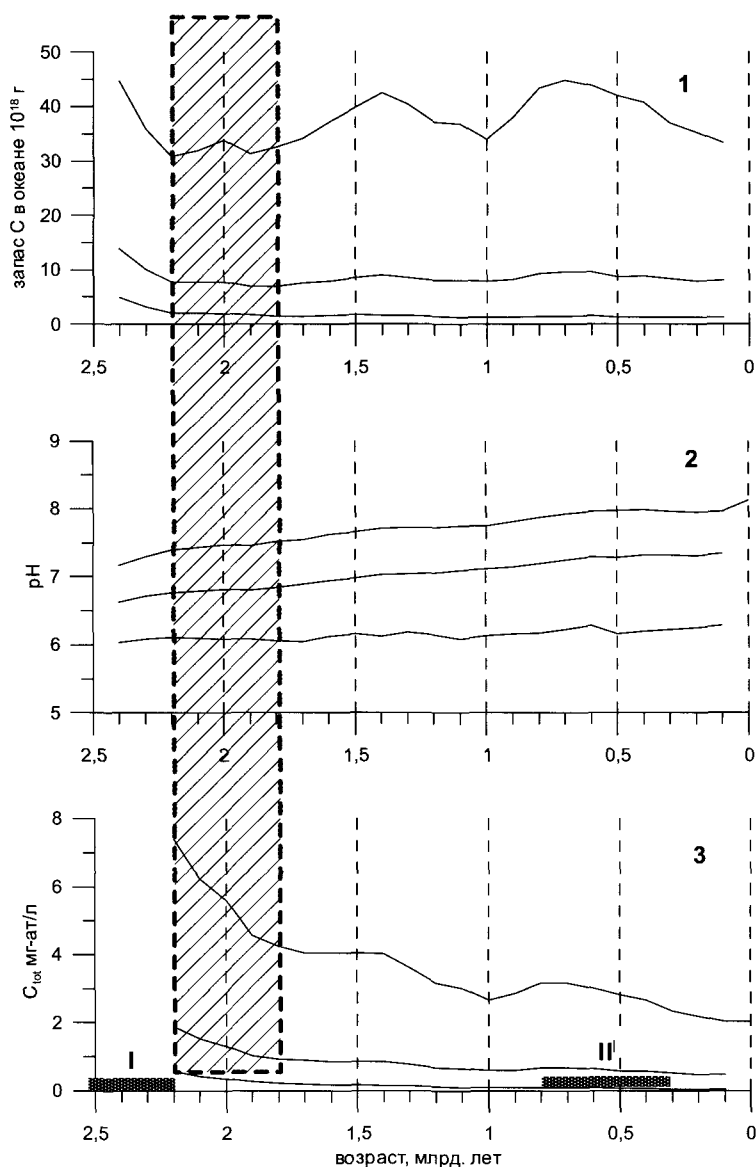
Считается, что в раннем протерозое 1,8 млрд лет назад уровень океана поднялся над гребнями срединно-океанических хребтов приблизительно на 400 м, т. е. на высоту, превышающую толщину деятельного слоя океана (Сорохтин, Сорохтин, 1997). В результате при поступлении  $\text{CO}_2$  ниже фотического слоя сильнее шел процесс подкисления вод, а скорость выведения углерода из вод Океана увеличилась из-за гидратации базальтовой океанической коры. По мнению большинства исследователей, соленость протерозойского океана была близка к современной. Однако Н. М. Страхов, основываясь на исследовании слоистости железистых кварцитов этого времени, считал, что содержание солей в водах было невысоким (Марков, 1960).

Океан в среднем протерозое и рифее, вероятнее всего, характеризовался устойчивой стратификацией со стагнацией глубинных вод, о чем, в частности, говорит широкое развитие в это время черных сланцев (Развитие жизни..., 2004; Проблемы зарождения и эволюции..., 2008). Застойный тип стратификации водоемов, помимо прочего, способствует и значительному накоплению растворенного неорганического углерода во всех его формах, и особенно в форме  $\text{CO}_2$ , как, например, происходит последние 10 тыс. лет в анаэробных водах Черного моря. Застойная стратификация вод Океана, по-видимому, продолжалась до эпохи оледенений, охватившей в конце рифея (около 800 млн лет назад) Лавразию и Гондвану.

Резкое снижение парциального давления  $\text{CO}_2$  на рубеже архея и протерозоя совпало (или привело) к столь же резкому похолоданию климата. Так, судя по расчетам, средние температуры земной поверхности примерно за 100 млн лет снизились с  $+50\text{--}+60^\circ\text{C}$  (2,6 млрд лет назад) до  $+6^\circ\text{C}$  (около 2,5 млрд лет назад). В результате сообщество архейских термофильных прокариот должно было уступить место более холодолюбивым бактериальным формам раннего протерозоя. С этими событиями в биоте океанов была связана еще одна революционная перестройка: в начале раннего протерозоя, по-видимому, появились первые эукариоты и, в частности, одноклеточные водоросли (Розанов, 2003; Федонкин, 2003; Fedonkin, 2003). Общей тенденцией было увеличение величины pH в водах палеозойского океана от 6–7 ед в начале эпохи до 6,5–8,0 ед в ее конце. При этом после значительного падения на границе архея и протерозоя среднее содержание  $\text{C}_{\text{tot}}$  снижалось (от 4–8 мг-ат/л до современного уровня), а общий запас углерода в Океане хотя и менялся в отдельные временные эпохи (от 30 до  $45 \cdot 10^{18}$  г С), но никакой определенной тенденции выделить было нельзя (рис. 2).

Гурунское (раннепротерозойское) оледенение сопровождалось значительным уменьшением содержания  $\text{C}_{\text{tot}}$  и увеличением величины pH (почти на 0,5 ед.). Снижился и общий запас углерода в Океане. Воды архейского океана, теплые и с низкой величиной pH могли растворять значительное количество солей металлов. После резкого похолодания в начале протерозоя, и снижения уровня растворенной  $\text{CO}_2$  могло произойти массовое выпадение из океанских вод различных рудных элементов. Предполагается, что так 2,5–2,3 млрд лет назад произошло образование крупных месторождений золота, урана, меди и полиметаллических руд (Сорохтин, Ушаков, 2002).

Период около 2,2–1,8 млрд лет назад в геологической летописи Земли очень четко фиксируется началом массового отложения железорудных формаций раннего протерозоя. Эти формации встречаются практически на всех континентах, и считается, что они образовались практически одновременно. На долю отложений этого возраста приходится 70–75 % мировых запасов железных руд (Сорохтин, Ушаков, 2002). В это время средняя величина pH океанических вод устойчиво перешла ве-

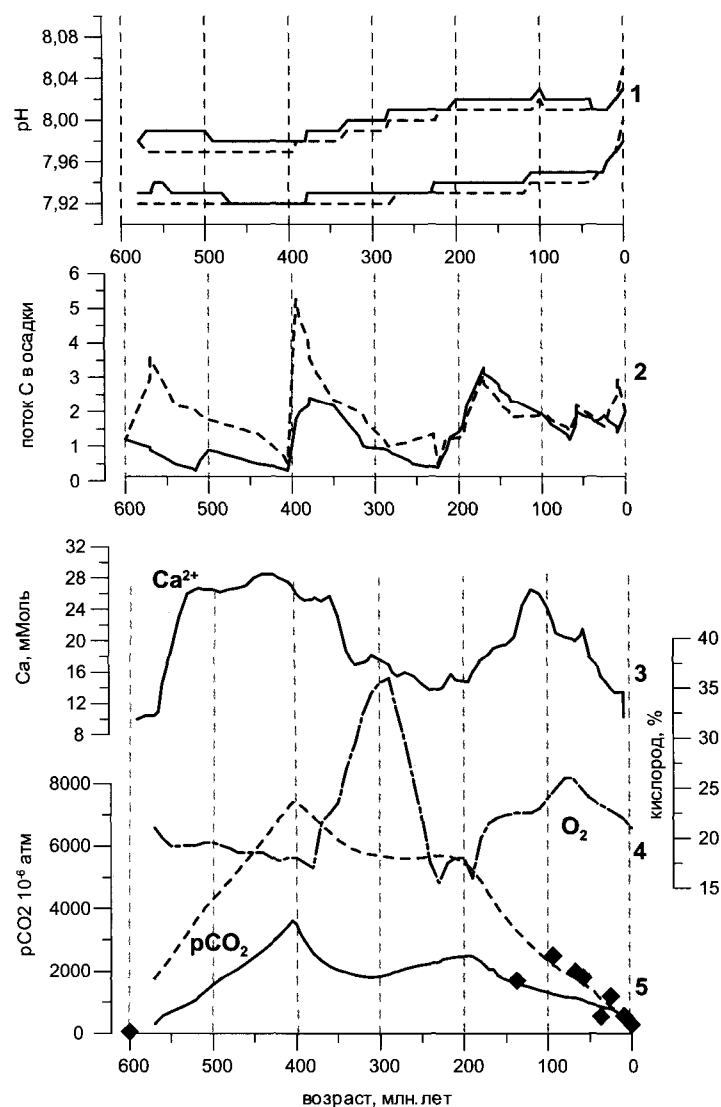


**Рис. 2.** Динамика карбонатного равновесия в водах океана для эпохи протерозоя. 1 — общее содержание неорганического углерода в океане  $10^{18}$  г С; 2 — величина содержания растворенного неорганического углерода (мг-ат/л) в поверхностных водах; 3 — диапазон возможных изменений величины рН (тонкие линии — пределы возможных величин, толстая линия — среднее значение). Штриховкой показана эпоха образования железо-рудных формаций, I и II — ледниковые эры

личину 6,5–7,0 ед. То есть воды океана из слабых становятся нейтральными, что не могло не отразиться на резком уменьшении растворимости солей металлов. Концентрация общего неорганического углерода продолжала падать, но его запас в Океане даже незначительно вырос за счет увеличения объема вод океана. Этот период, роста общего запаса углерода окончился 1,8 млрд лет назад, когда величины рН и  $C_{\text{tot}}$  и общий запас углерода в водах снизились. Это произошло, когда по модели О. Г. Сорохтина углерод, выделяющийся в зонах срединно-океанических хребтов, стал

поступать в воды, располагающиеся ниже основного термоклина.

В период с 1,8 до 1,4 млрд лет общий запас углерода в океане и величина рН возрастали. Затем до 1 млрд лет назад проходило значительное снижение  $C_{\text{tot}}$  и общего запаса углерода. Величина рН в этот период изменялась мало, хотя в отдельные временные промежутки наблюдалась и тенденция к ее снижению, что может говорить о повышении уровня содержания в воде растворенной  $\text{CO}_2$ . В конце протерозоя (0,8–0,6 млрд лет назад) выделяется Позднерифейская эра оледенений.



**Рис. 3.** Изменения в поверхностных водах океана для эпохи Фанерозоя. 1 — величины pH; 2 — скорости накопления карбонатного углерода в осадках  $10^{10}$  т углерода в тыс. лет; 3 — содержания кальция (мМоль) по работе (Berner, 2004); 4 — содержания кислорода в атмосфере в % по работе (Berner, 1999); 5 — величины парциального давления  $\text{CO}_2$ . Сплошной линией показаны данные, полученные по работе (Будыко, Ронов, 1979), пунктиром — по работе (Закруткин, 1993). Точками отмечены оценки величины  $p\text{CO}_2$  из литературных источников

Она характеризовалась повышением общего запаса углерода в океане (видимо, за счет увеличения его растворимости в водах), ростом величины  $C_{\text{tot}}$  и значительным увеличением pH.

### 5. Карбонатное равновесие в океанах фанерозоя

После ледникового периода в конце рифея появляются все группы животного и растительного мира, в результате чего морские экосистемы и трофическая цепь приобретают современный облик (Проблемы зарождения и эволюции..., 2008; Сорох-

тин, Ушаков, 2002). Приблизительно 400 млн лет назад жизнь выходит на сушу, и с тех пор появляется новая составляющая баланса углерода — связывание его наземными экосистемами. Максимальная интенсивность углеобразования приходится на верхний карбон, пермь и послемеловое время (Марков, 1960).

Во время фанерозоя происходит еще одно знаменательное событие в биологии. Скелеты водных организмов кембрийского времени не имели известковых скелетов, а состояли в основном из хитина и кремнезема (Проблемы зарождения и эволюции..., 2008; Развитие жизни..., 2004). В дальнейшем же организмы с известковым скелетом

широко распространяются в океане, образуя наиболее массовые виды его населения. По современным оценкам, это событие произошло между 600–500 млн лет назад. По мнению Я. В. Самойлова, это было вызвано недостатком кальция в воде; по мнению А. П. Виноградова и Н. М. Страхова, основной причиной отсутствия организмов с известковым скелетом был слишком высокий уровень содержания  $\text{CO}_2$ , что затрудняло для морских организмов извлечение из воды  $\text{CaCO}_3$ . Можно предположить и существование других причин, например, с чисто химической точки зрения, фактором препятствующим образованию карбонатных скелетов может выступать и неблагоприятное соотношение главных ионов океанской воды.

Исследования Я. В. Самойловым солей Соликамского и Стасфурского месторождений показали, что в пермское время (Цхештенное море) основной солевой состав вод был близок к современному. Только несколько выше было относительное содержание ионов хлора и натрия, ниже современного содержание магния. Содержание же кальция осталось практически неизменным. Н. М. Страхов отмечал, что широко распространенные в верхнемеловое время фораминиферы, кораллы, брахиоподы, морские ежи и головоногие моллюски очень чувствительны к отклонениям солености и, по его мнению, солевой состав Мирового океана отличался стабильностью.

Существующие реконструкции химического состава атмосферы (например, Будыко, Ронов, 1979; Лапенис, 1984; Монин, 1977 и многие другие) показывают, что в мезозое и кайнозое величина парциального давления  $\text{CO}_2$  в атмосфере могла достигать 1000–2000 млн<sup>-1</sup>атм. По проведенным расчетам  $p\text{CO}_2$  в поверхностных водах Океана, а следовательно и в атмосфере, могла в одни периоды фанерозоя превышать и 3000–7000 млн<sup>-1</sup>атм., а в другие снижаться практически до современных величин. На рис. 3 показано изменение величины  $p\text{CO}_2$  для периода от 600 млн лет назад до настоящего времени. Расчеты были проведены с применением данных о скорости осаждения углерода А. Б. Ронова (Будыко, Ронов, 1979) и из работы В. Е. Закруткина (1993). На этот график точками нанесены данные о величине парциального давления  $\text{CO}_2$  для различных эпох по работе (Монин, Шишков, 1979). Для подобного рода расчетов совпадение величин можно считать вполне

удовлетворительным, особенно для расчетов с применением скорости перехода карбонатов в осадок по А. Б. Ронову.

Начало фанерозоя отмечено значительным падением как  $p\text{CO}_2$  так и  $C_{\text{tot}}$ , проходящем на фоне окончания позднепермской эры оледенений. Наиболее низкие значения этих величин приходились, видимо, на первую половину кембрия. Затем в течение всего ордовика и силура проходило накопление углерода в атмосфере и в Океане. Максимальные величины  $p\text{CO}_2$  так и  $C_{\text{tot}}$  приходились на границу силура и девона (почти до 7000 млн<sup>-1</sup>атм. и 9 мг-ат/л соответственно).

На протяжении всего девона и половины карбона шла интенсивная разгрузка Океана от углерода. Минимальные значения как  $p\text{CO}_2$ , так и  $C_{\text{tot}}$  приходились на середину карбона. Во второй половине карбона, всей пермской эпохи и большей части триаса опять шло увеличение содержания углерода в водах Океана и повышение уровня  $\text{CO}_2$  как в атмосфере, так и в океане. Наибольшие их величины приходились, видимо, на конец триаса или его границу с юрой ( $C_{\text{tot}}$  около 8 мг-ат/л,  $p\text{CO}_2$  2500 млн<sup>-1</sup>атм). Всю юрскую эпоху и почти всю меловую шла разгрузка океана, сопровождающаяся падением  $C_{\text{tot}}$  (до 5 мг-ат/л) и  $p\text{CO}_2$  (до 1000–1200 млн<sup>-1</sup>атм). Последнее значительное (хотя и меньшее, чем два предыдущих) повышение уровня содержания углерода в Океане произошло на границе мела и палеогена.

Величина рН вод океана фанерозоя менялась меньше по сравнению с археем и палеозоем (рис. 3). Весь период с 500 млн лет назад до настоящего времени проходил плавный рост величины рН от 7,92–7,99 ед. до 7,98–8,10 ед. в настоящее время, за исключением периода 470–380 млн лет, когда могло быть незначительное падение этой величины. Период 350–250 млн лет назад с относительно небольшим увеличением величины рН и со значительным падением величины  $p\text{CO}_2$  в поверхностных водах океана (следовательно, и в атмосфере) совпадает с повышением содержания в атмосфере кислорода (Berner, 1999) и спадом содержания растворенного кальция (Berner, 2004). Слабые вариации величины рН (около 0,2 ед. рН) относительно изменчивости других компонентов карбонатной системы в эту эпоху свидетельствуют о том, что карбонатная система океана обладала большей буферной емкостью. Значительные изме-



нения содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере (от 300–500 до 3000–7000  $\text{млн}^{-1}$  атм.) и содержания  $\text{C}_{\text{tot}}$  (от 1,8–2,2 до 12–25 мг-ат/л) слабо отражались на окислительно-восстановительных условиях вод Мирового океана. Стабильность окислительно-восстановительных свойств позволяла океану поддерживать благоприятные условия для развития водной биоты в это геологическое время.

Можно отметить существование циклических изменений условий карбонатного равновесия Океана в фанерозое с периодом 150–200 млн лет. По аналогии с приведенными в работе (Монин, Шишков, 1979) данными о периодичности тектонико-магматических эпох (ТМЭ) можно предположить, что эти изменения будут отражать изменчивость, связанную с ритмами циклов конвекции вещества в мантии Земли. В подкрепление этого предположения можно использовать и то, что оценки времени возврата в систему «океан—атмосфера» захороненного в донных осадках углерода составляют 160–180 млн лет (Кузнецов, 1993).

Сравнение результатов расчетов с данными о скорости накопления карбонатов в древних осадках (Будыко, Ронов, 1979; Закруткин, 1993) показывает, что эпохи с большим объемом карбонатных пород не совпадают с эпохами высокого содержания углерода в системе «океан—атмосфера». Наибольшая интенсивность накопления карбонатных осадков совпадает со временем разгрузки океана и атмосферы от углерода, накопленного в предыдущие эпохи. Это можно объяснить тем, что постоянный рост содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере и в Океане будет скорее препятствовать осаждению карбонатов. Будет требоваться постоянное увеличение содержания ионов угольной кислоты для поддержания системы в равновесном состоянии. Напротив, падение общего уровня содержания  $\text{CO}_2$  вызовет увеличение pH, уменьшение произведения растворимости карбонатов и осаждение части ионов  $[\text{HCO}_3^-]$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$  в виде различных соединений (как правило, карбонатов кальция и магния) до достижения нового равновесного состояния. Это может объяснить и тот факт, что в современной эпохе, характеризующейся достаточно постоянным ростом атмосферной  $\text{CO}_2$ , редко наблюдаются условия способствующие хемогенному осаждению карбонатов. Исключение составляют некоторые ограниченные бассейны (например, озеро Иссык-Куль и Каспийское море), где

благодаря постоянной разгрузке вод от избыточной углекислоты создаются подходящие условия, то есть карбонатная система должна компенсировать постоянный отток  $\text{CO}_2$  из воды в атмосферу.

## 6. Изменения карбонатного равновесия в океане четвертичного периода

Мировой океан в четвертичное время практически полностью имел современные черты. Объем вод и средняя глубина испытывали небольшие изменения, главным образом вызванные связыванием части воды в ледниковых шапках и мерзлотных породах. Видовой состав водной биоты и структура трофических связей мало отличались от современной эпохи. Расчеты показали, что за это время средняя величина pH поверхностных вод менялась от 8,02 ед. (в теплые периоды) до 8,23 ед. (в эпохи похолодания). Весь диапазон возможных изменений (обеспечивающий достаточную степень насыщенности вод карбонатами кальция и магния) величины pH в поверхностных водах в четвертичное время — от 7,95 до 8,32 ед. Изменение величины  $\text{pCO}_2$  для поверхностных вод было от 274 до 448  $\text{млн}^{-1}$  атм. На рис. 4 видны достаточно четкие изменения с периодом около 100 тыс. лет. Эпохи с максимальными величинами pH и минимальными  $\text{pCO}_2$  в поверхностном слое приходятся приблизительно на 25, 140, 260 и 350 тыс. лет назад. Максимумы величины  $\text{pCO}_2$  и минимальные значения pH были 5, 130, 240, 330 и 410 тыс. лет назад.

Цикличность изменений карбонатного равновесия в четвертичное время может быть соотнесена с циклическими изменениями климата, связанными с прецессией оси вращения Земли и ее орбиты. Во всяком случае в изменении величин pH и  $\text{pCO}_2$  поверхностных вод можно выделить цикличность, близкую к циклам Миланковича, которые составляют около 21 тыс. лет (Бялко, 1989), или, скорее, к результирующей наложения этих циклов прецессии земной орбиты при вращении вокруг Солнца — 22 и 40 тыс. лет (Большаков, 2005). На фоне этих циклических изменений величин pH и  $\text{pCO}_2$  наблюдаются многочисленные неравномерные осцилляции. Это может быть отражением значительных колебаний исходных

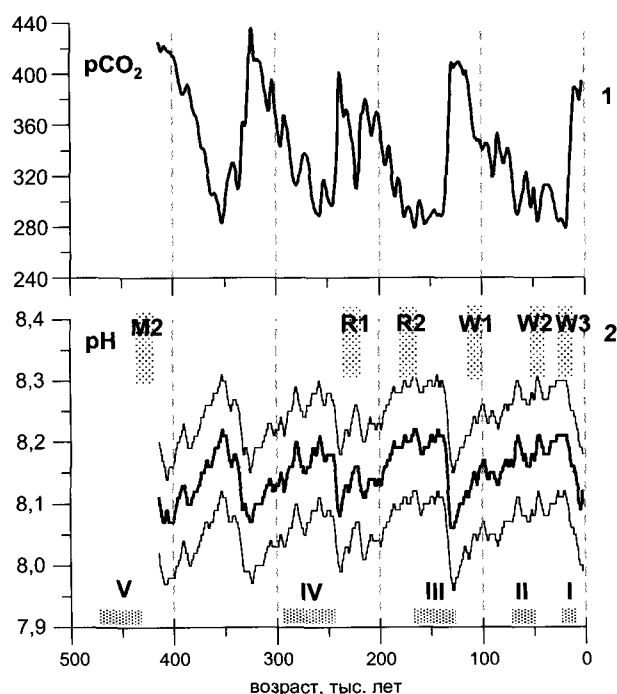


Рис. 4. Динамика карбонатного равновесия в водах океана для эпохи плейстоцена. 1 — величина  $p\text{CO}_2$  ( $\text{млн}^{-1}$  атм); 2 — диапазон возможных величин (тонкие линии) и средние значения (толстая линия) pH в ед. шкалы NBS для поверхностных вод. Сверху показаны стадии оледенений: W1, W2, W3 — Вюрм; R1, R2 — Рисс; M2 — Миндель. Внизу стадии оледенений: I — Калининская, II — Нижневогдальская, III — Московская, IV — Днепровская, V — Донская

данных по составу атмосферных включений в ледовые керны (главным образом, из-за погрешности определений). С другой стороны, эти колебания могут характеризовать вариации состава атмосферы и климата с более коротким временным периодом, например циклов солнечной активности.

Кроме того, величина этих отклонений (для  $p\text{CO}_2$ ), как правило, не превышает естественные вариации содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере, наблюдаемые в настоящее время (Conway *et al.*, 1994), и они могут просто отмечать локальные изменения химического состава атмосферы на момент образования газовых включений. Характер изменений содержания  $\text{CO}_2$ , полученный в результате расчетов, хорошо согласуется и с другими, независимыми исследованиями. Так, для последних 200 тыс. лет эпохи с низким (менее  $290 \text{ млн}^{-1}$  атм.) и высоким (более  $400 \text{ млн}^{-1}$  атм.) содержанием  $\text{CO}_2$  в атмосфере хорошо согласуются с палеорекострукциями климата, выполненными по планктонным фораминиферам в осадках Охотского моря (Бараш и др., 2005).

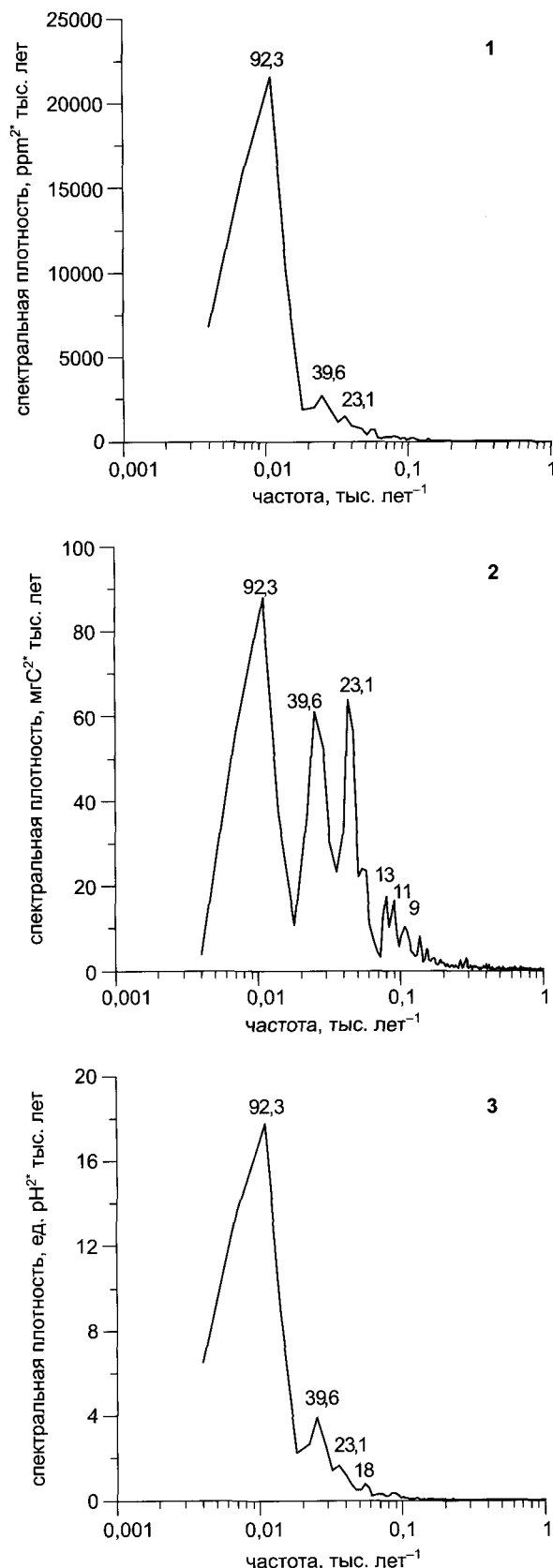


Рис. 5. Амплитудно-частотный спектр изменения в поверхностных водах Мирового океана в четвертичное время величин: 1 —  $p\text{CO}_2$ , 2 —  $C_{\text{tot}}$ , 3 — pH

После проведения амплитудно-частотного анализа результатов палеореконструкции кислотно-восстановительных условий проявились циклы с периодом около 92, 40 и 20–30 тыс. лет (рис. 5). Циклы 96 и 40 тыс. лет в ряду других были выделены В. А. Большаковым (Большаков, 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 93 и 39,6 тыс. лет. Временной ряд, полученный в модели, был, вероятно, слишком короток (около 400 тыс. лет) чтобы проявился еще один из выделяемых В. А. Большаковым 125 тысячилетний цикл, отражающий основной эксцентриситетный период.

Уже с середины фанерозоя величина pH поверхностных вод менялась 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  $C_{tot}$  в поверхностных водах (рис. 5) 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, около 40 тыс. лет, проявляется несколько слабее для величин pH и  $pCO_2$ . Остальные циклы проявляются в основном только для величины  $C_{tot}$ . 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 для термодинамической теории карбонатного равновесия. Возможно и то, что изменения этих величин компенсировались изменениями  $C_{tot}$ . Поскольку растворение или осаждение карбонатного углерода и переход компонентов карбонатной системы из одной формы в другую — это основные механизмы, позволяющие поддерживать стабильность кислотно-восстановительных условий вод, изменение содержания растворенного неорганического углерода должно в большей степени реагировать на климатические изменения.

Изменения величин pH и  $pCO_2$  проходило во времени не симметрично. Рост содержания  $CO_2$  в поверхностных водах (следовательно, и в атмосфере) и падение величины pH проходили за относительно короткий промежуток времени, обратный же процесс был достаточно длителен. Наиболее выраженный 92 тысячилетний цикл разбивается примерно на следующие стадии: фаза роста содержания  $CO_2$  — около 20 тыс. лет; фаза падения  $CO_2$  — около 60 тыс. лет. Примерно то же соотношение фаз роста и падения содержания  $CO_2$  можно ожидать и для более короткопериодной составляющей (23 тыс. лет). Эта асимметрия хорошо соотносится с палеогляциологическими данными. Считается, что после максимального распространения последнего европейского покровного оледенения (20–25 тыс. лет назад) деградация ледникового покрова проходила во времени неравномерно, но с очень высокой скоростью: от 190–200 м/год на начальной стадии деградации до 400–500 м/год на поздних стадиях (Чеботарева, 1969), — что значительно превышало скорость его наступления.

## 7. Прогноз возможных изменений

За последние 400 тыс. лет неоднократно сменяли друг друга эпохи с теплым и холодным климатом, которые отражались и на состоянии карбонатного равновесия Мирового океана. На фоне изменений в десятки и сотни тысяч лет проходили изменения более дробных масштабов, вызванные особенностями переноса вещества в системе «океан—атмосфера» (глобальная циркуляция океана и атмосферы), циклами развития водной биоты, биохимическими процессами синтеза и распада органического вещества, синоптическими процессами и, наконец, процессами химической перестройки карбонатного равновесия.

Расчеты показывают, что сейчас мы находимся на самом пике роста  $CO_2$ . После некоторого времени, когда предсказывался безудержный рост уровня атмосферной  $CO_2$  и температуры поверхности Земли, сейчас все большее количество исследователей склоняется к заключению, что в ближайшие десятилетия (или столетия) будет ожидаться похолодание климата, снижение уровня  $CO_2$

с атмосфере и гидросфере. А в отдаленном будущем — новая ледниковая эпоха. Резкое изменение содержания парниковых газов в атмосфере (например, в результате техногенного воздействия) может при некоторых условиях вызвать увеличение глобальной температуры, но это будет носить кратковременный (с геологической точки зрения) характер. Расчет орбитальных составляющих изменения климата для ближайших 100 тыс. лет (Большаков, 2003) показывает, что, если не принимать во внимание антропогенное воздействие, нас ожидает новая ледниковая эра с двумя стадиями оледенения через 20–21 и 59–60 тыс. лет. Это совпадает и с результатами анализа естественных циклов изменения кислотно-восстановительных условий вод океана.

За последний исторический период Европа (возможно, и весь остальной мир) пережила три климатических эпохи: малый климатический оптимум в VIII–XII в.; малый ледниковый период в XIII–XVIII в.; потепление, которое продолжается в настоящее время. В своем исследовании Е. П. Борисенков и В. М. Пасецкий (1988), проанализировав летописные источники более чем за 1000 лет, показали, что при переходе от одной климатической эпохи к другой значительно возрастает количество метеорологических экстремумов. С этим эффектом можно связать (с поправкой на временные масштабы) увеличение осцилляций величин pH и  $p\text{CO}_2$  в периоды перехода от теплого к холодному периодам, полученным при моделировании. Смены холодных и теплых эпох происходят не постепенно год от года, а выражаются «в увеличении необычайных природных явлений, в усилении межсезонной изменчивости, в длительности группировок особо опасных метеорологических явлений» (Борисенков Е. П., Пасецкий, 1988). Этот эффект увеличения «метеорологических экстремумов» наблюдается и в настоящее время. В последние десятилетия в различных частях Земли наблюдаются крупные климатические аномалии, повторяемость которых возрастает.

## Заключение

Это один из возможных (по мнению автора, наиболее вероятных) сценариев эволюции составляющей временной изменчивости карбонатного

равновесия океана в геологическом прошлом. Основная ценность данной работы состоит в разработке подходов и разработке алгоритмов расчетов для исследования изменений химических условий (в данном случае карбонатного равновесия и окислительно-восстановительных свойств). Результаты расчетов хорошо согласуются со многими геологическими и биологическими этапами развития Земли и не противоречат термодинамической теории карбонатного равновесия.

Наиболее крупномасштабная составляющая изменчивости карбонатного равновесия связана с планетарными процессами эволюции Земли и дегазации мантии. Эта составляющая изменчивости в архейское время характеризовалась двумя значительными пиками (в середине и конце этого геологического времени), значительным падением содержания углерода на границе архея и протерозоя.

Второй по временному масштабу составляющей можно считать квазипериодические изменения с периодом 150–200 млн лет, предположительно связанные с ритмами циклов конвекции вещества в мантии Земли.

Изменения карбонатного равновесия и кислотно-восстановительных свойств Мирового океана в четвертичное время представляются результатом наложения нескольких естественных циклов, связанных предположительно с изменениями орбитальных параметров Земли.

Характер временной зависимости содержания  $\text{CO}_2$  и температуры в плейстоцене может наводить на мысль, что современное повышение уровня атмосферной углекислоты и температуры земной поверхности не связаны с антропогенным поступлением парниковых газов, а представляют фазу естественных циклов изменения содержания  $\text{CO}_2$  в системе «океан—атмосфера». Хотя, возможно, техногенная деятельность накладывается на естественный ход этих параметров, значительно ускоряя его во времени.

Рост содержания  $\text{CO}_2$  как в атмосфере, так и в верхнем деятельном слое океана проходит за относительно короткое время (порядка 2–3 тыс лет). Скорее всего, здесь включается механизм обратных связей, когда рост температуры вызывает высвобождение дополнительного количества  $\text{CO}_2$  и метана за счет уменьшения растворимости газов в воде и расконсервации углерода при разрушении мерзлотных пород, увеличении содержания водя-

ного пара в атмосфере. Это в свою очередь вызывает дальнейшее повышение средней глобальной температуры Земли. Обратное уменьшение температуры и содержания CO<sub>2</sub> происходит за значительно большее время. Но предполагается, что и здесь включался саморазвивающийся процесс с положительными обратными связями.

Неясен механизм, инициирующий смену теплых и холодных периодов. Возможно, это изменения орбитальных характеристик Земли (Большаков, 2003; Сорохтин, Ушаков, 1998) или изменения глобальной циркуляции Мирового океана и его уровня (Карнаухов, 1994, 1996; Семилетов, 1995), или другие процессы. Этой проблеме в последние годы посвящено значительное количество исследований, и их анализ и систематизация — это тема для самостоятельного исследования, выходящего за пределы данной работы

Анализ естественных циклов изменения карбонатного равновесия в четвертичное время позволяет предположить, что можно ожидать скорой остановки роста как величины pCO<sub>2</sub>, так и глобальной температуры земной поверхности. Но выделение дополнительного углерода в результате деятельности человека может значительно изменить скорость этого процесса. Поскольку скорость переноса CO<sub>2</sub> через поверхность раздела вода—воздух значительно выше, чем скорость его перераспределения внутри толщи вод, естественный механизм регулирования в карбонатной системе верхнего слоя вод может просто не успевать справляться с таким вмешательством. С другой стороны, нет единодушного мнения о роли техногенного CO<sub>2</sub> в изменении климата, высказываются и мнения о том, что в настоящее время происходят вполне естественные изменения климата, связанные с природными ритмами. Это в данном случае хорошо подтверждается модельными расчетами.

## Литература

- Бараиш М. С., Чеховская М. П., Бибо Н. и др. (2005) О четвертичной палеоокеанологии юго-восточной части Охотского моря по литологии и планктонным фораминиферам. // *Океанология*. 2005. Т. 45. № 2. С. 273–285.
- Богданов Ю. А., Каплин П. А., Николаев С. Д. (1978) Происхождение и развитие океана. М.: Мысль. 1978. 160 с.
- Большаков В. А. (2003) Новая концепция орбитальной теории палеоклимата. М.: Из-во МГУ, 2003. 256 с.
- Борисенков Е. П., Пасецкий В. М. (1988) Тысячелетняя летопись необычных явлений природы. М.: Мысль. 1988. 522 с.
- Будыко М. И., Ронов А. Б. (1979) Эволюция химического состава атмосферы в фанерозое // *Геохимия*. 1979. № 5. С. 643–653.
- Бялко А. В. (1989) Наша планета — Земля. М.: Наука. 1989. 237.
- Закруткин В. Е. (1993) О масштабах накопления органического вещества в докембрии и фанерозое // *Проблемы доантропогенной эволюции биосферы*. М.: Наука, 1993. С. 202–212.
- Зеленов К. К. (1972) Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука. 1972. 207 с.
- Карнаухов А. В. (1994) Динамика оледенений в Северном полушарии как автоколебательный релаксационный процесс // *Биофизика*. 1994. Т. 39. № 6. С. 1094–1098.
- Карнаухов А. В. (1996) Парниковая катастрофа и проблемы устойчивого развития человеческой цивилизации. *Биофизика*. 1996. Т. 41. № 2. С. 523–526.
- Карнаухов А. В. (2001) Роль биосферы в формировании климата Земли // *Биофизика*. 2001. Т. 46. Вып. 6. С. 1138–1150.
- Кузнецов А. П. (1993) О фотосинтезе, биотическом балансе и трофической структуре морской донной биоты // *Известия АН. Серия биологическая*. 1993. № 2. С. 287–304.
- Лапенис А. Г. (1984) Связь парциального давления углекислого газа с уровнем критической глубины карбоната накопления в океане // *Метеорология и гидрология*. 1984. № 9. С. 66–73.
- Маккавеев П. Н., Сорохтин О. Г. (2005) Опыт реконструкции карбонатного равновесия древнего океана. // *Океанология*. 2005. Т. 45. № 3. С. 374–380.
- Марков К. К. (1960) Палеогеография (историческое землеведение). Изд. второе. М.: Изд-во МГУ, 1960. 268 с.
- Монин А. С. (1977) История Земли. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 224 с.
- Монин А. С., Шишков Ю. А. (1979) История климата. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 407 с.
- Мохов И. И., Безверхний В. А., Карпенко А. А. (2003) Циклы Миланковича и эволюция характеристик климатического режима и состава атмосферы по данным ледяных кернов с антарктической станции Восток // *Материалы гляциологических исследований*. 2003. Т. 95. С. 3–8.
- Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Под ред. Э. М. Галимова. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS, 2008. 552 с.

- Развитие жизни в океане. Отчет по программе № 6 Отделения наук о Земле РАН: «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции». М.: ИО РАН, 2004. 68 с.
- Розанов А. Ю. (2003) Ископаемые бактерии, седиментогенез и ранние стадии эволюции биосферы // Палеонтологический журнал, 2003. № 6. С. 3–11.
- Романкевич Е. А., Ветров А. А. (1997) Потоки и массы органического углерода в океане // Геохимия. 1997. № 9. С. 945–952.
- Семилетов И. П. (1995) Углеродный цикл и глобальные изменения в прошлом и настоящем. Химия морей и океанов / ред. О. К. Бордовский, А. Г. Розанов. М.: Наука. 1995. С. 130–154.
- Семилетов И. П. (2005) Цикл углерода в системе «атмосфера—суша—шельф» в восточной Арктике // Автореф. дисс. ... д. геогр. наук. М., 2005. 39 с.
- Сорохтин Н. О., Сорохтин О. Г. (1997) Высота стояния континентов в геологической истории Земли // Докл. РАН. 1997. Т. 354. № 2. С. 234–237.
- Сорохтин О. Г., Ушаков С. А. (1998) Влияние океана на состав атмосферы и климата Земли // Океанология. 1998. Т. 38. № 6. С. 928–937.
- Сорохтин О. Г., Ушаков С. А. (2002) Развитие Земли. М.: Изд-во МГУ, 2002, 560 с.
- Федонкин М. А. (2003) Сужение геохимического базиса жизни и эвкалириотизация биосферы: причинная связь // Палеонтологический журнал. 2003. № 6. С. 1–8.
- Чеботарева Н. С. (1969) Общие закономерности деградации валдайского оледенения. Последний ледниковый покров на северо-западе Европейской части СССР / Ред. И. П. Герасимов. М.: Наука. 1969. С. 276–299.
- Ясманов Н. А. (2002) Глобальное потепление: кто виноват? // Энергия. 2002. № 10. С. 17–24.
- Berner R. A. (2004) A model of calcium, magnesium and sulfate in seawater over Phanerozoic time // American Journal of Science. V. 304. May 2004. P. 438–453.
- Berner R. A. (1999) Atmospheric oxygen over Phanerozoic time // Proceedings of the National Academy of Sciences. V. 96. Issue 20. September 27. 1999. P. 10955–10957.
- Conway T. J., Tans P. P., Waterman L. S. et al. (1994) Evidence for interannual variability of carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network // Journal of Geophysical Research. 1994. V. 99, № D11. P. 22831–22855.
- Fedonkin M. A. (2003) The origin of the Metazoa in the Light of the Proterozoic fossil record // Paleontological Research, 2003. V. 7. № 1. P. 9–41.
- Fischer H., Wahlen M., Smith J., et al. (1999) Ice core records of atmospheric CO<sub>2</sub> around the last three glacial terminations. Science, 1999. V. 283. P. 1712–1714.
- Makkaveev P. N. (2007) The changing of the carbon equilibrium of the World Ocean of the geological shale of time. Int. symp. “Origin and Evolution of Biosphere and Photonics of Nucleic Acids”. Terskol. Russia. 6–10 august 2007. Abstracts. Изд-во ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2007. С. 29.
- Petit J. R., Jouzel J., Raynaud D. et al. (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core // Antarctica. Nature, 1999. V. 399. P. 429–438.
- Walker C. G. (1983) Possible limits of the composition of Archaean ocean. // Nature. 1983. V. 302. № 5908. P. 518–520.
- Wolf-Gladrow D. A., Riebesell U. (1997) Diffusion and reactions in the vicinity of plankton: a refined model for inorganic carbon transport // Marine Chemistry. 1997. V. 59. P. 17–34.
- Zeebe R. E., Wolf-Gladrow D. A., Jansen H. (1999) On the time required to establish chemical and isotopic equilibrium in the carbon dioxide system in seawater. // Marine Chemistry. 1999. V. 65. P. 135–153.

---

## ФЕНОМЕН «ШУНЬГА» И ЕГО АНАЛОГИ

---

*М. М. Филиппов, Н. С. Бискэ*

*Институт геологии Карельского научного центра РАН.  
filipov@krc.karelia.ru*

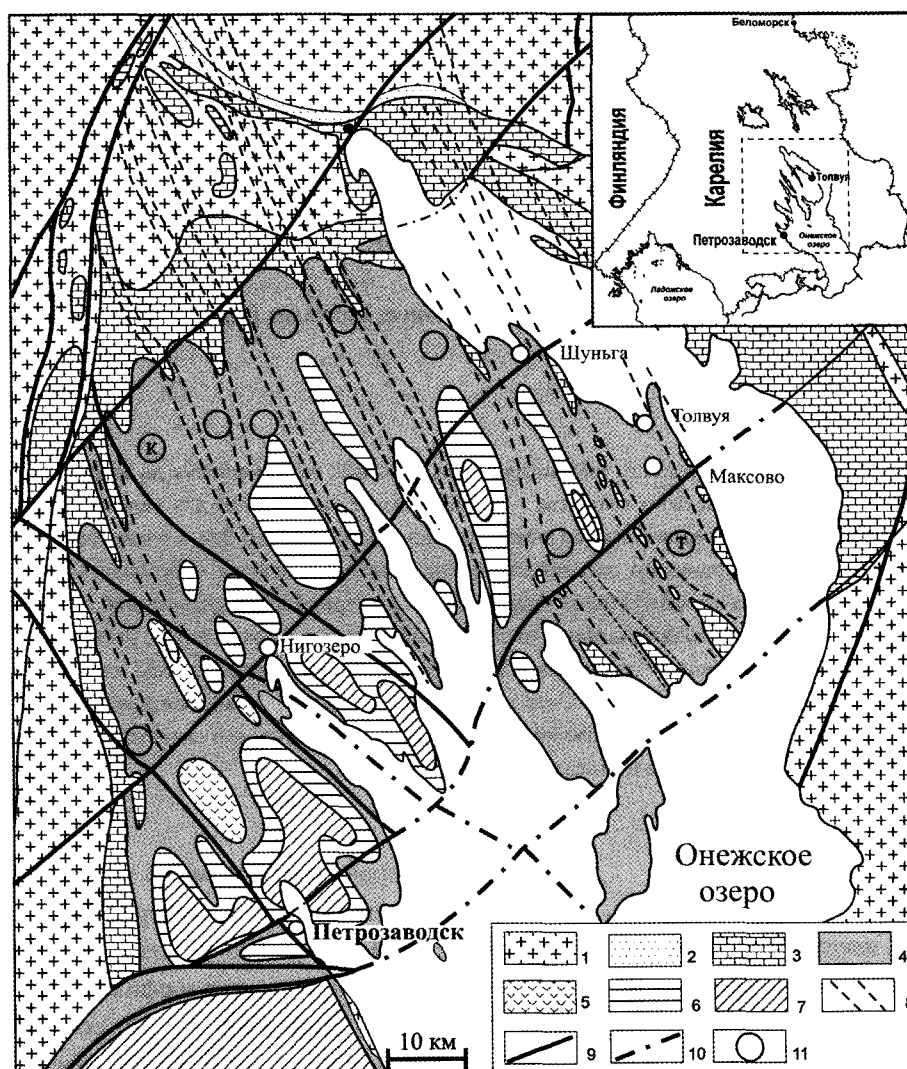
Установленная последовательность взаимосвязанных событий: от накопления до вторичного концентрирования и рассеивания органического вещества — характеризует уникальный для палеопротерозоя феномен «Шуньга», наиболее полно исследованный в Онежском осадочном бассейне. Здесь очевидны признаки накопления гигантских объемов первичного органического вещества; установлены многочисленные купольные и субпластовые локальные тела высокоуглеродистых пород с характерной дифференциацией состава первичного органоминерального вещества; выявлены многочисленные проявления антраксолитов, указывающие на реализованный полномасштабный процесс генерации углеводородов, широко представлены их коллекторы; сохранились следы переотложения как первичного, так и новообразованного органического вещества. В статье приведены доказательства существования одновозрастных бассейнов-аналогов, что свидетельствует о глобальном проявлении этого природного явления в палеопротерозое.

### Введение

На древних щитах в нижнем протерозое в период 2,10–1,85 млрд лет назад отмечается гигантское накопление биогенного органического вещества (ОВ), последующее его массовое вторичное концентрирование и рассеивание. Об огромных объемах первичной аккумуляции ОВ, помимо содержания углерода в пелитовых породах, свидетельствуют значительные площади сохранившихся палеопротерозойских структур и большие мощности черносланцевых отложений. Вторичное перераспределение ОВ на стадии мезокатагенеза фиксируется многочисленными проявлениями процессов генерации, миграции и накапливания в ловушках углеводородов (УВ). Рассеивание первичного и вторичного ОВ преимущественно связано с его переотложением. На территории Онежской синклинойной структуры Фенноскандинавского щита совокупность указанных геологических событий к настоящему времени исследована достаточно полно, поэтому предлагается именовать ее феноменом «Шуньга». Структура оказалась благоприятным объектом для изучения феномена, поскольку на

ее территории основные признаки этого природного явления широко представлены и довольно хорошо сохранились благодаря низкому уровню регионального метаморфизма. Ближайшими аналогами Онежского палеобассейна являются: на Канадском щите — Айрон Ривер-Кристалл Фэллс, на территории Воронежского массива — Тим-Ястребовская структура, в западной Африке — бассейн Франсвилль (Габон). Этот список далее будет существенно расширен. Полнота изученности палеобассейнов разная, однако в пределах каждого из них описаны осадочные породы как с фоновым, но довольно большим по отношению к кларкам осадочных пород содержанием  $C_{орг}$  (5–7 %), так и с экстремально высоким — выше 20 %. Наблюдаются также признаки эпигенетического перераспределения ОВ путем интрузии и экструзии органоминерального вещества, массовой генерации и миграции УВ, гипергенного разрушения пород с ОВ и ловушек УВ, перезахоронения битумов и остаточного ОВ с терригенным материалом.

В работе приведены результаты многолетних исследований феномена в Онежском палеобассейне и в бассейнах-аналогах.



**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта Онежской структуры (Билибина и др., 1991, с изменениями). 1 — архейские супракrustальные породы и гранитоиды; 2–7 — надгоризонты вулканогенно-осадочных пород нижнего протерозоя: 2 — Сариолийский, 3 — Ятулийский, 4–5 — Людиловский (4 — заонежская свита, 5 — суйсарская свита), 6 — Калевицкий (кондопожская, вашозерская свиты), 7 — Вепсийский (шокшинская, петрозаводская свиты); 8 — зоны складчато-разрывных дислокаций; 9–10 — основные транс- и межблоковые разломы: 9 — установленные, 10 — предполагаемые; 11 — синклинали второго порядка, в т. ч.: Т — Толвуйская, К — Кондопожская. На врезке: географическое положение Онежской структуры

## 1. Основные признаки феномена «Шуньга»

Онежская синклинирная структура размером около  $130 \times 120$  км расположена на юго-востоке Карельского кратона (рис. 1). На архейском основании залегают осадочные, вулканогенно-осадочные и вулканогенные породы раннего протерозоя, последовательно объединенные в свиты, горизонты, надгоризонты (Общая..., 2002). По мнению ряда исследователей (Ахмедов, 1995; Билибина и др., 1991; Геология..., 1982), структура является наложенной протоплатформенной нижнепротерозой-

ской впадиной, контролируемой системой глубинных разломов. Другие исследователи рассматривают ее как часть долгоживущей рифтовой системы (Суйсарский, 1999) либо как не получивший развития авлакоген, геодинамически связанный с людиловскими структурами растяжения коры (Хейсканен, 1990). М. Г. Леонов (2004) считает, что внутриплитная отрицательная морфоструктура сформирована в результате длительного перманентно-прерывистого прогибания земной коры; в ее развитии присутствует как надрегionalный режим деформации консолидированной коры, так и regionalный режим объемного сдвигового те-



чения, проявленного на разных уровнях корового слоя. Впадина заполнена осадочно-вулканогенными образованиями карельского комплекса общей мощностью до 3,0 км. Осадконакопление на разных этапах становления структуры сопровождалось преимущественно базальтовым платформенным вулканизмом.

Структуры второго порядка представлены субпараллельной системой синклинальных и антиклинальных складок, ориентированных в северо-западном направлении. Узкие гребневидные антиклинали, сложенные интенсивно дислоцированными породами, разделяют широкие пологие синклинали слабодеформированных пород. Т. В. Билибина и др. (1991) сопоставляют антиклинальные структуры с зонами складчато-разрывных дислокаций, а их ятулийские «карбонатные ядра» — с линейной системой диапиров. Большая часть складчатых деформаций сформирована в течении свекофеннского тектонического этапа (около 1,75 млрд лет назад) при метаморфизме зеленосланцевой фации. ОВ по уровню углефикации соответствует метаантрацитово-стадии.

### 1.1. Признаки массового накопления биогенного ОВ

Основная масса углерода заключена в верхней подсвите заонежской свиты людиковийского надгоризонта. Накопление ОВ приурочено к формированию глинисто-карбонатных осадков и происходило в условиях мелководного бассейна с синхронным базальтовым вулканизмом. Согласно решению РМСК (1992), возрастные рубежи людиковийского надгоризонта в настоящее время определяются как  $2080 \pm 20$  млн лет — нижний и  $1950 \pm 10$  млн лет — верхний. Верхняя граница заонежской свиты, вероятнее всего, приходится на рубеж  $2000 \pm 10$  млн лет (Суйсарский..., 1999). Интрузивные образования представлены силлами и дайками габбродолеритов и габброперидотитов возрастом 1980 млн лет. На большей части территории Онежской структуры силлы совместно с покровами и потоками базальтов составляют приблизительно половину разреза заонежской свиты.

Заонежская свита подразделяется на две подсвиты (Геология..., 1982; Купряков, Михайлов, 1988): нижнюю — осадочную карбонатно-глинистую — и верхнюю — осадочно-вулканогенную, в которой и находится основная масса углеродсодержащих пород (рис. 2).

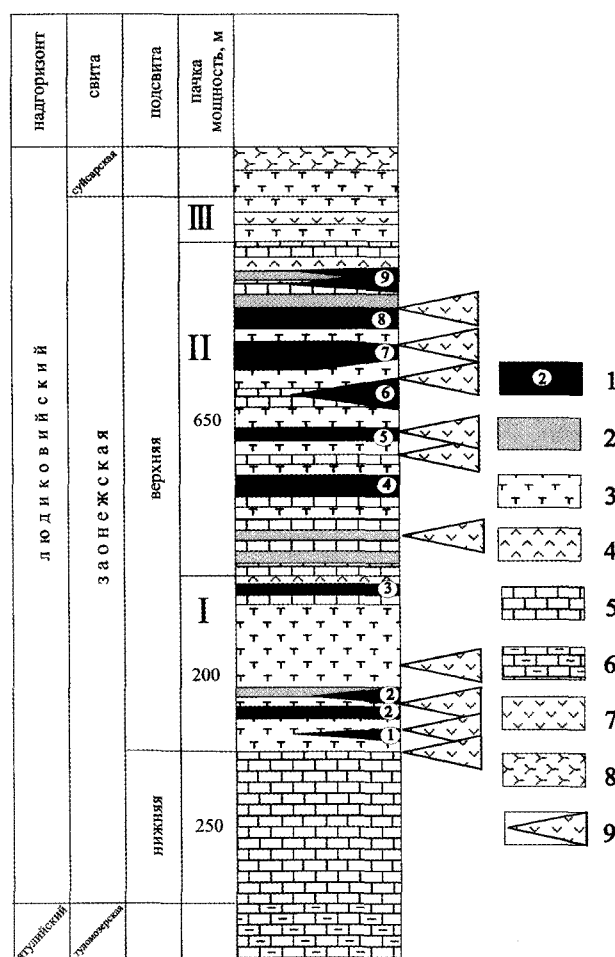


Рис. 2. Стратиграфическая колонка заонежской свиты Толвуйской синклинали. 1 — горизонт углеродсодержащих пород и его номер; 2 — алевролиты; 3 — туффы и базальтовые туфы; 4 — лидиты; 5 — доломиты, карбонатные сланцы; 6 — доломиты, алевролиты; 7 — базальты; 8 — основные и ультраосновные лавы суйсарской свиты; 9 — местоположение силлов габбродолеритов

Нижняя подсвита в основании сложена полевошпат-кварцевыми песчаниками и алевролитами с карбонатным и слюдисто-карбонатным цементом, базальтовыми туфами и туффитами, затем ритмичным переслаиванием углеродсодержащих кварц-серицитовых, кварц-серицит-хлоритовых и кварц-серицит-хлорит-карбонатных сланцев с вкрапленностью сульфидов, тонкозернистыми слюдисто-кварцево-доломитовыми породами с характерной микроритмичной слоистостью — «кривозеритами», и горизонтально-слоистыми кварц-полевошпатовыми мелкозернистыми песчаниками, алевролитами и кварц-серицит-хлоритовыми сланцами. Мощность подсвиты — 170–200 м.

На территории Толвуйской синклинали в верхней подсвите выделено три пачки и девять горизонтов углеродсодержащих пород с содержанием  $C_{орг}$  более 20 % (Купряков, Михайлов, 1988). Первая пачка сложена туфогенно-осадочными породами песчанистой, алевроитовой и пелитовой размерности с отдельными карбонатными прослоями и линзами, часто с сульфидной вкрапленностью. В разрезе этой пачки установлено три горизонта углеродсодержащих пород мощностью от 12 до 35 м, среди которых известны локальные залежи с исключительно высоким содержанием углерода (15–55 %). В строении этой пачки принимают участие также покровы и отдельные потоки базальтов и андезитобазальтов, базальтовые туфы и туффиты (Геология..., 1982; Проблемы., 1989). Вторая пачка представлена углеродсодержащими туфоалевролитами, кварц-серицит-биотитовыми породами, доломитами. В ее верхней части в значительном объеме присутствуют углеродсодержащие алевролиты, доломиты и лидиты. Пачка содержит шесть горизонтов углеродсодержащих пород мощностью от 5 до 20 м. Как и в первой пачке, здесь выявлены потоки лав основного состава. Третья пачка сложена туфоконгломератами, углеродсодержащими алевролитами, кварц-биотит-серицитовыми, биотит-альбит-кварцевыми породами с прослоями доломитов. Горизонты высокоуглеродистых пород в ее составе до настоящего времени не обнаружены. В разрезах верхней подсвиты также принимают участие редкие потоки базальтов. Мощность подсвиты — 600–650 м.

По данным Н. В. Лопатина (1983), объем сохранившегося углерода в Онежской структуре составляет  $65 \times 10^9 \text{ м}^3$ , объем исходного ОВ —  $650 \times 10^9 \text{ м}^3$ , а ежегодная биопродуктивность бассейна достигала 2–4 кг  $C_{орг}/\text{м}^2$ .

Косвенным признаком огромных объемов накопления ОВ и генерации УВ в заонежских образованиях может служить легкий изотопный состав углерода карбонатных пород калевийского надгоризонта ( $\delta^{13}C_{карб}$  до  $-17,6 \text{ ‰}$ ). Эта аномалия, скорее всего, обусловлена длительным влиянием крупного резервуара ОВ в заонежской свите с низкими значениями  $\delta^{13}C_{орг}$ .

В углеродсодержащих пелитах и алевролитах заонежской свиты обнаружены микрофоссилии и следы цианобактериальных матов, хемофоссилии

(Жмур, 2010; Органическое..., 1994). Предполагается, что активный вулканизм способствовал жизнедеятельности цианобактериальных сообществ, а восстановительные условия среды обитания — сохранению ОВ в ископаемом состоянии. Известно, что продуктивность современных цианобактериальных матов достаточно высока —  $8\text{--}12 \text{ г/м}^2$  органического углерода в сутки (Cohen et al., 1980), что позволяет предполагать потенциальную возможность накопления больших объемов биогенного ОВ и в палеопротерозое.

Генезис ОВ подтвержден биогеохимическими данными. Так, в хлороформном экстракте из максовитов Забогинского месторождения выявлено (Бондарь и др., 1987) унимодальное распределение *n*-алканов с максимумом на  $C_{15}$ , характерное для катагенетически зрелого ОВ нефтематеринских пород. Об этом же свидетельствует отношение низших изопреноидов к сумме содержаний пристана и фитана (1,06) и отношение суммы пристана и фитана к сумме нормальных алканов  $C_{17}$  и  $C_{18}$  (1,46). Преобладание фитана над пристаном (0,81) рассматривается обычно как признак восстановительных условий накопления ОВ. В составе бензол-метанольного экстракта обнаружены жирные кислоты  $C_9\text{--}C_{24}$ , главным образом  $C_9\text{--}C_{18}$ , максимальное содержание имеют четные гомологи  $C_{18}$ . Такой состав жирных кислот наиболее характерен для липидов низших водных организмов. Ароматические углеводороды гидрогенизата состоят из дифенила и его производных, т. е. исходными соединениями для них, вероятно, были насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты  $C_{16}$  и  $C_{18}$ . В следовых количествах зафиксированы (Mycke et al., 1987) стераны ( $C_{29}$ ), чье происхождение обычно связывают с цианобактериями или примитивными водорослями. Сходные данные были получены в 2010 г. при изучении пород, вскрытых Онежской параметрической скважиной (Тарханов, Фрик, 2011).

Важным генетическим признаком древнего ОВ является изотопный состав углерода. Максовиты<sup>1</sup> Максовского месторождения (шестой шунгитоносный горизонт) имеют среднее значение

<sup>1</sup> Максовиты и шунгиты — экстразивные сапробитумолитовые породы со смешанным типом углеродистого вещества (сапропелевое и битумное), содержат  $C_{орг}$ , соответственно, 10–45 и 45–80 %. Максовиты слагают куполообразные тела, шунгиты — преимущественно субпластовые тела.

$\delta^{13}\text{C}$   $-26,61\text{ ‰}$ , шунгиты Шуньгского месторождения (девятый шунгитоносный горизонт)  $-37,37\text{ ‰}$  (Melezhik et al., 1999). Основной причиной фракционирования изотопов углерода ОБ сапропелитов является жизнедеятельность продуцентов (водорослей и бактерий), так как какой-либо абиогенный процесс, который бы дал столь низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$ , представляется маловероятным.

Известно, что с увеличением возраста керогенов и нефтей наблюдается общая тенденция понижения их  $\delta^{13}\text{C}$ , что обычно объясняется изменением интенсивности фотосинтеза, за счет чего в составе атмосферной углекислоты повышается содержание изотопа  $^{12}\text{C}$ . Так, у слабо метаморфизованных керогенов с возрастом 2,5–2,0 млрд лет  $\delta^{13}\text{C}$  находится в интервале от  $-20\text{ ‰}$  до  $-46\text{ ‰}$  (Strauss et al., 1992), т. е. диапазон вариаций изотопного состава максовитов и шунгитов обычен для ОБ докембрия.

Типичные значения  $\delta^{13}\text{C}$  ОБ осадочного происхождения находятся в интервале  $-28 \pm 2\text{ ‰}$ . В регионах с высоким уровнем метаморфизма остаточный кероген может иметь  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-25$  до  $-10\text{ ‰}$ , что связано с выходом метана. Поскольку степень углефикации ОБ максовитов и шунгитов примерно одинаковая, то наблюдаемое различие их изотопного состава невозможно объяснить термальным эффектом.

Изотопный состав углерода керогена зависит от солености бассейна осадконакопления. Например, различия в  $\delta^{13}\text{C}$  эоценовых горючих сланцев формации Грин Ривер, отложенных в условиях соленого и пресноводного этапов развития озера, составляют около  $5\text{ ‰}$  (Ruble et al., 1994). В минеральном составе максовитов и шунгитов не обнаружены свидетельства повышенной солености Онежского осадочного бассейна, т. е. контраст в  $\delta^{13}\text{C}$  не является следствием изменения его солености.

Разницу в изотопном составе углерода максовитов и шунгитов лишь частично можно объяснить тем, что шунгиты, в отличие от максовитов, преимущественно состоят из полимеризованных продуктов катагенеза керогена. На это указывают величины  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  между природными битумами (антраксолитами) и породами Максовского и Шуньгского месторождений, соответственно равные  $1,2\text{ ‰}$  и  $0,14\text{ ‰}$ . Таким образом, наиболее вероятной причиной наблюдаемых отличий в  $\delta^{13}\text{C}$

может быть смена видового состава биоты с автотрофной на метанотрофную в период формирования седьмого и восьмого шунгитоносного горизонта.

## 1.2. Вторичное концентрирование ОБ в структурах диапирового типа

На территории синклинория в верхней подсвите заонежской свиты выявлены многочисленные проявления и месторождения максовитов и шунгитов, представленные локальными купольными (максовский тип) и субпластовыми (шуньгский тип) телами в составе первой и второй пачек. В Толвуйской синклинали и в других аналогичных структурах второго порядка купольные тела максовитов приурочены к антиклинальным складкам 3-го порядка (рис. 3). В строении Максовской залежи (рис. 4) четко проявлены основные признаки диапировой структуры (Филиппов, 2002): куполовидная форма, краевая синклираль, в которой питающий слой местами имеет мощность, близкую к нулю, центральный (внутренний) гребень, сложенный подстилающими карбонатными породами. Локальные участки с высоким содержанием  $\text{C}_{\text{орг}}$  имеют грибообразную форму и рассматриваются как полидиапировые структуры. Предполагается, что при развитии купола и внутренних структур высокого порядка по законам гравитационной тектоники органоглины были частично обособлены от органокремнистых комплексов и карбонатсодержащих пород благодаря меньшей плотности и вязкости органоглин, что, в частности, и привело к локальному обогащению пород ОБ.

Диапировая природа залежей максовского типа проявляется также в характерных текстурах максовитов. С начальным этапом формирования структуры, вероятно, связаны псевдобрекчии (рис. 5), локализующиеся в периферийных и подошвенных участках купольных тел. Это углеродсодержащие карбонатные алевролиты и туфоалевролиты, в которых первичная слоистость нарушена: слои интенсивно перемешаны, смяты, растащены и закручены; фрагменты имеют прихотливые очертания, что свидетельствует о пластичном состоянии деформируемого вещества и о его дифференциации в первичном слое, вероятно, по плотности (по содержанию ОБ). На крыльях купольных структур, вдоль границы с перекрывающими породами, выявлены (Рычанчик, Ромашкин,

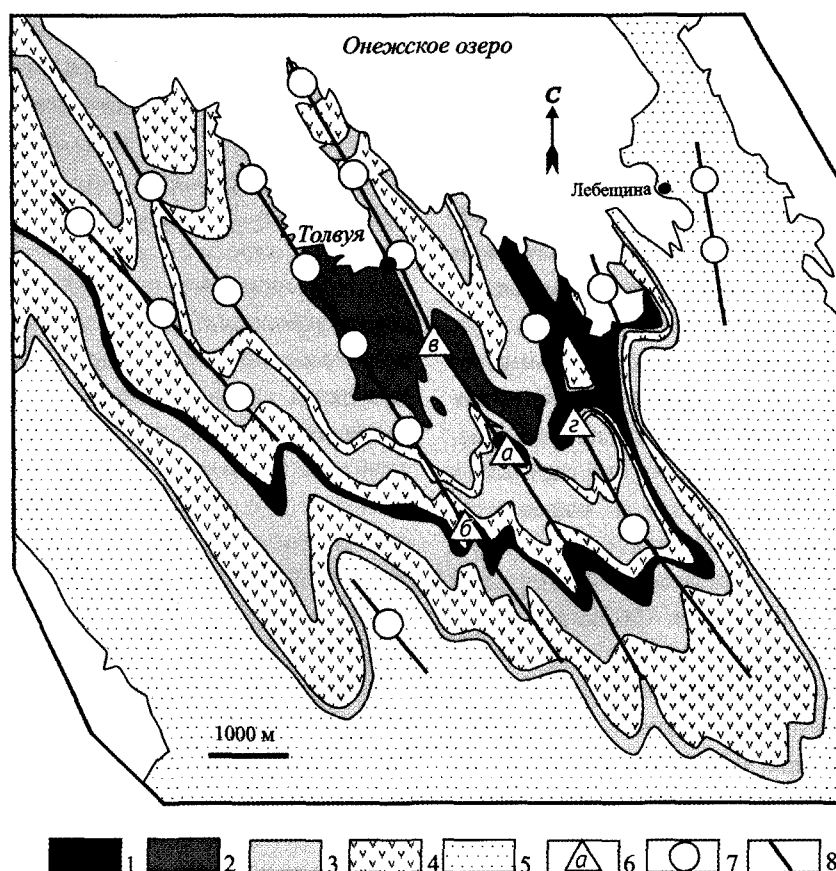


Рис. 3. Расположение залежей максовитов в северной части Толвуйской синклинали. 1 — углеродсодержащие породы 6-го горизонта; 2 — хемогенно-осадочные породы; 3 — вулканогенно-осадочные породы; 4 — силлы габбродолеритов; 5 — подстилающие породы; 6 — разведанные залежи: а — Максовская, б — Забогинская, в — Мельничная, з — Калейская; 7 — предполагаемые залежи по данным геолого-геофизического картирования; 8 — оси антиклинальных складок третьего порядка

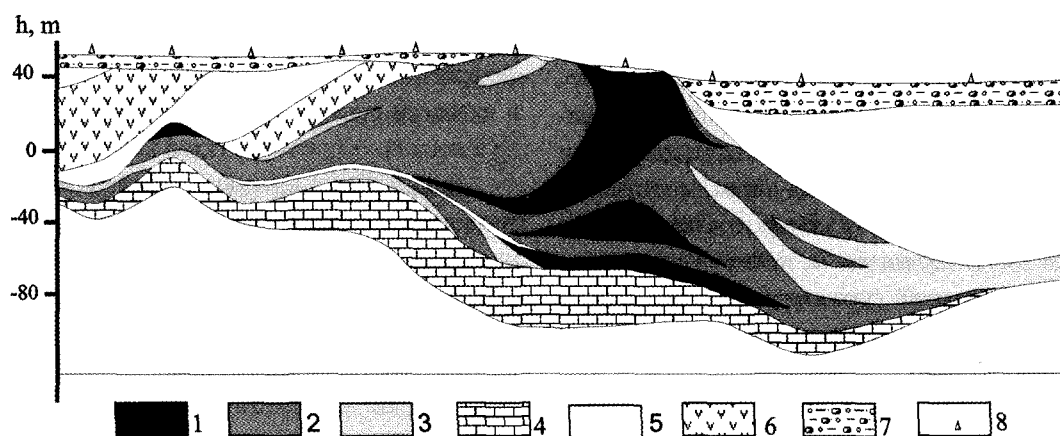


Рис. 4. Разрез Максовской залежи. 1–3 — максовиты с содержанием  $C_{орг}$ : 1 —  $>29\%$ , 2–24–29%, 3 —  $<24\%$ ; 4 — карбонатные породы; 5 — вмещающие породы разного состава; 6 — габбродолериты; 7 — четвертичные отложения; 8 — разведочные скважины

1998) краевые брекчии мощностью до 10 м. Они состоят из фрагментов максовита и цемента, представленного веществом, по составу аналогичным вмещающим породам. По направлению к центру залежи количество фрагментов максовита

увеличивается, и брекчия постепенно переходит в массивные или брекчированные максовиты. На микроуровне в массивных максовитах наблюдаются признаки пластических деформаций в виде сгустков органо-минерального вещества, сплюснен-

ных и вдавленных друг в друга. Слоистые разновидности максовитов встречаются только на участках выклинивания тела и в его подошве.

Симметрия пространственного расположения известных купольных структур (см. рис. 3) также служит подтверждением их диапировой природы (Филиппов, 2002). Из теории диапиризма (Рамберг, 1985) следует, что развитие отдельного купола сопровождается распространением (тиражированием) по питающему слою гравитационной неустойчивости, что вызывает появление соседних куполов, и в благоприятных условиях формируется система генетически связанных складок. Они развиваются на равномерно расположенных валах (антиклиналях) в виде каплевидных тел. Расстояние между центрами куполов зависит от мощности питающего слоя и вязкости пород.

### 1.3. Постседиментационное перераспределение ОВ путем интрузии и экструзии органиминеральных соединений

Пример выжимания органиминерального вещества из купольного тела максовитов во вмещающие породы описан в работе (Филиппов, Дейнес, 2005). На участке Тетюгино полистадийная экструзия максовитов заполняет центральные части локальных разломов шириной до 3 м. Брекчированные лидиты, доломиты, известняки сцементированы также органиминеральным веществом, по составу близким к максовитам. Нередко вдоль стенок относительно крупных трещин расположены обломки, смещенные от своего первоначального положения на некоторое расстояние и развернутые вокруг своей оси, что указывает на движение протомаксовита под давлением. Основная масса цемента — смесь органического и минерального вещества (экструзивный метасапропелит) — в свою очередь сцементирована антраксолитом. Существенно, что по краям обломков известняка битум проникает по микротрещинам и между зернами (рис. 6), что можно объяснить повышенным давлением углеводородного флюида во время заполнения трещин. Предполагается, что процесс брекчирования связан с развитием диапировой структуры, поскольку его интенсивность затухает по мере удаления от центра Мельничного купола, сформированного, как и Максовское месторождение, по шестому шунгитоносному горизонту.

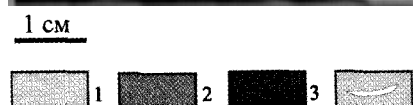


Рис. 5. Псевдобрекчия максовита (верхняя половина фото), формируемая за счет обособления органиминерального вещества с различным содержанием ОВ. 1–3 — участки, в различной степени обогащенные  $C_{орг}$ ; 4 — включения пирита

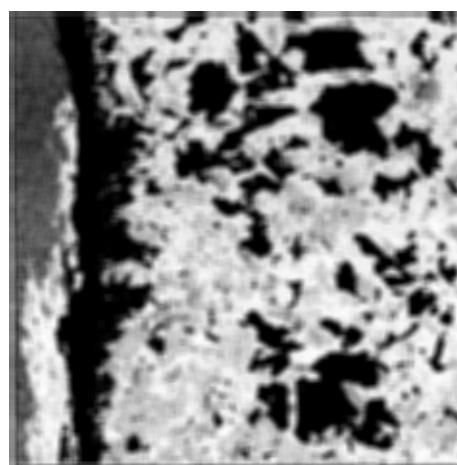


Рис. 6. Брекчированный известняк. Пограничная область обломка пропитана битумом (черное). TESCAN 5130LS, детектор рассеянных электронов (SED)

Более крупным примером экструзии органиминерального вещества может служить субпластовая залежь шунгитов в районе пос. Шуныга, приуроченная к верхам разреза второй пачки и представленная двумя пластами со средней мощностью около 0,3 и 3 м (Рябов, 1933). О\*генезисе залежи свидетельствуют: резкая смена фациальных типов пород по вертикали и в горизонтальном

направлении; отсутствие постепенных переходов между лидитами, доломитами и шунгитами; будины доломитов в шунгитах; мелкие складки основного пласта шунгитов, простирание которых, как правило, не совпадает с общим простиранием структуры; рост содержания  $C_{орг}$  в верхних частях складок разного порядка; флюидалные текстуры шунгитов; экстремально высокое содержание углерода в них (до 80 %). По-видимому, дифференциация вещества по плотности в купольных структурах могла развиваться вплоть до формирования диапировых шляп (Филиппов, 2002). В этом процессе ОБ в апикальной части исходного купола, скорее всего, состояло в основном уже из УВ, способных к вязкому течению. Не случайно антраксолиты Шуньгского месторождения и шунгиты, очевидно, являющиеся для первых материнскими породами, имеют, как уже отмечалось, практически одинаковые значения  $\delta^{13}C$ .

В зонах внедрения магматических расплавов в сапропелиты наблюдаются своеобразные максовит-базитовые брекчии (Бискэ и др., 2004) — пеперитовые структуры. Брекчии состоят из обломков магматитов со следами пластических деформаций размером от долей миллиметра до нескольких метров и цемента, по составу соответствующего максовитам. Максовиты возле крупных фрагментов обладают миндалекаменной структурой, листовато-плитчатой или карандашной отдельностью, ориентированной перпендикулярно контакту. В максовитах нередко обнаруживаются флюидалные текстуры. В эндоконтактах силлов наблюдаются жилы максовитов, внедренных в трещины контракции под воздействием избыточного флюидного давления. Аналогичные жилы встречаются и во вмещающих породах.

#### 1.4. Постседиментационное перераспределение ОБ путем генерации и миграции УВ

Моно- и полиминеральные жилы антраксолитов в Онежской структуре локализованы преимущественно в залежах шунгитов и максовитов (Шуньга, Зажогоино, Максово). Жилы обычно секущие, за исключением самой крупной (мощностью до 40 см) пластовой жилы Шуньгского месторождения (Атлас..., 2007), и обычно сопровождаются различно ориентированными тонкими прожилками и мелкими обособлениями битума.

В купольных структурах сохранились признаки распада органоминеральных гелей, выделения избыточного кремнезема, генерации УВ, их миграции и отложения. Так, в залежах максовитов со слюдяно-кварцевой минеральной основой миграционные УВ представлены тончайшими смесями углеродистого вещества с кремнеземом. По всей видимости, подобные смеси являются производными гелей сложного состава. Они образуют прожилки, почковидные и концентрически-зональные агрегаты в углеродисто-кремнистых секциях (Атлас..., 2007). Сфероиды отличаются составом, размерами (от десятков мкм до 2 мм), количеством и шириной зон, секутся или цементируются УВ, обособившимися в самостоятельную фазу. Углеродные концентры чередуются с кремнистыми, углеродисто-кремнистыми и кремнисто-углеродистыми. В них обнаружены структуры гелей с различной степенью преобразования коллоидного вещества (глобулярная, субколлоидная и т. п.). По трещинкам синерезиса в углеродисто-кремнистых агрегатах наряду с УВ развиваются кварц, слюда, реже сульфиды, калиевый полевой шпат и кальцит.

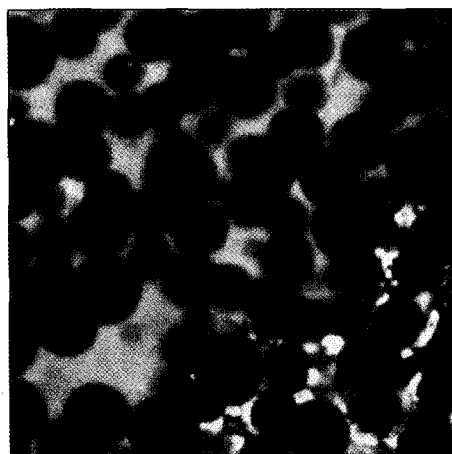
Свидетельством активных катагенетических процессов в залежах метасапропелитов являются многочисленные каналы разгрузки флюидов в виде субвертикальных, прихотливо изгибающихся зон повышенной трещиноватости диаметром от 0,05 до 2 м. От вмещающих пород они отличаются более высоким содержанием углерода (до 73,3 % при среднем для Максовской залежи значении около 30 %) и относительно повышенным содержанием Ag, Co, Ni и других микроэлементов. Источником УВ, по-видимому, служил кероген этого же слоя, поскольку изотопный состав углерода в зонах пропитки и за их пределами практически одинаков и составляет для Максовской залежи соответственно  $-26,2\text{‰}$  и  $-26,9\text{‰}$ .

Основной объем заонежской свиты составляли непроницаемые и слабопроницаемые породы, поэтому в процессе катагенеза ОБ и глинистых минералов, должно было развиваться высокое пластовое давление. В таких условиях породы становились менее плотными за счет появления вторичной пористости и трещин гидроразрыва, по которым часть УВ покидала материнскую породу, а некоторая его часть, менее подвижная, осталась на месте, заполняя трещины. Процессы существ-

вовавшего разуплотнения ясно фиксируются в апикальных частях купольных залежей максовитов большим количеством миндалин и прожилков, заполненных антраксолитом и минералами гидротермального генезиса (Атлас..., 2007). В метасапропелитах трещины гидроразрыва преимущественно ориентированы по напластованию с локальным формированием тонкого кливажа. Под микроскопом он проявляется в струйчато-полосчатом распределении углеродистого вещества и ориентированном расположении минеральных зерен, нередко деформированных, скученных или смещенных под давлением флюида.

При внедрении интрузий основных пород сапропелиты флюидизировались, вспучивались, приобретали пластичность, вовлекались в движение и застывали в виде пористой коксующейся органической массы вокруг обломков раскристаллизованной и остеклованной магмы. В экзоконтакте метасапропелиты нередко раздроблены, брекчированы и обеднены углеродом. (Органическое..., 1994). В подошве и кровле силлов сформированы протяженные (до 100 м и более) оторочки ококованных максовитов, обладающих тонкой пористостью и призматической отдельностью. Внедрение интрузий в слабо литифицированные, влагонасыщенные и обогащенные ОВ породы способствовало ускоренному созреванию керогена с выделением огромного объема преимущественно жидких УВ. Поры и трещины в коксе заполнены продуктами деструкции керогена; здесь фиксируются многочисленные струйчатые выделения антраксолита, сливающиеся в зоны тонкой пропитки углеродом. В них нередко присутствуют мелкие минеральные зерна или змеевидные ксенолиты вмещающих пород, ориентированные в направлении течения. Значительная часть продуктов деструкции ОВ неравномерно осаждалась на некотором расстоянии от контакта, что находит отражение в нелинейном характере изменения значений  $\delta^{13}\text{C}$  в приконтактной зоне шириной около 15 м (Филиппов и др., 2002).

На контакте с максовитами долериты неравномерно обогащены углеродом, имеют миндалекаменную, иногда пузыристую текстуру и олигофиговую или микропорфировую структуру. Содержание углерода обычно составляет 1–2 %, но в узкой приконтактной зоне может достигать 20 %. Углеродистое вещество заполняет межзерновые



5 мкм

Рис. 7. Шарики углерода (черное) в кварце (белое) и хлорите (серое), ярко-белое — пирит. TESCAN 5130LS, детектор рассеянных электронов (SED)

промежутки, поры, пустоты, проникает в долериты по трещинам, формирует жилы мощностью до нескольких сантиметров, в которых обычно цементируется кварцем, карбонатами, пиритом. Морфология выделений, следы внедрения, течения, усыхания и растрескивания УВ свидетельствуют о жидко-вязком состоянии исходного вещества. Кроме того, встречаются слоистые, сферические, конические и цилиндрические выделения антраксолитов с радиально-лучистой и концентрически-зональной структурой. Подобные формы связывают с осаждением из газовой фазы или, в ряде случаев, с перекристаллизацией аморфного углеродистого вещества под воздействием гидротерм. Непосредственно на контакте максовитов с долеритами УВ присутствуют в виде углеродных шариков диаметром от 0,5 до 5 мкм (рис. 7). Шарики образуют глобулярно-цепочечные или более сложные по форме сращения из нескольких глобул или фибрилл; при участии гидротермальных растворов образуются комковатые, полосчатые, иногда концентрически-зональные агрегаты углеродистого, углеродисто-хлоритового, углеродисто-слюдисто-хлоритового, углеродисто-кремнистого состава. Встречаются довольно крупные плотные углеродные образования в виде шаров, почек, пленок толщиной до нескольких десятков микрон, по видимому, отложенные из высокодисперсной гидротермальной эмульсии. Подобные образования рассматриваются как продукты коксования смолы или пека, выделившиеся из керогена при тепловом воздействии интрузии (Штах и др., 1978).

По ряду признаков катагенез ОВ в протерозое Онежской структуры шел ускоренно из-за локального и общего повышенного геотермического градиента, связанного с тепловым воздействием базитов. В таких условиях образовывались нафтоиды — УВ с высоким содержанием олефинов, склонные к полимеризации и потому, вероятно, в большей своей части не обладающие способностью к дальней миграции. Это объясняет уже отмеченное высокое содержание УВ в составе максовитов и шунгитов, сочетающих функции нефтематеринских пород и коллекторов.

Количество жидких УВ, образованных при катагенезе ОВ в Онежском бассейне, можно оценить, используя, например, следующие исходные параметры: площадь, занятая шунгитоносными отложениями заонежской свиты — 10 000 км<sup>2</sup>, мощность — 900 м, содержание углерода — 10 %, выход углеводородов — 25 %. В итоге первичный нефтяной потенциал бассейна составлял  $450 \cdot 10^{11}$  литров, т. е. был сопоставим с современными супергигантскими нефтяными полями.

Активная генерация УВ в породах заонежской свиты сопровождалась миграцией за пределы пластов с керогеном. В туфах, (туфо)алевролитах и карбонатных породах углеродистое вещество выполняет промежутки между зернами, тонкие трещины, поры и пустоты выщелачивания; в доломитах наблюдается в виде базального цемента, а также развивается по наслоению и в центре онколитов (Амлас..., 2007). Вероятные пути миграции УВ характеризуют уже упоминавшиеся надкупольные брекчии участка Тетюгино, которые одновременно являются коллекторами УВ.

На северо-западном побережье Кондопожской губы Онежского озера в заонежских эффузивах основного состава были встречены (Тимофеев, 1924) черные кварцевые агаты с миграционным ОВ. Агаты приурочены к воздушным пустотам, крупным миндалинам, а также заполняют пространство между отдельными шарами подушечных лав. Промежутки между крупными шарами нередко заполнены также хлоритизированной массой с халцедоном, кальцитом, кварцем и, частично, антраксолитом. Визуально антраксолиты выглядят как скорлуповатые (натечные) выделения с характерной бугристой поверхностью, образованные путем многократного осаждения пленок УВ на щетках кварца ранней генерации. Вероятным источником УВ для

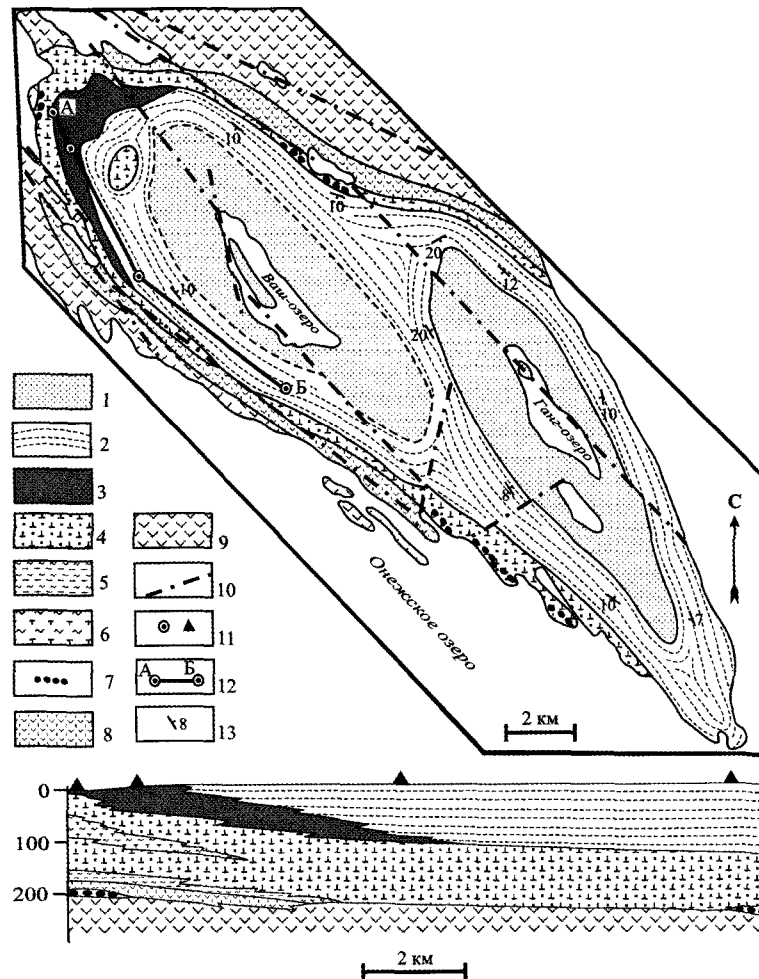
этих антраксолитов был кероген пород верхних частей заонежской свиты, поскольку изотопный состав углерода битумов (–34,7 ‰) близок к составу углеродистого вещества керогена.

Примером миграции УВ на дальнейшее расстояние от материнских пород и заполнения межзернового пространства типичных коллекторов нефти являются антраксолиты песчаников петрозаводской свиты вепсйского надгоризонта (Иванова, Оношко, 1994). Песчаники слагают антиклинальную складку, которую, вероятно, можно отождествить с бывшим крупным резервуаром УВ, образованных в заонежское время. По  $\delta^{13}\text{C}$ , равном  $-32 \div -36$  ‰, эти антраксолиты близки к антраксолитам месторождения Шуньга.

#### 1.5. Рассеивание ОВ при гипергенном разрушении и переотложении пород заонежской свиты и коллекторов УВ

Отложения заонежской свиты в калевии были частично размыты, и терригенный материал, содержащий ОВ, накапливался уже в составе вулканогенно-осадочных пород калевийского и вепсйского надгоризонтов. Углеродсодержащие породы кондопожской свиты калевийского надгоризонта с возрастными границами 1920–1800 млн лет (Общая..., 2002) на территории синклинория слагают нескольких структур второго порядка, в частности Кондопожскую структуру (рис. 1 и 8). Мощность свиты достигает 530 м. В ее строении принимают участие конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты и аргиллиты, которые, переслаиваясь, образуют ритмы мощностью от нескольких сантиметров до десяти метров, состоящие из 3–4 слоев в последовательности, соответствующей закономерности Боума. Обычны следы размыва верхней части ритмов, гиероглифы, водноползневые складки и мелкие смещения внутри слоя. Тонкая слоистость, нерегулярное появление косослоистых прослоев, содержащих углерод, указывают на их турбидитовую природу. В ряде интервалов присутствуют линзы полимиктовых брекчий мощностью около 2 м и длиной до 10 м со слабой сортировкой по размерам обломков алевролитов, сланцев, песчаников и фрагментами карбонатных нодулей, сцементированные граувакковым материалом, которые были образованы также турбидитовыми потоками. Отмеченные седиментологические особенности брекчий позволяют предполагать формиро-





**Рис. 8.** Геологическая карта и разрез южной части Кондопожской синклинали (Горлов, Филиппов, 1987). 1 — аркозовые песчаники, алевролиты вепсйского надгоризонта; 2–7 — породы кондопожской свиты калевийского надгоризонта: 2 — альбит-хлоритовые сланцы, 3 — углеродсодержащие сланцы, 4 — пирокласто-тефроидные песчаники, 5 — переслаивание сланцев и туфоалевролитов; 6 — туфоалевролиты; 7 — полимиктовые конгломераты; 8–9 — породы людикийского надгоризонта: 8 — пикритовые и пироксеновые порфиры суйсарской свиты, 9 — миндалекаменные габбродолериты заонежской свиты; 10 — разломы; 11 — скважины; 12 — положение разреза АБ; 13 — элементы залегания

вание турбидитовых потоков в виде подводных русел или каналов.

Терригенный материал отложений кондопожской свиты содержит углеродсодержащие породы заонежской свиты (Горлов, Филиппов, 1987). Углеродистое вещество присутствует в гальке конгломератов, в окатанных обломках пирокласто-тефроидных песчаников, алевролитов и сланцев, а также в форме пылеватых и сгустковых частиц в составе цемента. Размерность терригенного материала уменьшается при движении вверх по разрезу. Содержание  $C_{орг}$  в различных породах свиты составляет 1,5–2 %.

В структурах второго порядка углеродсодержащие породы кондопожской свиты распространены лишь в замковых северо-западных частях.

В направлении на юго-восток разрез в большей своей части замещается на безуглеродистый, а углеродистое вещество присутствует лишь в грубо-ритмичной части разреза в виде редких обломков в конгломератах, в гравелитах, песчаниках, в тонких (0,1–1 мм) прослоях альбит-хлоритовых сланцев, залегающих в кровле ритмов. Геохимическим признаком переотложенного генезиса углеродистого вещества может служить близость значений  $\delta^{13}C$  (Melezhik et al., 2009) пород месторождения Нигозеро (–33,1 ‰) и пород третьей пачки заонежской свиты (–33,4 ‰).

В туфосланцах кондопожской свиты встречаются редкие для докембрия седиментационные проявления антраксолитов в виде линз толщиной 1–10 мм с трещинами синерезиса. В работах

(Мишунина, 1978; Горлов, Филиппов, 1987; Melezhik et al., 2009) подобные битумы рассматриваются как результат высачивания углеводородов из ловушек, сформированных в породах суйсарской и заонежской свит, и последующего отложения в бассейне кондопожского времени. В составе включений антраксолитов присутствует окатанный материал вмещающих пород, захваченный битумом при его захоронении в условиях мелководной, волноприбойной зоны. Антраксолит по величине  $\delta^{13}\text{C}$ , равной  $-35,4 \div -36,0 \text{ ‰}$  (Melezhik et al., 2009), близок к антраксолитам верхних горизонтов заонежской свиты. Это означает, что с высокой вероятностью источником вещества для кондопожских антраксолитов являются коллекторы УВ заонежской свиты. Мощность горизонта с антраксолитами в Кондопожской структуре достигает 80 м. Аналогичные проявления антраксолитов овальной или неправильной формы в гравийных и псаммитовых отложениях петрозаводской свиты (вепсийский надгоризонт) описаны А. М. Ахмедовым и др. (1990). Следовательно, период разрушения коллекторов УВ заонежской свиты и перезахоронения ОВ в осадках прибрежных фаций был длительным.

## 2. Палеопротерозойские аналоги Онежского бассейна

В осадочном мегабассейне Франсвиль площадью около  $35\,000 \text{ км}^2$  благодаря относительно хорошей изученности и слабому метаморфизму пород выявлены основные признаки феномена «Шуньга», и потому он может служить в качестве ближайшего аналога Онежского палеобассейна. Он состоит из трех бассейнов: Ластурсвиль, Оконжа и Франсвиль. Юго-западная часть мегабассейна (собственно бассейн Франсвиль, рис. 9) — это удлиненная депрессия в архейском основании, заполненная преимущественно осадочными отложениями (серия франсвиль): кластическими и вулканогенно-осадочными породами нижнего протерозоя ( $2,1\text{--}1,950 \pm 0,030$  млрд лет) мощностью около 4000 м (Weber et al., 1983; Bonhomme et al., 1989; Mossman, 2001). Нижняя формация (FA) — грубые полевошпатовые песчаники и конгломераты (дельтовые и речные отложения). Основная черносланцевая формация FB мощностью 600–1000 м на 80 % объема состоит из пелитовых, кремни-

стых, иногда карбонатных морских углеродсодержащих отложений. Ее нижняя часть (FB1) сложена черными сланцами и турбидитами с характерными для мутьевых потоков полигенными брекчиями, в кровле свиты залегают горизонты марганцевых руд; верхняя (FB2) — черными сланцами, карбонатными породами. Формация FC мощностью до 150 м представлена массивными доломитами и кремнистыми породами с включением туфового материала; формация FD — черными сланцами с туфами игнимбритов, преобладающими в кровле; формация FE — переслаиванием пирокластических песчаников и сланцев. Общая мощность последних трех свит достигает 1000 м. Серия франсвиль в нескольких местах рассечена дайками долеритов. Бассейн Франсвиль является синклиной первой структуры, на территории которой есть крупные структуры второго порядка, например синклиналь Де М'венгуе шириной до 10 и длиной более 40 км (рис. 9), вытянутая в северо-западном направлении, а также складки более мелкого порядка («складчатые пояса» по Weber et al., 1983). При формировании формации FD район испытал активизацию тектонической деятельности. Многочисленные разломы со смещением по вертикали до 1000 м создали блоковую структуру бассейна.

Начало отложения осадочных пород серии франсвиль совпадает с этапом растяжения земной коры в этом регионе. (Ledru et al., 1989), а большая мощность и литологический состав пород серии указывают на то, что бассейн эволюционировал при постепенном, но прерывистом прогибании его дна.

Наиболее высокие концентрации ОВ в серии франсвиль установлены в породах формации FB и FD. Пределы колебаний содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$  составляют 2–11 %, достигая в отдельных прослоях более 20 %. Среднее содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  в породах формации FB — 5 %, FD — 8 %. Общий объем пород, которые потенциально могли генерировать УВ, в бассейне Франсвиль составлял  $12 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$  (Mossman et al., 2001). В грубообломочных прослоях пород формации FB присутствует автохтонное и аллохтонное ОВ (кероген и битумы, указывающие на первичную миграцию нефти). В работе (Mossman et al., 2001) приводятся скудные сведения об «угле» Микоулуонгоу, который образует отдельные включения, расположенные согласно со сло-

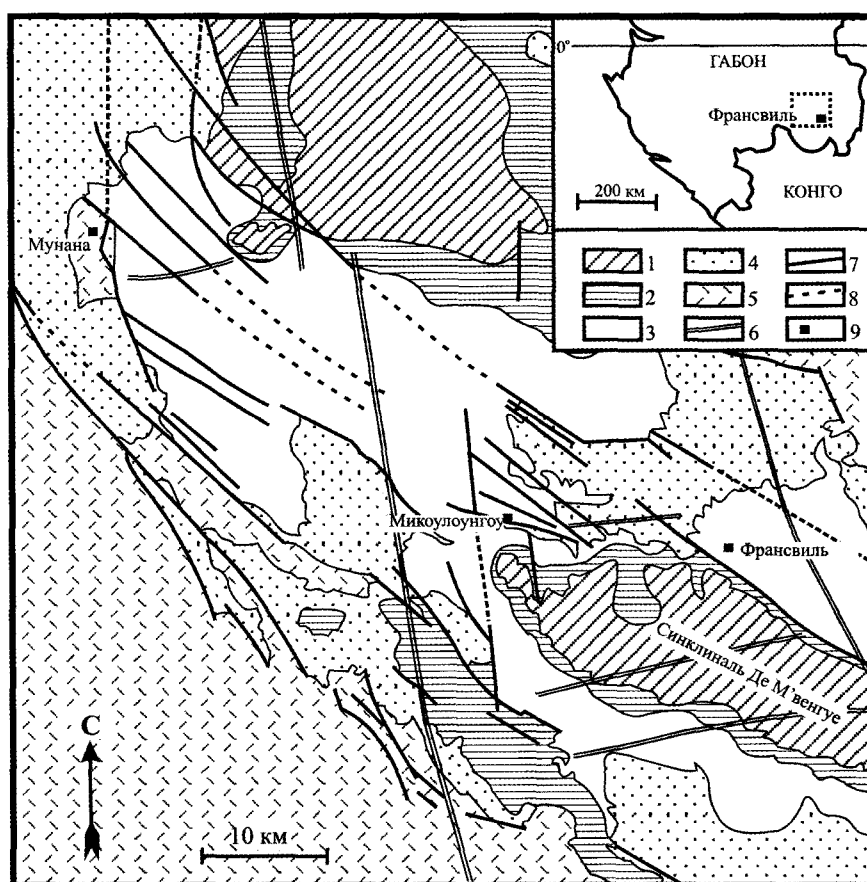


Рис. 9. Геологическая карта юго-западной части бассейна Франсвиль, Габон (Jensen et al., 2001, с небольшими изменениями). 1 — формации FD и FE; 2–4 — формации FC, FB, FA соответственно; 5 — архейское основание; 6 — дайки долеритов; 7 — разломы; 8 — предполагаемые разломы; 9 — населенные пункты

стостью, или слагает отдельные слои мощностью до нескольких метров с признаками пластических деформаций. Возможно, генезис «угля» связан с перераспределением ОБ под влиянием литостатического давления на неконсолидированный осадочный материал или под влиянием складчатости, тем более что проявления «угля» приурочены к синклинали второго порядка, а на участках развития разломов сформированы структуры высоких порядков и складки течения с крутыми углами погружения осей. ОБ в бассейне Франсвиль менее метаморфизовано (Mossman, 2001) по сравнению с Онежской структурой (максимальное значение  $R_0$  керогена — 6,9 % и 8,5 % соответственно, атомное отношение —  $H/C$   $0,1 \div 0,5$  и  $0,04 \div 0,07$ ), по-видимому, из-за относительно слабо проявленного интрузивного магматизма.

Накопление углеродсодержащих отложений связывают с жизнедеятельностью цианобактериальных сообществ (Mossman et al., 2001). В породах формации FB установлены следы фоссилизации

рованных микробных сообществ в виде кремнистых строматолитов, цианобактерии, сульфатредуцирующие бактерии и иные микрофоссилии. Формы проявления ОБ различны. В «угле» Микоулуунгоу особенно обильны следы развития сульфатредуцирующих бактерий. В работе (Albani et al., 2010) приведено описание макрофоссилий размером до 12 см — высокоорганизованных и пространственно дискретных популяций колониальных организмов.

В битумах и флюидных включениях обнаружены (Dutkewicz et al., 2007) многочисленные биомаркеры: гопаны, 2 $\alpha$ -метилгопаны, терпаны и стераны и др., связанные с жизнедеятельностью бактерий, включая цианобактерии и эукариоты.

На основании изотопных данных предполагается, что накопление ОБ шло в замкнутом бассейне с прогрессирующим режимом стагнации и возрастающим использованием фитопланктоном биогенного метана.  $\delta^{13}C$  черных сланцев в основании формации FB составляет  $-23,6$ ‰, находя-

щихся в них битумов — 25,4 %, сланцев кровли FB до 37,5 %, битумов из этой части разреза — до 45,4 %, сланцев формации FC и FD — до 45,3 % (Mossmann *et al.*, 2001). Следовательно, изотопный состав углерода по стратиграфической колонке серии франсвилль и по разрезу заонежской свиты меняется аналогичным образом.

Следы активной генерации и миграции УВ выявлены как в черных сланцах формации FB (уже упоминавшиеся битумы), так и во вмещающих породах в виде антраксолитов, заполняющих поровое пространство песчаников формации FA, полости в карбонатных породах, трещины кливажа пород формаций FB–FE. Предполагается, что было три этапа миграции УВ (Mossmann, 2001): первый связан с термальным изменением керогена при погружении серии франсвилль; второй приходится на период  $1980 \pm 50$  млн лет и обусловлен продолжающимся катагенезом остаточного керогена и битумов; последний, датируемый периодом  $977\text{--}981 \pm 27$  млн лет, обусловлен влиянием тепла даек долеритов также на остаточный кероген и битумы. Из пород формации FB образовалось около  $84 \cdot 10^9$  баррелей нефти (Mossmann *et al.*, 2001), что сопоставимо с современными гигантскими нефтеносными бассейнами мира. По данным (Weber *et al.*, 1983; Bonhomme *et al.*, 1989; Mossmann, 2001) можно предположить, что термальные условия генерации УВ были более мягкими по сравнению с Онежским бассейном, а условия, способствующие их миграции, — более благоприятными. Об этом свидетельствуют относительно меньшая насыщенность разреза интрузивными телами и впечатляющие объемы миграции УВ за пределы материнских пород формации FB–FD. Сланцы формации FB и песчаники формации FA несут типичные признаки существования аномальных пластовых давлений (Gauthier-Lafaye, Weber, 1989): развитая сеть микротрещин, секущих зерна кварца и их каймы обрастания, автокластические брекчии. Микротрещины вдоль напластования пород обычно ассоциируют с флюидными включениями, то есть флюиды играли основную роль в развитии трещиноватости этого типа. Реконструкция вероятного давления в сланцах формации FB показала (Gauthier-Lafaye, Weber, 1989), что гидростатическое давление в подошве свиты до завершения литификации пород действительно могло превышать литостатическое и создавать условия для образо-

вания недоуплотненных зон, а выше по разрезу — для образования трещин гидроразрыва.

В научных публикациях нет подробных сведений о процессах гипергенного рассеивания ОВ в бассейне Франсвилль. Однако в основании формации FB отмечается присутствие турбидитовых отложений и брекчий грязевых потоков, а в средней части зафиксированы внутриформационные линзы песчаников. В кровле FB1 разведаны залежи руд марганца, чье образование связано с этапом выветривания карбонатных пород. Формация FC сложена преимущественно эпикластическими песчаниками.

Итак, в бассейне Франсвилль присутствуют основные признаки феномена «Шуньга». Все аспекты исследования феномена в Онежском и Франсвилльском бассейнах, по сравнению с другими разновозрастными аналогами, оказались наиболее полно представленными вследствие достаточно детальной геологической изученности: первого — благодаря исторически сложившемуся интересу к шунгитам как возможному заменителю каменного угля; второго — вследствие открытия в начале 80-х годов прошлого столетия урановых месторождений и природных ядерных реакторов.

Перечень других бассейнов-аналогов с признаками развития феномена «Шуньга» приведен в табл. 1. Пока не все из них в полной мере охарактеризованы по причине либо неполной сохранности разрезов, либо отсутствия специальных исследований, нацеленных на эту задачу.

## Выводы

Синхронность процессов накопления ОВ в период 2,10–1,85 млрд лет назад и сходство его эпигенетического перераспределения на удаленных друг от друга шитах позволяют рассматривать палеопротерозой в качестве глобальной эпохи массового накопления ОВ, генерации и миграции огромных объемов УВ. В это время на Земле складывались благоприятные условия для повсеместного накопления ОВ, вероятно, за счет смены видового состава биоты, повышения концентрации кислорода в атмосфере, закономерной эволюции состава вулканических газов и, в целом, особенностей тектонического развития земной коры в раннем протерозое. Генерация в больших объемах УВ, их миграция и накапливание в ловушках, а затем

Таблица 1

Палеопротерозойские осадочные бассейны с признаками феномена «Шуньга»

Свита, формация	Возраст, млрд лет	Литология	Мощность, м/площадь, км <sup>2</sup>	Сорг, % средн./ макс.	Тип ОБ, $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	Ссылки
<i>Фенноскандинавский щит</i>						
Заонежская свита, Онежский бассейн, Карелия	$<1,98 \pm 0,27$	Граувакки, алевролиты, сланцы, доломиты, лидиты	300–1800/ $\geq 10\,000$	5/80	Кероген: $-17,4 \div -43,5$ ; пиробитумы: $-27,1 \div -44,4$	3, 5, 7, 14
Свита пильгуйarvi, Печенгский зеленокаменный пояс, Кольский п-в	2,06–2,0	Граувакки, алевролиты, сланцы	1000/ $\geq 2100$	2/11	Кероген: $-24,1$ ; пиробитумы	15, 28
Свита ильмозеро, зеленокаменный пояс Имандра–Варзуга, Кольский п-в	$<2,06$	Граувакки, алевролиты, сланцы	800–1000/ $\geq 8400$	1/10	Кероген	15
Свита соваяarvi, зеленокаменный пояс Куолаяarvi, Карелия	$<2,06$	Алевролиты, сланцы, доломиты, лидиты	$>1000$	1,5/23	Кероген	15
Свита петайкко. Сланцевый пояс, Финляндия	$<2,06$	Доломиты, сланцы	?	?/50	Кероген: $-17,6 \div -20,0$	10
Соанлахтинская свита, Савво-Ладожский бассейн, Карелия	2,1–1,9	Черные сланцы, метаалевролиты, туфоалевролиты, доломиты	до 1800/	5/50,4	Кероген: $-26,1 \div -41,0$ ; миграционные формы графита	27, 29
<i>Горст Моунана, Африка, Габон</i>						
Формация FB, FC, FD, бассейн Франсвилль	2,10–1,95	Черные сланцы, алевролиты, доломиты, кремнистые породы	400–1000/ 35 000	5/ $>20$	Кероген: $-22,6 \div -46,2$ ; пиробитумы: $-42,2 \div -45,4$	2, 4, 8, 17, 18, 23
<i>Воронежский массив, Россия</i>						
Тимская свита, оскольская серия	2,3–2,0	Черные сланцы, доломиты, песчаники, амфиболиты	600/ $\geq 25\,000$	5/36,3	Кероген и графит: $-27,4 \div -31,1$	20, 26
<i>Канадский щит, бассейн Анимики</i>						
Формация мичигамм, гр. Барага, р-н Айрон Ривер и Кристл Фэллс, США, шт. Мичиган	2,0–1,9	Черные сланцы, граувакки, алевролиты	$\sim 2000/\geq 1000$	5/29	Кероген и пиробитумы: $-30,5 \div -31,5$	9, 11, 22
Гр. Анимики, формация ровз, ганфлинт; вирджиния, Месаби, Канада, Миннесота, США	2,0–1,9	Черные сланцы, кремнистые породы, доломиты	100–180; 30–255/ $\geq 15\,000$	?	Кероген: $-27,6 \div -34,1$ ; пиробитумы: $-33,0 \div -39,2$	1, 11, 16, 21
<i>Североамериканский кратон Найн</i>						
Формация кодайленд, гр. Магфорд, сев. Лабрадор	2,0–1,88	Сланцы, лидиты, доломиты, алевролиты	?	?	Кероген: $-31,79 \div -32,22$	24
<i>Кратон Аравелли, Индия</i>						
Формация жамаркотра, супергр. Арэвелли	1,9–2,2	Черные сланцы, аркозы, доломиты, граувакки	$?/\geq 1650$	5,0/14	Кероген: $-13,1 \div -29,7$	19
<i>Ороген Пайн Крик, Сев. Австралия</i>						
Формация вайт, гр. Маунт Партридж	2,02–1,85	Черные сланцы, доломиты, алевролиты, кремнистые породы, граувакки	$\sim 1000$ / 66 000	3,9/до 30	Кероген, пиробитумы: $-15,8 \div -31,3$	6, 12, 13, 25

*Библиографические ссылки.* 1. Barghoorn et al., 1977. 2. Bonhomme et al., 1982. 3. Buseck et al., 1997. 4. Cortial et al., 1990. 5. Филиппов, 2002. 6. Foster et al., 1990. 7. Галдобина и др., 1984. 8. Gauthier-Lafaye et al., 1989. 9. Hoering, 1967. 10. Karhu, 1993. 11. Mancuso et al., 1989. 12. McKirdy, Jmbus, 1992. 13. McKirdy et al., 1974. 14. Melezhik et al., 1999. 15. Мележик и др., 1988. 16. Morey et al., 1988. 17. Mossman et al., 2001. 18. Mossman, Nagy, 1996. 19. Papineau et al., 2009. 20. Созинов и др., 1988. 21. Strauss et al., 1992. 22. Tyler et al., 1957. 23. Weber et al., 1983. 24. Wilton, 1996. 25. Worden et al., 2008. 26. Закруткин и др., 1989. 27. Бискэ, 1987; 28. Ахмедов, 1995. 29. Геология..., 1982.

переотложение ОВ и УВ, проявленные также в ряде палеобассейнов, имеют специфику по сравнению, например, с палеозоем из-за состава биоты, повышенных термальных условий, относительно низких литостатических давлений, состава атмосферы. Миграция УВ осуществлялась в газообразном и жидком (эмульсии разного состава) состоянии; временной интервал развития процессов — весьма продолжителен; дальность миграции от материнских пород была существенной. Вследствие этого огромный резервуар ОВ оказывал существенное и длительное влияние на биосферу.

Признаки отмеченных глобальных событий наиболее полно сохранились в Онежском палеобассейне и потому их связанная последовательность названа феноменом «Шуньга». Здесь выявлено масштабное эпигенетическое перераспределение ОВ в первичном слое, а также и за его пределами, формирование купольных и субпластовых тел с высокой, не характерной для осадочных пород протерозоя концентрацией углерода. Максовиты и шунгиты — это полигенные и полихронные образования, созданные в процессе длительной дифференциации сапропелевого вещества и полимеризованных УВ. Рассеивание ОВ в больших объемах шло путем эрозии пород заонежской свиты, переноса и захоронения как в составе терригенного материала, так и в виде продуктов высачивания УВ из коллекторов разного возраста. Следовательно, при оценке первичного содержания ОВ в осадках палеопротерозоя необходимо учитывать множество путей рассеивания или, в благоприятных условиях, его значительного концентрирования. В бассейнах-аналогах основные признаки феномена «Шуньга» обладают как общими, так и специфическими чертами.

Собранные к настоящему времени геохронологические, литостратиграфические, геохимические и палеонтологические данные позволяют интерпретировать их как свидетельство подобию динамики заложения и развития бассейнов-аналогов, расположенных на разных континентах и на расстоянии в тысячи километров, а, в конечном счете, как дополнительный довод в пользу гипотезы (Zhao *et al.*, 2002) о существовании в палеопротерозое суперконтинента. Совокупность признаков феномена «Шуньга» можно рассматривать в качестве надежного глобального стратиграфического репера.

## Литература

- Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклиория (2007) / Ред. М. М. Филиппов, В. А. Мележик. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 79 с.
- Ахмедов А. М. (1995) Закрытые металлонесные углерод-аккумулирующие системы вулканогенно-осадочных бассейнов раннего протерозоя Балтийского щита // Региональная геология и металлогения. СПб.: ВСЕГЕИ. № 4. С. 122–135.
- Ахмедов А. М., Гуцин В. С., Савицкий А. В. и др. (1990) Карелиды Южной Карелии // Сов. геология. № 1. С. 96–105.
- Билибина Т. В., Мельников Е. К., Савицкий А. В. (1991) О новом типе месторождений комплексных руд в южной Карелии // Геология рудных месторождений. М.: Наука. № 6. С. 3–14.
- Биск Н. С. (1997) Изотопный состав углерода графитов Приладожья / Геология, петрография и геохимия докембрийских образований Карелии. Петрозаводск. КарНЦ РАН. С. 37–40.
- Биск Н. С. (2007) Микропроявления миграционного углеродистого вещества в залежах максовитов / Материалы всерос. конф. «Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения СЗ России». Петрозаводск: КарНЦ РАН. С. 46–49.
- Биск Н. С. (2009) Природные коксы в залежах максовитов (Карелия, Заонежский полуостров) / Материалы всерос. конф. «Минерагения докембрия». Петрозаводск: КарНЦ РАН. С. 15–18.
- Биск Н. С., Ромашкин А. Е., Рычанчик Д. В. (2004) Протерозойские пеперит-структуры участка Лебещина // Петрозаводск: Тр. ИГ КарНЦ РАН. № 7. С. 193–199.
- Бондарь Е. Б., Клесмент И. Р., Кузник М. Г. (1987) Исследование структуры и генезиса шунгита // Горючие сланцы. 4/4. С. 377–393.
- Галдобина Л. П., Шидловски М., Соколов В. А. (1984) Исследования шунгитов нижнего протерозоя Карелии методом углеродных изотопов // Тез. докл. 27-й межд. геол. конгр. М. Т. 2. С. 292.
- Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии (1982) / Ред. В. А. Соколов. Петрозаводск: КФАН СССР. 208 с.
- Гольдберг И. С. (1981) Природные битумы СССР. Л.: Недра. 194 с.
- Горлов В. И. (1984) Онежские шунгиты. Канд. дисс. Петрозаводск. 226 с.
- Горлов В. И., Филиппов М. М. (1987) О генезисе шунгитового углерода пород суйсарской свиты нижнего протерозоя Карелии // Методика и результаты геофизических исследований докембрийских пород восточной части Балтийского щита. Петрозаводск: КарНЦ РАН. С. 105–122.
- Жмур С. И. (2010). Роль цианобактериальной системы в формировании высокоуглеродистых пород. М.: URSS. 160 с.

- Закруткин В. Е., Жмур С. И. (1989) Высокоуглеродистая формация в нижнем протерозое Курской магнитной аномалии. Ростовский университет. Ростов-на-Дону. 125 с.
- Иванова Т. А., Оношко И. С. (1994) Битумы в районе Сайнаволокской вулканно-тектонической структуры / Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН. С. 123–128.
- Купряков С. В., Михайлов В. П. (1988) Зажогинское месторождение шунгитовых пород // Новое в геологии Северо-Запада РСФСР: Сб. научн. тр. М.: КФАН СССР. С. 79–86.
- Леонов М. Г. Онежская мульда и Мичиганский бассейн: сравнительная геодинамика и образование внутриплитных отрицательных морфоструктур // Геотектоника. № 3. 2004. С. 31–54.
- Лопатин Н. В. (1983) Образование горючих ископаемых. М.: Недра. 192 с.
- Мележик В. А. (1992) Седиментационные и осадочно-породные бассейны раннего протерозоя Балтийского щита. СПб.: Наука. 256 с.
- Мележик В. А., Басалаев А. А., Предовский А. А. и др. (1988) Углеродистые отложения ранних стадий развития Земли. Л.: Наука. 197 с.
- Мишунина З. А. (1978) Литогенез органического вещества и первичная миграция нефти в карбонатных формациях. Л.: Недра. 152 с.
- Общая стратиграфическая шкала нижнего докембрия России. (2002) Объяснительная записка. Апатиты: КНЦ РАН. 13 с.
- Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии. (1994) Ред. М. М. Филиппов, А. И. Голубев. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 208 с.
- Проблемы стратиграфии нижнего протерозоя Карелии. (1989) / А. П. Светов (ред.). Петрозаводск: КарНЦ РАН. 159 с.
- Рычанчик Д. В., Ромашкин А. Е. (1998) Особенности внутреннего строения Максовской залежи шунгитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории / Тез. докл. межд. симпоз. Петрозаводск: КарНЦ РАН. С. 58.
- Рябов Н. И. (1933) Отчет о геологоразведочных работах на Шуньгском месторождении шунгита за 1932–1933 гг. Петрозаводск: Фонды КарНЦ РАН. С. 22–25.
- Созинов Н. А., Чистякова Н. Н., Казанцев В. А. (1988) Металлоносные черные сланцы Курской магнитной аномалии. М.: Наука. 141 с.
- Суйсарский пикрит-базальтовый комплекс палеопротерозоя Карелии (1999) / Ред. В. С. Куликов. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 96 с.
- Тарханов Г. В., Фрик М. Г. (2011) Остаточные битумоиды в породах протерозоя Онежской структуры // Онежская структура. Ред. Л. В. Глушанин и др. Петрозаводск: КарНЦ РАН. С. 266.
- Тимофеев В. М. (1924) К генезису Прионежского шунгита // Тр. Ленингр. общества естествоиспытателей. Т. 39. Вып. 4. С. 99–122.
- Филиппов М. М. (2002) Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 280 с.
- Филиппов М. М., Бискэ Н. С., Медведев П. В. и др. (2002) Контактный метаморфизм на Максовском месторождении шунгитоносных пород. // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН. Вып. 5. С. 162–173.
- Филиппов М. М., Дейнес Ю. Е. (2005) Геолого-геофизические признаки купольных шунгитоносных структур, перекрытых коренными породами // Тр. Института геологии. Петрозаводск: КарНЦ РАН. Вып. 8. С. 110–119.
- Хейсканен К. И. (1990) Палеогеография Балтийского щита в карельское время. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 128 с.
- Штах Э., Маковски М. Т., Тейхмюллер М. (1978) Петрология углей. М.: Мир. 554 с.
- Albani A. El., Bengtson S., Canfield D. E. et al. (2010) Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 Gyr ago // Nature. V. 466. P. 100–104.
- Barghoorn E. S., Knoll A. H., Dembicki H. Jr. et al. (1977) Variation in stable carbon isotopes in organic matter from the Gunflint iron formation // Geochim. Cosmochim. Acta. V. 41. P. 425–430.
- Bonhomme M. G., Gauthier-Lafaye F., Weber F. (1982) An example of lower proterozoic sediments: The Francevillian in Gabon // Precambrian. Res. V. 18. P. 87–102.
- Buseck P. R., Galdobina L. P., Kovalevski V. V. et al. (1997) Shungite: The C-rich rocks of Karelia, Russia // Canadian Mineralogist. V. 35. Part 6. P. 1363–1378.
- Cohen Y., Aizenshtat Z., Stoler A. (1980) The microbial geochemistry of Solar Lake, Sinai. // Ralph J. B. et al. (Eds.). Biogeochemistry of ancient and modern environments. Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer. P. 167–172.
- Cortial F., Gauthier-Lafaye F., Lacrampe-Couloume G. et al. (1990) Characterization of organic matter associated with uranium deposits in the Francevillian formation of Gabon // Org. geochem. V. 15. P. 73–85.
- Dutkiewicz A., George S. C., Mossman D. J. et al. (2007) Oil and its biomarkers associated with the Palaeoproterozoic Oklo natural fission reactor, Gabon // Chem. Geol. V. 244. P. 130–154.
- Dutton C. E. (1971) Geology of the Florence area, Wisconsin and Michigan // U. S. Geol. Survey. Prof. Paper. 633. 54 p.
- Foster C. B., Robbins E. L., Bone Y. (1990) Organic tissues, graphite, and hidrocarbon in host rocks of the Rum Jungle uranium field, northern Australia // Ore Geol. Rev. V. 5. P. 509–523.
- Hoering T. C. (1967) The organic geochemistry of Precambrian rocks / Researches in isotope. Ed. P. H. Abelson V. 2. P. 87–111.

- Gauthier-Lafaye F., Weber F.* (1989) Natural fission reactors of Oklo // *Economic Geology*. V. 84. No. 8. P. 2286–2295.
- James H. L., Dutton C. E., Pettijohn F. J. et al.* (1968) Geology and ore deposits of Iron River-Crystal Falls // U. S. Geol. Survey. Prof. Paper. 570. 134 p.
- Ledru P., N'Dong J. E., Jonan V. et al.* (1989) Structural and metamorphic evolution of the Gabon orogenic belt: collision tectonics in the lower proterozoic? // *Precambrian Res.* V. 44. P. 227–241.
- Karhu J. A.* (1993) Palaeoproterozoic evolution of the carbon isotope ratios of sedimentary carbonates in the Fennoscandian Shield // *Geological Survey of Finland, Bulletin*. 371. P. 1–87.
- Mancuso I. I., Kneller W. A., Quick I. C.* (1989) Precambrian vein pyrobitumen: evidence for petroleum generation and migration 2 Ga ago // *Precambrian Res.* V. 44. P. 137–146.
- McKirdy D. M.* (1974) Organic geochemistry in Precambrian research // *Precambrian Res.* V. 1. P. 75–137.
- McKirdy D. M., Jmbus S. W.* (1992) Precambrian petroleum: a decade of changing perceptions // *Early organic evolution*. Berlin. P. 176–192.
- Melezhik V. A., Fallick A. E., Filippov M. M. et al.* (1999) Karelian shungite — an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // *Earth Science Reviews*. Elsevier. V. 47. P. 1–40.
- Melezhik V. A., Fallick A. E., Filippov M. M. et al.* (2009) Petroleum surface oil seeps from a Palaeoproterozoic petrified giant oilfield // *Terra Nova*. V. 21. P. 119–126.
- Morey G. B., Schmus W. R. van* (1988) Correlation of Precambrian rocks of the lake Superior region, United States // U. S. Geol. Survey. Prof. Paper. 31 p.
- Mossman D. J.* (2001) Hydrocarbon habitat of the paleoproterozoic Franceville series, republic of Gabon // *Energy sources*. V. 23. P. 45–53.
- Mossman D. J., Gauthier-Lafaye F., Jackson S. E.* (2001) Carbonaceous substances associated with the paleoproterozoic natural nuclear fission reactors of Oklo, Gabon: paragenesis, thermal maturation and carbon isotopic and trace element composition // *Precambrian Res.* V. 106. P. 135–148.
- Mossman D. J., Nagy B.* (1996) Solid bitumens: an assessment of their characteristic, genesis, and role in geological processes // *Terra Nova*. No. 8. P. 114–128.
- Mycke B., Michaelis W., Degens E. T.* (1987) Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age // *Adv. Org. Geochem.* V. 13. № 4. P. 619–625.
- Papineau D., Purohit R., Goldberg T. et al.* (2009) High primary productivity and nitrogen cycling after the Paleoproterozoic phosphogenic event in the Aravalli Supergroup, India // *Precambrian Res.* V. 171. P. 37–56.
- Ruble T. E., Bakel A. J., Philp R. P.* (1994) Compound specific isotopic variability in Uinta Basin native bitumens: paleoenvironmental implications // *Org. Geochem.* V. 21. P. 661–671.
- Strauss H., Des Marais D. J., Hayes J. M. et al.* (1992) Proterozoic organic carbon — its preservation and isotopic record / *Early organic evolution: implications for mineral and energy resources*. Eds. M. Schidlowski et al. Berlin. P. 176–210.
- Tyler S. A., Barghoorn E. S., Barrett L. P.* (1957) Anthracitic coal from Precambrian upper huronian black shale of the Iron River district, northern Michigan // *Geol. Soc. Am. Bull.* V. 68. P. 1293–1304.
- Weber F., Schidlowski M., Arneith J. D. et al.* (1983) Carbon isotope geochemistry of the lower proterozoic Francevillian series of Gabon (Africa) // *Terra Cognita*. V. 3. P. 220.
- Wilton D. H.* (1996) Palaeoproterozoic, 1.88–2.0 Ga, organic matter from the Mugfordr/Kaumajet Mountain group, northern Labrador // *Precambrian Res.* V. 77. P. 131–141.
- Worden K. E., Carson C. J., Scrimgeour I. R. et al.* (2008) A revised Palaeoproterozoic chronostratigraphy for the central Pine Creek Orogen, northern Australia: Evidence from SHRIMP U-Pb zircon geochronology // *Precambrian Res.* V. 166. P. 122–144.
- Zhao G., Cawood P. A., Wilde A., Sun M.* (2002) Review of global 2.1–1.8 Ga orogens: implications a pre-Rodinia supercontinent // *Earth Science Reviews*. Elsevier. V. 59. P. 125–162.



---

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛАТЕРАЛЬНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ МИКРОФОССИЛИЙ В ВЕНДСКИХ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ НЕПСКОГО СВОДА НЕПСКО-БОТУОБИНСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

---

Е. Ю. Голубкова<sup>(\*)</sup>, Е. Г. Раевская<sup>(\*\*)</sup>, А. В. Ивановская<sup>(\*\*\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия РАН

<sup>(\*\*)</sup> ФГУ НПП «Геологоразведка»

<sup>(\*\*\*)</sup> ФГУП «Всероссийский нефтяной научно-исследовательский  
геологоразведочный институт»

golubkovaeyu@mail.ru, lena.raevskaya@mail.ru

В результате микропалеонтологического изучения 35 разрезов скважин, вскрывших рифей-вендские отложения на территории непского свода Непско-Ботуобинской антеклизы Восточной Сибири, проанализировано стратиграфическое положение и видовое разнообразие комплексов микрофоссилий. На одном стратиграфическом уровне, в терригенных породах непского горизонта выделены 4 таксономически различные ассоциации: одна — обедненная (*Leiosphaeridia-Talakania*) и три богатых (*Appendisphaera-Talakania*; *Appendisphaera-Hamakinia* и *Appendisphaera-Gen et sp. indet.*), которые выше по разрезу сменяются обедненными биотами с преобладанием нитчатых водорослей (*Siphonophycus*; *Siphonophycus-Vanavarataenia*). Установлено, что латеральное и стратиграфическое распространение ассоциаций микрофоссилий отражает особенности существования отдельных биотов, развитие которых контролировалось локальными условиями вендского палеобассейна. Полученные по микрофоссилиям данные согласуются с палеогеографическими реконструкциями, разработанными для позднедокембрийских отложений внутренних районов Сибирской платформы.

Находки микрофоссилий в докембрийских нефтегазоносных толщах Непско-Ботуобинской антеклизы известны с 80-х годов прошлого столетия (Пятилетов, 1980, 1986; Рудаевская, Васильева, 1989; Колосова, 1991; Файзулина и др., 1991; Moczyłowska et al., 1993 и др.). Относительно их биостратиграфического потенциала, в силу ряда объективных причин, существовало много противоречивых мнений. Первые оптимистические прогнозы не нашли в те годы должного подтверждения в силу ряда объективных причин. Плохо разработанная систематика вносила путаницу в таксономические определения, а спорадичность находок и отсутствие данных о фациальной приуроченности снижали достоверность стратиграфических выводов. Однако по мере накопления новых фактических данных не только в России (Вейс и др., 2006; Воробьева и др., 2006, 2008 и др.), но и за рубежом (Grey, 2005; Grey, Calver, 2007 и др.) возможности применения микрофоссилий для обоснования биостратиграфического расчленения верхнего

докембрия и, в частности, венда стали более очевидными. В результате проведенных недавно микропалеонтологических исследований осадочных отложений центральных и юго-восточных районов Сибирской платформы были выделены стратиграфически значимые комплексы акантоморфных микрофоссилий, позволившие убедительно обосновать вендский возраст и провести корреляцию вмещающих пород (Голубкова и др., 2010). Тем не менее, сопоставление некоторых характерных таксономических ассоциаций вызвало немалые трудности из-за отсутствия ясной картины их латерального распространения. Фациальная приуроченность диагностических таксонов микрофоссилий до сих пор остается слабо изученной.

Разрезы 35 скважин, вскрывших вендские отложения на Верхнечонской, Западной, Озерной, Хамакинской и Талаканской площадях непского свода (рис. 1) были изучены с целью выявления закономерностей латерального распространения микрофоссилий с возможной палеофациальной интер-

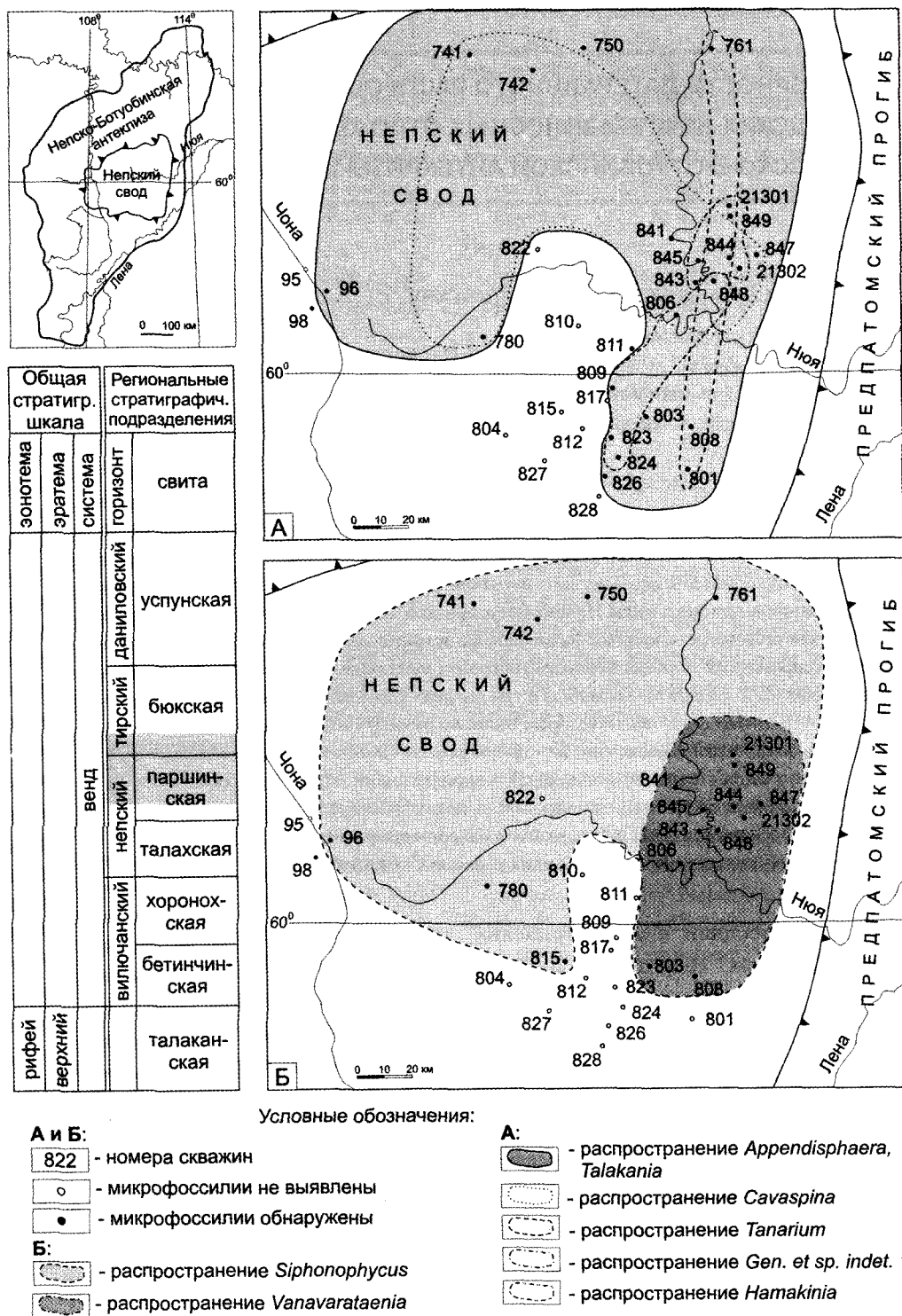


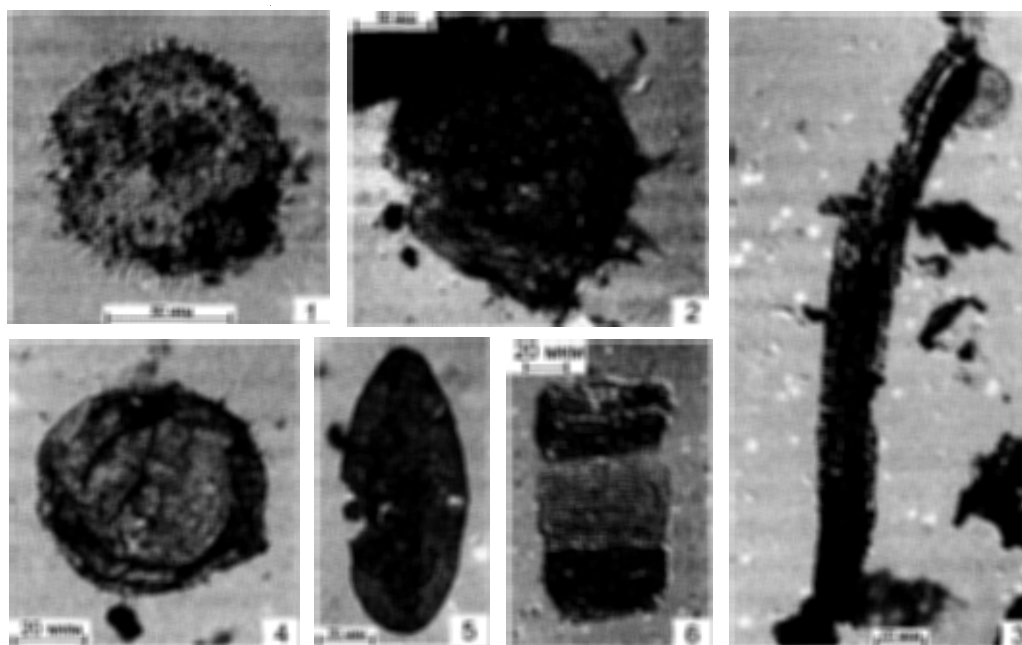
Рис. 1. Закономерности латерального распространения микрофоссилий в отложениях непского свода: А — в паршинской свите; Б — в пограничных отложениях паршинской и бюкской свит

претацией. Наиболее полные осадочные последовательности верхнего докембрия развиты в восточной части непского свода. На верхнерифейских песчаниках талаканской свиты, залегают нижневендские терригенные отложения вилючанского и непского горизонтов, перекрывающиеся

верхневендскими карбонатными толщами тирского и даниловского горизонтов (Решения четвертого..., 1989; Стратиграфия нефтегазоносных..., 2005). В западном и северо-западном направлениях наблюдается постепенное сокращение мощностей нижневендских отложений за счет выклинивания

Таблица 1

## Диагностические таксоны паршинской биоты



отложений талаканской и хоронохской свит. Изученные образцы происходят из талаканской, талахской, паршинской и бюкской свит (рис. 1).

В талаканской свите (скв. 806, 808, 826, 843) в небольшом количестве выявлена только фрагментированная органика. Микрофоссилии не обнаружены.

В отложениях талахской свиты (скв. 804, 806, 808, 815, 817, 823, 824, 826, 843, 844, 845) на фоне неопределимого органического детрита установлены единичные сфероморфные акритархи рода *Leiosphaeridia*. Общее количество органического вещества существенно выше, чем в талаканской свите.

Отложения паршинской свиты по разному охарактеризованы в разных районах непского свода (рис. 1, А и Б). В скважинах 804, 810, 812, 815, 817, 827, 828, кроме органического детрита, ничего не выявлено. В остальных скважинах обнаружены разнообразные таксономические ассоциации микрофоссилий хорошей и превосходной сохранности. По присутствию наиболее характерных таксонов были выделены четыре ассоциации: одна обедненная (*Leiosphaeridia*—*Talakania*) и три более богатого состава (*Appendisphaera*—*Talakania*, *Appendisphaera*—*Hamakinia* и *Appendisphaera*—*Gen. et sp. indet.* 1).

Первая (*Leiosphaeridia*—*Talakania*) установлена в нижней подсвите паршинской свиты в скважинах Центрально-Талаканская-806, Верхнечонская-98,

Верхне-Нюйская-780, Центрально-Талаканская-811. Ее основной характеристикой является преобладание сфероморфных акритарх *Leiosphaeridia minutissima*, *L. crassa*, *L. tenuissima*, *L. jacutica* с подчиненным количеством нитчатых микрофоссилий *Siphonophycus* sp. и *Talakania obscura*.

Ассоциация с *Appendisphaera*—*Talakania* отличается высоким содержанием акантоморфит. Она установлена в скважинах 96, 780, 741, 742, 750, 761 и распознается по присутствию акритарх *Appendisphaera grandis*, *A. tenuis* (табл. 1 фиг. 1), «А». *tabifica*, двухслойных оболочек *Pterospermopsimorpha insolita*, овальных форм *Cucumiforma vanavaria*, *Navifusa* sp., сфероморфных микрофоссилий рода *Leiosphaeridia*, нитчатых *Talakania obscura* и *Siphonophycus* sp., с которыми встречаются более редкие *Cavaspina acuminata*, *Ceratosphaeridium glaberosum*, *Cucumiforma vanavaria*, *Lophosphaeridium* sp. и некоторые другие таксоны. В отложениях паршинской свиты скв. Озерная — 761 дополнительно обнаружены *Tanarium conoideum* (табл. 1, фиг. 2), и *T. tuberosum*.

В ассоциации с *Appendisphaera*—*Hamakinia*, выделенной в скважинах 848, 806, 809, 823, 824, помимо перечисленных выше *Appendisphaera grandis*, *A. tenuis*, «А». *tabifica*, *Navifusa* sp., *Talakania obscura* (табл. 1, фиг. 3), *Siphonophycus* sp., *Leiosphaeridia* spp., встречаются многочисленные свое-

образные образования, отнесенные к роду *Hamakinia* (табл. 1, фиг. 5). Акритархи *Cavaspina acuminata* (табл. 1, фиг. 4), обнаружены в скв. Цетрально-Талаканская–806, а представители рода *Tanarium* зафиксированы в скв. Цетрально-Талаканская-848.

Богатая ассоциация с *Appendisphaera*—*Gen. et sp. indet. 1* выделена в скважинах 843, 844, 845, 849, 21301, 21302. Для нее характерно присутствие, не описанных пока, сложно построенных многоклеточных нитчатых водорослей *Gen. et sp. indet. 1* (табл. 1, фиг. 6) и акритарх *Appendisphaera grandis*, *A. tenuis*, совместно с которыми встречаются *Cavaspina acuminata*, *Tanarium tuberosum*, *Leiosphaeridia spp.*, *Talakania obscura*, *Siphonophycus sp.* и некоторые другие таксоны.

Снизу вверх по разрезу паршинской свиты наблюдается постепенное снижение таксономического разнообразия микрофоссилий за счет исчезновения некоторых сфероморфных акритарх, в том числе акантоморфит. В пограничном интервале паршинской и бюкской свит обнаружены биоты, представленные преимущественно нитчатыми водорослями. По таксономическому составу выделяются две ассоциации.

Первая, обедненная ассоциация с *Siphonophycus* распространена в скважинах 96, 741, 742, 750, 761, 780, 815. Ее состав сложен нитчатыми микрофоссилиями *Siphonophycus sp.*, *Oscillatoriopsis sp.*, *Glomovertella glomerata*, *Talakania obscura* и сфероморфными акритархами *Leiosphaeridia spp.*

Вторая (*Siphonophycus*—*Vanavarataenia*) установлена в скважинах 803, 808, 806, 841, 843, 844, 845, 847, 848, 849, 21301, 21302. Она содержит те же *Siphonophycus*, *Oscillatoriopsis*, *Talakania*, *Leiosphaeridia*, но выделяется присутствием характерных *Vanavarataenia insolita* и представителей вендотениевой флоры.

Исследования вышележащих отложений бюкской свиты (скв. 803, 806, 817, 741) не дали результатов. Доля органического вещества, содержащегося в образцах, незначительна. Микрофоссилии не выявлены.

Таким образом, наиболее насыщенными являются отложения паршинской и нижней части бюкской свит непского-тирского горизонтов. Выделенные в этом интервале ассоциации микрофоссилий имеют разное площадное распространение. Чтобы понять их соотношения и оценить возможные закономерности распространения на

изученной территории, на схему расположения скважин были нанесены «ареалы» диагностических таксонов (рис. 1, А и Б; табл. 1). Согласно полученным результатам видно, что максимальное разнообразие микрофоссилий приурочено к восточной части непского свода вдоль линии, повторяющей направление Предпатомского прогиба. Этой же линии в той или иной степени следуют сравнительно более узкие области распространения некоторых характерных таксонов, что, возможно, связано с особенностями существования определенных биотопов, контролируемых локальными условиями бассейна. Северная часть свода охарактеризована слабо. В центральной и южной частях микрофоссилии почти не встречаются, что может свидетельствовать об отсутствии морских обстановок.

Полученные по микрофоссилиям данные согласуются с предложенными палеогеографическими реконструкциями позднего рифея – венда центральных районов Сибирской платформы (Шемин, 2007). Накопление терригенных отложений верхнерифейской талаканской и нижневендской талахской свит на территории непского свода происходило в условиях аккумулятивной суши, переходящей в восточном направлении в прибрежные равнины, временами заливаемые морем. Наступающая с востока трансгрессия моря в период формирования паршинских осадков обусловила появление и последовательное развитие разнообразных комплексов микрофоссилий на всей территории непского свода, за исключением его юго-западной части (рис. 1 А). В нижней части паршинской свиты фиксируются эврифацциальные морфологически примитивные сфероморфы (*Leiosphaeridia*). На смену им в верхней части свиты приходят таксономически богатые ассоциации микрофоссилий с участием разнообразных представителей рода *Appendisphaera*, нитчатых *Talakania* и менее распространенных *Cavaspina*. В северо-восточной и восточной частях непского свода эти ассоциации еще более разнообразны за счет присутствия видов рода *Tanarium*, а также *Hamakinia* и *Gen. et sp. indet. 1*. Такое обилие и разнообразие микрофоссилий соответствует наиболее благоприятным обстановкам, сложившимся в мелководной части морского шельфа. Постепенная смена терригенного осадконакопления на карбонатное в начале формирования бюкской свиты привела

к исчезновению ассоциаций с акантоморфными акритархами и широкому, но кратковременному развитию нитчатых водорослей *Siphonophycus*, *Oscillatoriopsis*, *Vanavarataenia* (рис. 1 Б).

## Литература

- Вейс А. Ф., Воробьева Н. Г., Голубкова Е. Ю. (2006) Первые находки нижневендских микрофоссилий на Русской плите: таксономический состав и биостратиграфическое значение // *Стратиграфия. Геол. Корреляция*. 2006. Т. 14. № 4. С. 28–46.
- Воробьева Н. Г., Сергеев В. Н., Нолл Э. Х. (2008) Фитопланктон и зоопроблематики нижнего венда Восточно-Европейской платформы (Тиманское поднятие) — биостратиграфическая модель нижней границы терминальной системы протерозоя // *Сб. материалов XII Всеросс. Палинологической конференции. Палинология: стратиграфия и геоэкология*. 2008. Т. 3. С. 7–12.
- Воробьева Н. Г., Сергеев В. Н., Семихатов М. А. (2006) Уникальная нижневендская кельтминская микробиота Тимана: новые данные о палеонтологии венда и его глобальной характеристике // *Докл. АН*. 2006. Т. 410. № 3. С. 366–371.
- Голубкова Е. Ю., Раевская Е. Г., Кузнецов А. Б. (2010) Нижневендские комплексы микрофоссилий Восточной Сибири в решении стратиграфических проблем региона // *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 2010. Т. 18. № 4. С. 3–27.
- Колосова С. П. (1991) Позднедокембрийские шиповатые микрофоссилии востока Сибирской платформы // *Альгология*. 1991. Т. 1. № 2. С. 53–59.
- Решения четвертого межведомственного регионального совещания по уточнению и дополнению стратиграфических схем венда и кембрия внутренних районов Сибирской платформы. Новосибирск: СНИИГТИМС. 1989. С. 40.
- Рудавская В. А., Васильева Н. И. (1989) Талсинский комплекс акритарх Непско-Ботуобинской антеклизы / *Фитостратиграфия и морфология спор древних растений нефтегазоносных провинций СССР*. Л.: ВНИГРИ. 1989. С. 5–11.
- Пятилетов В. Г. (1986) Микрофитофоссилии позднего докембрия Катангской седловины и сопредельных территорий (западная часть Сибирской платформы) // *Поздний докембрий и ранний палеозой Сибири. Стратиграфия и палеонтология*. Новосибирск. 1986. С. 129–164.
- Пятилетов В. Г. (1980) Юдомский комплекс микрофитофоссилий Южной Якутии // *Геология и геофизика*. 1980. № 7. С. 8–20.
- Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Рифей и венд Сибирской платформы и ее складчатого обрамления / Ред. А. Е. Конторович. Новосибирск: «Гео», 2005. 432 С.
- Файзулина З. Х., Трещетникова А. А., Дробкова Е. Л., Сосновская Г. П. (1991) Растительные микрофоссилии из подсолевых нефтегазоносных отложений Талаканской площади // *Стратиграфия и биостратиграфия юга Восточной Сибири*. Иркутск. 1991. С. 86–95.
- Шемин Е. Г. (2007) Геология и перспективы нефтегазоносности венда и нижнего кембрия центральных районов Сибирской платформы (Непско-Ботуобинская, Байкитская антеклизы и Катангская седловина) // *Новосибирск. Издательство СО РАН*. 2007. 467 с.
- Grey K. (2005) Ediacarian palynology of Australia // *Assoc. Austral. Paleontol. Mem.* 2005. V. 31. 439 p.
- Grey K., Calver C. R. (2007) Correlating the Ediacaran of Australia / Eds. Vickers-Rich P., Komarower P. *The Rise and Fall of the Ediacaran Biota* // *J. Geol. Soc. London. Special publ.* 2007. V. 286. P. 115–135.
- Moczydlowska M., Vidal G., Rudavskaya V. A. (1993) Neoproterozoic (Vendian) phytoplankton from the Siberian Platform, Yakutia // *Palaeontology*. 1993. V. 36. P. 495–521.

---

## ЛИТОГЕОХИМИЯ ВЕНДСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

---

В. Н. Подковыров

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН.  
vpodk@mail.ru

Проведено литолого-геохимическое изучение отложений венда юго-востока Сибирской платформы — непского горизонта (талахская и паршинская свиты) непского свода Непско-Ботуобинской антеклизы и уринской и валюхтинской свит Байкало-Патомского региона. Комплексы осадков паршинской и уринской свит формировались в окислительных и дисокисных мелководных морских обстановках при интенсивном поступлении осадочного материала с континента. Терригенные отложения валюхтинской свиты накапливались в глубоководных, преимущественно аноксических морских обстановках при затрудненной циркуляции вод и умеренном поступлении силикокластического материала в бассейн. Полученные для комплекса отложений уринской-валюхтинской свит данные согласуются с моделью развития океанических аноксических бассейнов фанерозоя, где на начальных стадиях трансгрессии формируются шлейфы мелководно-морских отложений и преобладают окислительные или диокисные обстановки (уринская свита), а в более глубоких частях бассейна с затрудненной циркуляцией вод реализуются аноксические обстановки (валюхтинская свита). Всплеск разнообразия пертатакских биот венда обусловлен, вероятно, сочетанием многих факторов, среди которых существенную роль играло поступление с континента в мелководные морские бассейны тонкодисперсного глинистого материала, богатого нутриентами, а отложение осадков и захоронение органических остатков происходило в условиях затрудненного доступа кислорода (дисокисные фации).

### Введение

В настоящее время на территории Непско-Ботуобинской антеклизы Предпатомского района юго-востока Сибирской платформы выделены и изучены богатые комплексы микробиот пертатакского типа, позволившие обосновать вендский возраст толщ и сопоставить их с известными эдиакарскими биотами мира (Пятилетов, 1983; Рудавская В. А., Васильева, 1989; Наговицын и др., 2004; Голубкова и др., 2010). С целью выяснения условий формирования отложений непского горизонта нижнего венда Непско-Ботуобинской антеклизы нами изучены литологические и геохимические характеристики терригенных отложений талахской и паршинской свит в ряде скважин южной и юго-восточ-

ной части непского свода (рис. 1 б). Для сравнения с непскими проведено литогеохимическое изучение отложений дальнетиайгинской серии (рис. 1 а) байкальского комплекса Байкало-Патомского региона (*Стратиграфия...*, 2005) — уринской свиты Уринской зоны, содержащей в своем составе эдиакарский комплекс микрофоссилий (Наговицын и др., 2004; Воробьева и др., 2008), и одно-возрастной с ней валюхтинской свиты Патомско-Жуинской зоны, бедной органическими остатками (Станевич и др., 2006). Следует отметить, что возраст отложений байкальского комплекса относительно общей стратиграфической шкалы России, в отсутствие надежных геохронологических данных для верхнедокембрийских толщ северной части Байкало-Патомского региона, определяется в диапазоне от среднего рифея (Дольник и др., 2000) до венда (Воробьева и др., 2008; Голубкова и др., 2010) и в данной работе принимается вендским.



## 1. Непский горизонт нижнего венда непского свода

Изученные отложения непского горизонта юго-восточного склона непского свода (нижнехамакинская и талаканская площади) представлены преимущественно терригенными отложениями талахской и паршинской свит. Материал для исследования получен из остатков керна скважин, пробуренных в 80-х годах прошлого века, что определило неоднородность опробования отложений венда территории.

Талахская свита непского горизонта (скв. 815, 817, 824, 844, рис. 1 б) сложена переслаиванием сероцветных песчаников и зеленовато-серых тонко- и линзовидно-слоистых алевролитов и аргиллитов. Существенные различия в сортировке и окатанности обломочных зерен песчаников талахской свиты указывают на разнообразные источники сноса, включая как переотложенный кварцевый материал осадков интракратонного происхождения, так и плохо сортированные и окатанные обломки гранитоидного субстрата, сцементированные слюдиристо-кварцевым, железистым или сульфатно-глинистым материалом.

Геохимический анализ палеообстановок формирования пород показывает, что отношения ряда микроэлементов (редокс-индексов) в образцах аргиллитов талахской свиты свидетельствуют о преобладании слабо окислительных и дисокисных обстановок ( $V/Cr = 0,8-1,70$ ;  $Ni/Co = 1,5-4,9$ ;  $V/(V + Ni) = 0,65-0,84$ ) в придонной среде седиментации при накоплении глин (скв. 815, 817, рис. 1 г). Вероятно, преобладание окислительных обстановок вместе с имевшей место механической абразией материала в мелководных морских обстановках ранневендского бассейна седиментации (Постникова и др., 2008) могло приводить к быстрому окислению и деструкции микробиот талахской свиты.

Паршинская свита в нижней подсвите, мощностью до 130 м, сложена серыми и темно-серыми тонко- и линзовидно-слоистыми аргиллитами и алевролитистыми аргиллитами с прослоями и пачками серых доломитов (Стратиграфия., 2005). В основании верхней подсвиты выделяется пачка разномерных сероцветных песчаников с ангидрито-глинистым цементом, включающих единичные прослои зеленовато-серых аргиллитов (хама-

кинский нефтепродуктивный горизонт; мощность 25–55 м, рис. 1 г). Для песчаных слоев хамакинской пачки характерны градиационные текстуры с переходом от массивных и косослоистых гравелитов в основании слоев к тонкослоистым аргиллитам в кровле. Выше по разрезу подсвита представлена зеленовато-серыми тонкослоистыми аргиллитами, в кровле разреза содержащими прослои доломитов. Мощность верхней подсвиты паршинской свиты — около 370 м (Стратиграфия., 2005).

Петрографические особенности песчаных пород хамакинского горизонта (скв. 808, 815, 817, 844, рис. 1 б) — умеренная сортировка и окатанность обломочного материала, наличие обломков крупной размерности и катунов аргиллитов, трещин усыхания, выполненных раннедиагенетическим карбонатным и андидритовым цементом, указывают на высокие темпы осадконакопления и периодически возникавшее осушение в вендском бассейне осадконакопления юго-восточной части непского свода.

Аргиллиты хамакинского горизонта представлены тонко-горизонтально и линзовидно-слоистыми разностями серой и зеленовато-серой, до черной, окраски. По данным микрозондового анализа, в минеральном составе глинистых пород паршинской свиты преобладают гидрослюда, смешанно-слоистые смектит-гидрослюда и хлорит, в подчиненном количестве встречаются смектит и каолинит. В ряде образцов присутствует ангидрит (до 15–20 %) или карбонат, реже — мелкие вкрапления пирита. Химический состав аргиллитов паршинской свиты указывает на сравнительно высокую зрелость глинистого вещества ( $CIA = 73-85$ , рис. 1 в), характерную для континентальных кор химического выветривания, а повышенные отношения  $K/Al$  (0,22–0,34) — на вероятную аридизацию климата. Метастабильный комплекс минералов, вероятно, формировавшихся в умеренно аридном (а возможно, и нивальном?) климате, указывает на смешение в нем как автохтонных продуктов размыва вендских кор выветривания, так и переотложенных глинистых минералов предшествующих циклов осадконакопления.

Сероцветные аргиллиты верхней подсвиты паршинской свиты (скв. 808, 815, 817, 844, 848, рис. 1 г) отлагались, вероятно, в спокойных супралиторальных и литоральных морских обстановках, в условиях некоторого дефицита кислорода и преобладания дисокисных и, возможно, аноокисных



обстановок ( $Ni/Co = 2,8-7,3$ ;  $V/(V + Ni) = 0,84-0,92$ ) в илистых осадках, что обеспечивало хорошую сохранность микрофоссилий в породах. Сочетание окисных и дисокисных обстановок характерно лишь для более грубозернистых песчано-алевритовых пластов хамакинского горизонта (рис. 1 г).

В целом, быстрое накопление и захоронение в ходе непской трансгрессии отложений паршинской свиты в литоральных обстановках мелководного шельфа (*Жемчугова и др., 2011*), должно было способствовать хорошей сохранности микрофоссилий, особенно в породах верхней части разреза свиты в восточной и юго-восточной частях непского свода (Нижне-Хамакинская площадь).

## 2. Уринская свита

Отложения уринской свиты Уринской зоны Байкало-Патомского региона изучены в разрезах нижнего течения р. Ура, в 2–2,5 км выше устья реки (рис. 1 а). Здесь они представлены плохо обнаженной тощей терригенных пород, содержащей в верхах разреза свиты прослой известняков и доломитистых известняков. Свита, общей мощностью до 300–350 м, сложена тонко (первые см. — десятки см.) переслаивающимися серыми и зеленовато-серыми алевритами и аргиллитами с отдельными прослоями мелкозернистых песчаников и, в верхах разреза, известняков и доломитистых известняков. Тонкая горизонтальная, волнистая, реже косая слоистость, отсутствие трещин усыхания и однородность окраски пород свидетельствуют о мелководных морских обстановках (литораль — нижняя литораль). Присутствие редких слоев грубозернистых песчаников с однонаправленной косой слоистостью связывается с эпизодами формирования подводных конусов выноса на фоне погружения дна уринского бассейна на восток—юго-восток, по направлению к внутренним частям ранневендского бассейна северной части Байкало-Патомского прогиба.

Петрографический анализ алевро-песчаных пород уринской свиты (обр. 984–3, 983–4, 984–7 и др.) показывает преобладание в обломочной фракции плохо и умеренно сортированных и окатанных зерен, представленных кварцем, плагиоклазом, обломками пород (сланцы, кварциты, гранитоидные породы, реже обломки эффузивов основного

состава), мусковитом и рудными минералами. Цемент пород базальный, кварц-серицитовый, карбонатно-кварцевый, реже с обилием органического детрита. Аргиллиты свиты сложены, судя по рентгеновским данным, гидрослюдой-мусковитом, хлоритом и кварцем с примесью смектита, рудных минералов и апатита. В некоторых образцах серых аргиллитов, содержащих микрофоссилии, количество раннедиагенетического апатита достигает 1,5–2 %.

Фоссилииеносные аргиллиты уринской свиты отлагались, судя по значениям редокс-индексов в образцах пород ( $Ni/Co = 1,8-4,2$ ;  $V/(V + Ni) = 0,59-0,78$ ), в морском бассейне с преобладанием окислительных или дисокисных обстановок в придонной среде седиментации. Ряд образцов аргиллитов характеризуется повышенным содержанием фосфора (до 0,6 %  $P_2O_5$ ), иттрия и редкоземельных элементов, распределение которых близко к наблюдаемым для органического вещества зон океанического апвеллинга с повышенным содержанием фосфора в органической матрице пород. Можно предположить, что повышенные концентрации биофильных элементов в сероцветных глинистых, в том числе фоссилииеносных, породах уринской свиты связаны с высокой биологической продуктивностью бассейна, богатого нутриентами, поступавшими с тонкодисперсным глинистым веществом континентального стока.

## 3. Валюхтинская свита

Валюхтинская свита Жуинско-Патомской зоны Байкало-Патомского региона в разрезах рр. Мал. Патом и Жуя (рис. 1 а) сложена в нижней подсвете, мощностью 300–350 м, переслаиванием темно-серых и черных углеродистых сланцев с подчиненными прослоями серых метаалевролитов и метапесчаников; в кровле подсветы сланцы содержат прослой черных известняков. Верхняя подсвета в нижней части (300–350 м) сложена переслаиванием черных сланцев и метаалевролитов с прослоями серых полимиктовых песчаников; в верхах разреза (около 100 м) преобладают грубослоистые серые разнотернистые песчаники с прослоями темно-серых сланцев.

Петрографо-минералогическое изучение показало, что черные сланцы валюхтинской свиты представлены двуслюдяными и хлорит-мусковитовы-

ми породами с переменным содержанием примеси кварца, плагиоклаза и рудных минералов, среди которых преобладает пирит и пирротин. Метаморфизованные песчаники варьируют по составу от полимиктовых до кварц-граувакковых, с переменным содержанием кварц-карбонатного или слюди-сто-карбонатного цемента. Сортировка обломочного материала песчаников, как и его первичная окатанность до наложения процессов бластеза, — от умеренной до хорошей. Процессы седиментации пород валюхтинской свиты проходили в дистальных обстановках умеренно глубоководного морского шельфа (Станевич и др., 2006; Немеров и др., 2010).

Проведенное геохимическое изучение валюхтинской свиты показало, что черные сланцы и металаверолиты, как правило, обогащены  $C_{org}$  (до первых процентов), сульфидами железа (пирит, пирротин), но обеднены фосфором. Геохимические критерии ( $V/Cr = 1,9-4,3$ ;  $Ni/Co = 3,2-7,8$ ;  $Fe_{HR}/Fe_T = 0,74-0,93$ ) свидетельствуют о преобладании ди-сокисных и аноксических обстановок, что согласуется с присутствием в породах рассеянной сульфидной минерализации. Можно предположить, что наблюдаемое отсутствие в темноцветных углеродистых сланцах баракунской и валюхтинской свит представительных комплексов микрофоссилий (Станевич и др., 2006) связано как с неблагоприятными экологическими обстановками и недостатком питательных веществ для развития микробиот (пик поступления которых приходился на уринские фации Уринского антиклинория), так и с растворением органических остатков при их осаждении в толще воды бедного кислородом умеренно глубоководного шельфа бассейна.

## Обсуждение результатов

Геологическая летопись венда фиксирует резкие изменения климата, фациальных обстановок седиментации, включая гляциальные отложения (Чумаков, 2011 а), биохимии и разнообразия фитопланктона, что могло быть следствием существенных перестроек биосферы Земли, в том числе изменений в углеродном цикле и содержании кислорода в атмосфере Земли (Сочава, 1993; Федонкин, 2003; Fike et al., 2006; Canfield et al., 2007).

Известно, что основным источником питательных веществ (нутриентов) как для планктон-

ных, так для бентосных организмов эпиконтинентальных морских бассейнов является разносимый течениями тонкодисперсный глинистый материал, поступавший с континентальным стоком (Fanning, 1992), что характерно и для позднедокембрийских осадочных бассейнов (Kennedy, 2006; Подковыров, 2008). Полученные нами данные, принимая одно-возрастность отложений уринской и валюхтинской свит, согласуются с представлениями, положенными в основу модели океанических аноксических событий (ОАС) фанерозоя (Mort et al., 2007; Kraal et al., 2010). На начальных этапах трансгрессии океанического бассейна, предшествующих развитию ОАС, преобладают окислительные мелководно-морские обстановки, происходит бурное развитие биот, в том числе и за счет привноса нутриентов с континентов, а органическое вещество в процессе окисления при переносе и осаждении теряет фосфор (Mort et al., 2007). Важными факторами возникновения глобального аноксического события являются нарушение океанической циркуляции и повышение температуры океана, что предполагается, в частности для аноксических событий мела (Hein et al., 1993; Kraal et al., 2010).

Окисление органического вещества на профиле седиментации и высвобождение фосфора способствует резкому повышению биологической продуктивности океана (Kraal et al., 2010). Вероятно, именно этим процессом обусловлено накопление в литоральных и сублиторальных обстановках патамского шельфа фоссилиеносных глинистых осадков уринской свиты, содержащих до 0,7 %  $P_2O_5$ . В более глубоководных, дистальных обстановках шельфового бассейна (валюхтинская свита разрезов рр. Мал. и Бол. Патом), в условиях затрудненной циркуляции и стратификации вод преобладали, по-видимому, аноксические обстановки с широко проявленными процессами сульфат-редукции. Именно подобные неблагоприятные фациальные обстановки и недостаток нутриентов (в том числе низкие концентрации фосфора) и привели к резкому сокращению количества и разнообразия микрофоссилий в черносланцевых отложениях венда Патомского прогиба, представленных здесь специфическими «эвксинными» сообществами с широким стратиграфическим диапазоном распространения (Станевич и др., 2006).

Оставляя за рамками обсуждения вопрос о корреляции осадков непского горизонта нижнего

венда непского свода с уринскими-валюхтинскими отложениями, можно предположить, что богатые и таксономически разнообразные ассоциации микрофоссилий паршинской свиты (Голубкова и др., 2010; Голубкова и др., этот сборник) накапливались также в мелководных окисных и дисокисных обстановках эпиконтинентального морского бассейна, богатого нутриентами, поступающими в основном с тонкодисперсным глинистым материалом континентального стока.

Наблюдаемые вариации  $\delta^{13}\text{C}$  в карбонатных породах дальнотайгинской серии — от  $-3$  до  $-6$  ‰ (VPDB) в покровных карбонатах джемкуканской (большепатомской) свиты до повышенных положительных значений (от  $+5$  до  $+8$  ‰) в перекрывающих баракунской, уринской и каланчевской свитах (Покровский и др., 2006 а, б) согласуются с большинством референтных кривых вариаций изотопного состава карбонатов, полученных для вендских (эдиакарских) последовательностей мира. Хотя точное возрастное положение джемкуканских тиллитов (большепатомских, по Чумаков, 2011 а) и надстраивающих ее отложений дальнотайгинской серии остается неопределенным, полученные хемотратиграфические и геохронологические (Чумаков и др., 2011 б) данные позволяют сопоставить эти отложения скорее с последовательностями, надстраивающими тиллиты Гаскьер (Шурам) с возрастом около 580–585 млн лет, предшествующим массовому появлению эдиакарских Metazoa. При этом накопление в «холодноводной» аноксической части Патомского бассейна карбонатов баракунской и уринской свит с аномально тяжелым изотопным составом углерода (Покровский и др., 2006 б), а затем и метаносодержащих кристаллогидратов связано, вероятно, с общим состоянием океана в венде (недостаток кислорода, преобладание восстановленного железа (Fike et al., 2006; Planavsky et al., 2010)). Временной интервал этих процессов, исходя из механизма действия обратных связей при восстановлении атмосферы после глобальных аноксических событий, не превышает нескольких миллионов лет.

## Литература

- Воробьева Н. Г., Сергеев В. Н., Чумаков Н. М. (2008) Новые находки ранневендских микрофоссилий в уринской свите: пересмотр возраста патомского комплекса Средней Сибири // Геология. Доклады РАН. 2008. Т. 419. № 6. С. 782–787.
- Голубкова Е. Ю., Раевская Е. Г. (2007) Нижневендский комплекс микрофоссилий внутренних районов Сибирской платформы // Материалы Междунар. конференции «Рассвет и закат вендской (эдиакарской) биоты. Происхождение современной биосферы». М.: ГЕОС, 2007. С. 39–42.
- Голубкова Е. Ю., Раевская Е. Г., Кузнецов А. Б. (2010) Нижневендские комплексы микрофоссилий Восточной Сибири в решении стратиграфических проблем региона // Стратиграфия. Геол. Корреляция. 2010. Т. 18. № 4. С. 3–27.
- Дольник Т. А. (2000) Строматолиты и микрофитолиты в стратиграфии рифея и венда складчатого обрамления юга Сибирской платформы. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2000. 320 с.
- Жемчужова В. А., Некрасов И. А., Аманов Г. Г. (2011) Особенности седиментогенеза вендских нефтегазоносных отложений Непского свода // Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 137–138.
- Наговицын К. Е., Файзуллин М. Ш., Якишин М. С. (2004) Новые формы акантоморфных акритарх байкалия Патомского нагорья (уринская свита, Восточная Сибирь) // Приложение к журналу «Геология и геофизика». 2004. Т. 45. Новости палеонтологии и стратиграфии. Вып. 6–7. С. 7–19.
- Подковыров В. Н. (2008) Палеоэкология и тафономия лахандинской микробиоты верхнего рифея Сибири // Проблемы зарождения и эволюции биосферы. М.: Книжный дом «Либроком»/URSS, 2008. С. 531–540.
- Покровский Б. Г., Мележик В. А., Буякайте М. И. (2006 а) Изотопный состав С, О, Sr и S в позднедокембрийских отложениях Патомского комплекса, Центральная Сибирь. Сообщение 1. Результаты, изотопная стратиграфия и проблемы датирования // Литология и полез. ископаемые. 2006. № 5. С. 505–530.
- Покровский Б. Г., Мележик В. А., Буякайте М. И. (2006 б) Изотопный состав С, О, Sr и S в позднедокембрийских отложениях патомского комплекса, Центральная Сибирь. Сообщение 2: природа карбонатов с ультра низкими и ультра высокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  // Литология и полез. ископаемые. 2006. № 6. С. 642–654.
- Постникова О. В., Соловьева Л. В., Тихомирова Г. И. (2008) Строение аллювиально-пролювиальных природных резервуаров нижнего венда южного склона Непско-Чонского мегасвода (Сибирская платформа) // Нефтяное хозяйство. 2008. № 2. С. 9–15.
- Пятилетов В. Г. (1983) Растительные микрофоссилии уринской свиты (Патомское нагорье) // Стратиграфия позднего докембрия и раннего палеозоя Средней Сибири. Новосибирск: ИГиГ, 1983. С. 115–121.

- Решения четвертого межведомственного регионального совещания по уточнению и дополнению стратиграфических схем венда и кембрия внутренних районов Сибирской платформы. Новосибирск: СНИИГТиМС. 1989. 40 с.
- Рудавская В. А., Васильева Н. И. (1989) Талсинский комплекс акритарх Непско-Ботубинской антеклизы // Фитостратиграфия и морфология спор древних растений нефтегазоносных провинций СССР. Л.: ВНИГРИ, 1989. С. 5–11.
- Сочава А. В. Квазистационарная модель геохимического цикла и эволюция биосферы на рубеже докембрия и фанерозоя // Известия АН СССР. Сер. геол. 1992. № 6. С. 41–56.
- Станевич А. М., Немеров В. К., Чатта Е. Н. (2006) Микрофоссилии протерозоя Саяно-Байкальской складчатой области. Обстановки обитания, природа и классификация. Новосибирск: «Гео», 2006. 204 с.
- Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Рифей и венд Сибирской платформы и ее складчатого обрамления / Ред. Мельников Н. В. Новосибирск.: Филиал «Гео» изд-ва СО РАН, 2005. 428 с.
- Федонкин М. А. (2003) Сужение геохимического базиса жизни и эвкалириотизация биосферы: причинная связь // Палеонтологический журнал. 2003. № 6. С. 33–40.
- Чумаков Н. М. (2011 а) Африканская ледниковая эра позднего протерозоя // Стратиграфия. Геол. Корреляция. 2011. Т. 19. № 1. С. 3–23.
- Чумаков Н. М. (1993) Среднесибирский гляциогоризонт рифея // Стратиграфия. Геол. Корреляция. 1993. Т. 1. № 1. С. 21–34.
- Чумаков Н. М., Капитонов И. Н., Семихатов М. А., Леонов М. В., Рудько С. В. (2011 б) Вендский возраст верхней части палеозойского комплекса Средней Сибири: U-Pb, LA-ICPMS датировки обломочных цирконов никольской и жербинской свит // Стратиграфия. Геол. Корреляция. 2011. Т. 19. № 2. С. 115–119.
- Fanning K. A. (1992) Nutrient provinces in the sea: concentration ratios, reaction rate ratios, and ideal covariation. *Journal of Geophysical Research*. 1992. V. 97 P. 5693–5712.
- Fike D. A., Grotzinger J. P., Pratt L. M., Summon R. E. (2006) Oxidation of the Ediacaran ocean // *Nature* 2006. V. 444. № 7120. P. 744–747.
- Kennedy M., Droser M., Meyer L., Pevear D., Mrofska D. (2006) Late Precambrian oxygenation: inception of the clay mineral factory // *Science*. 2006. V. 311. P. 1446–1449.
- Kraal P., Slomp C. P., Lange G. J. de. (2010) Sedimentary organic carbon to phosphorus ratios as a redox proxy in Quaternary records from the Mediterranean // *Chem. Geology*. 2010. V. 277. P. 167–177.
- Mort H. P., Adatte T., Follmi K. B., Keller G., Steinmann P., Matera V., Berner Z., Stüben D. (2007) Phosphorus and the roles of productivity and nutrient recycling during oceanic anoxic event 2 // *Geology*. 2007. V. 35 P. 483–486.
- Planavsky N. J., Rouxel O. J., Bekker A., Lalonde S. V., Konhauser K., Reinhard C. T., Lyons T. W. (2010) The evolution of the marine phosphate reservoir // *Nature*. 2010. V. 467. 1088–1090.

---

## КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДРЕВНИХ ДРОЖЖЕВИДНЫХ КЛЕТОК *EOSACCHAROMYCES*

---

Т. Н. Герман

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН.  
vpodk@mail.ru

Изучена многочисленная популяция рифейских дрожжевидных организмов *Eosaccharomyces* из отложений лахандинской серии Сибири с возрастом около 1 млрд лет. Органостенные микрофоссилии *Eosaccharomyces* наглядно демонстрируют существование в позднем рифее такой биологической организации, как быстрая трансформация одноклеточных организмов и создание ими псевдотканевой многоклеточности. Наличие у *Eosaccharomyces* обратной связи и возможности манипулирования клеточной стенкой приводило к образованию замкнутого пространства и формированию индивидуальной многоклеточной структуры, а внутриклеточное взаимодействие регулировалось, вероятно, процессами гетерокариоза. Морфология, циклы развития представленных организмов дают основание предполагать, что радиация дрожжеподобных грибов аскомицетов относится к позднему протерозою.

Грибы представляют собой особое царство эукариотных безхлорофильных гетеротрофных организмов, которые питаются преимущественно осмотрофно и большинство из которых способны размножаться с помощью спор (часть грибов потеряла эту способность и размножается вегетативно). Интерес к этой группе организмов проявляется в силу огромной их роли в современной и древней биосфере Земли. До настоящего времени ведутся дискуссии о системе грибов, о времени их первого появления и родственных связях (Малахов, 2003; Heckman et al., 2001; Hedges et al., 2004; Padovan et al., 2005; Gaidos et al., 2007).

Грибам свойственна метаболическая активность и большая генетическая трансформация. Ультраструктурные особенности позволяют им быстро адаптироваться в новых условиях. Грибы одни из первых колонизируют самые разные субстраты, в том числе глубоко внедряются в горные породы, выполняя главную роль в выветривании пород и создании палеопочв (Астафьева и др., 2009; Заварзина, 2009, 2010; Заварзин, 2009; Заварзин, Рожнов, 2010; Hoffland et al., 2004; Bonneville et al., 2009).

В данной работе представлена многочисленная популяция рифейских дрожжевидных организмов, обнаруженных в отложениях лахандинской серии Учуро-Майского региона Юго-Восточной Сибири, возраст отложений 1015–1025 млн лет (Семихатов, Серебряков, 1983; Семихатов и др., 2000).

Органические остатки в большом количестве сохранились на биопленках, морфология их напоминала почкующиеся дрожжеподобные клетки, и они в свое время получили близкое таким грибам название *Eosaccharomyces* (Герман, 1979, 1990; Герман, Подковыров, 2006). Специалистами палеонтологами микрофоссилии были замечены, но, по определению американского палеонтолога А. Нолла (Knoll, 1992), предполагалась их близость грибам, так называемым slime molds. Николас Баттерфилд склонен относить эти органические остатки к ценобиальным агрегатам (Butterfield, 2009). В то же время, согласно ссылкам Баттерфилда на работы по дрожжевым грибам (Gladfelter, 2006; Seccato-Antonini, 2008), существующий уровень многоклеточной организации у диморфных грибов не исключает возможной близости лахандинских микрофоссилий современным *Saccharomyces*. С такой точкой зрения согласен автор данной публикации. Разные точки зрения на природу дрожжевидных микрофоссилий послужили поводом подробнее

представить своеобразную рифейскую популяцию организмов, обнаруженных в пограничных отложениях мезо-неопротерозоя. Кроме того, на ископаемом материале выявлены процессы последовательной трансформации одиночных клеток в сложные многоклеточные структуры. Сохранившиеся характерные особенности в строении и развитии древнейших дрожжевидных микрофоссилий несомненно интересны с микологической и общебиологической точек зрения, поскольку несут информацию о древнейшем природном сообществе дрожжевидных организмов, широко распространенных в современной биосфере.

В истории развития жизни на Земле вопрос происхождения многоклеточности остается до настоящего времени дискуссионным. В связи с этим и проблема перехода от одноклеточности к многоклеточности является актуальной. В природе существуют организмы из одной клетки. К ним относятся дрожжевые грибы, включенные в группу несовершенных грибов, которым свойственна спонтанная изменчивость, при которой констатируется многообразие образующихся форм (Мацкевич, 1981). Современные дрожжи — быстро растущие, высоко ферментноактивные организмы, адаптированные к жидкой среде, размножающиеся вегетативно, бесполом или половым способом. Спонтанно возникающие внутривидовые формы грибов, с точки зрения ряда авторов (Комаров, 1902, 1940; Курсанов, 1945; и др.), рассматриваются как зачатки новых видов внутри исходного сложного вида. В этом, по их мнению, заключается процесс видообразования, проходящий через формообразование как основной путь эволюции грибов.

Рифейские дрожжевидные клетки имеют сфероидальную, овальную, цилиндрическую и треугольно-овальную форму. Размеры их заметно варьируют. Диаметр у сфероидальных клеток — 5–20 мкм, у овально-цилиндрических клеток — 50 мкм. Последние тяготеют к нитевидному строению и достигают 100 мкм. По форме отдельных клеток, типу их развития и соединения друг с другом (табл. 1, фиг. 1–4, табл. 2, фиг. 1, 2) микрофоссилии близко сопоставимы с клетками современных дрожжей (табл. 1, фиг. 7). Ископаемые клетки могли быть организованы в виде разветвленных псевдотрихомных структур (табл. 1, фиг. 1, 12, 12 а), но чаще представлены микроколониями самого разного внешнего облика (табл. 1, 2). Те и другие

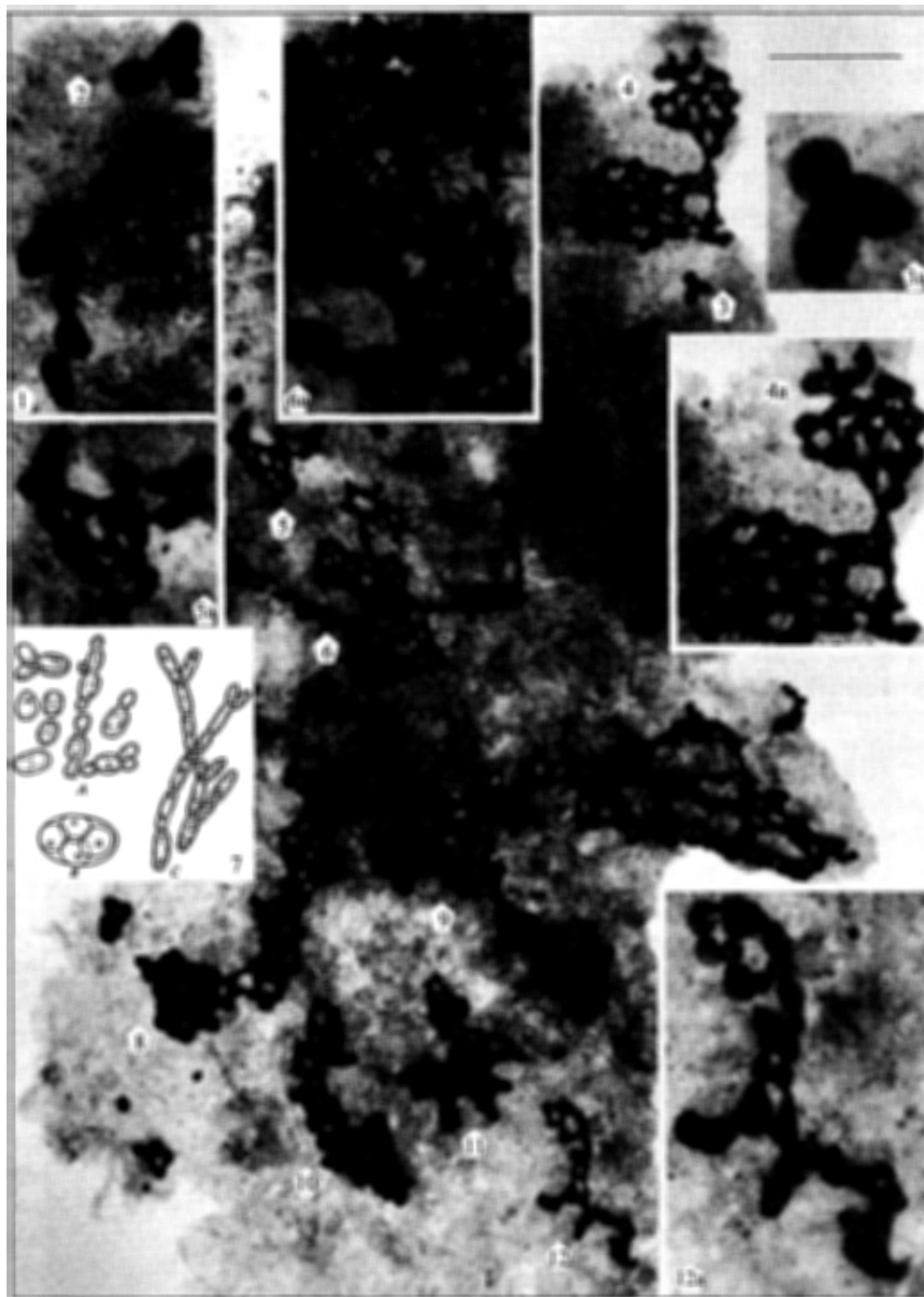
в данной работе рассматриваются как многоклеточные псевдогифовые структуры разнообразной конфигурации.

Образование нитевидной многоклеточности у рифейских организмов происходило путем прорастания одиночной клетки. Однако нитевидное строение быстро переходило в псевдонитчатое при появлении боковых дочерних почек, иногда расположенных по одной стороне многоклеточной гифы. Нарастающие дочерние почки, сближались навстречу друг другу до полного контакта и формировали замкнутое пространство (табл. 1, фиг. 12, 12 а). Обычное почкование клеток (табл. 1, фиг. 2, 3) приводило к формированию микроколоний разной формы (табл. 1, фиг. 4–6, 8–11).

В строении и развитии микроколоний (псевдогифовых структур) прослеживается ряд специфических для них признаков. Они могли удлиняться, разветвляться (табл. 1, фиг. 9) и фрагментироваться. В определенной стадии жизненного цикла у псевдомицелия отмечается фаза формирования плотных участков с тенденцией к разделению их на секторы с меньшим числом индивидов (табл. 1, фиг. 4, 4 а, 8, 9). Для некоторых видов поселение группой в удобную для грибов нишу структурно выгодно, легче для выживания и коллективного внедрения их в субстрат (*Gorbushina*, 2007). При благоприятных условиях происходило образование нового мицелия, предназначенного для захвата большей площади и утилизации питательного субстрата.

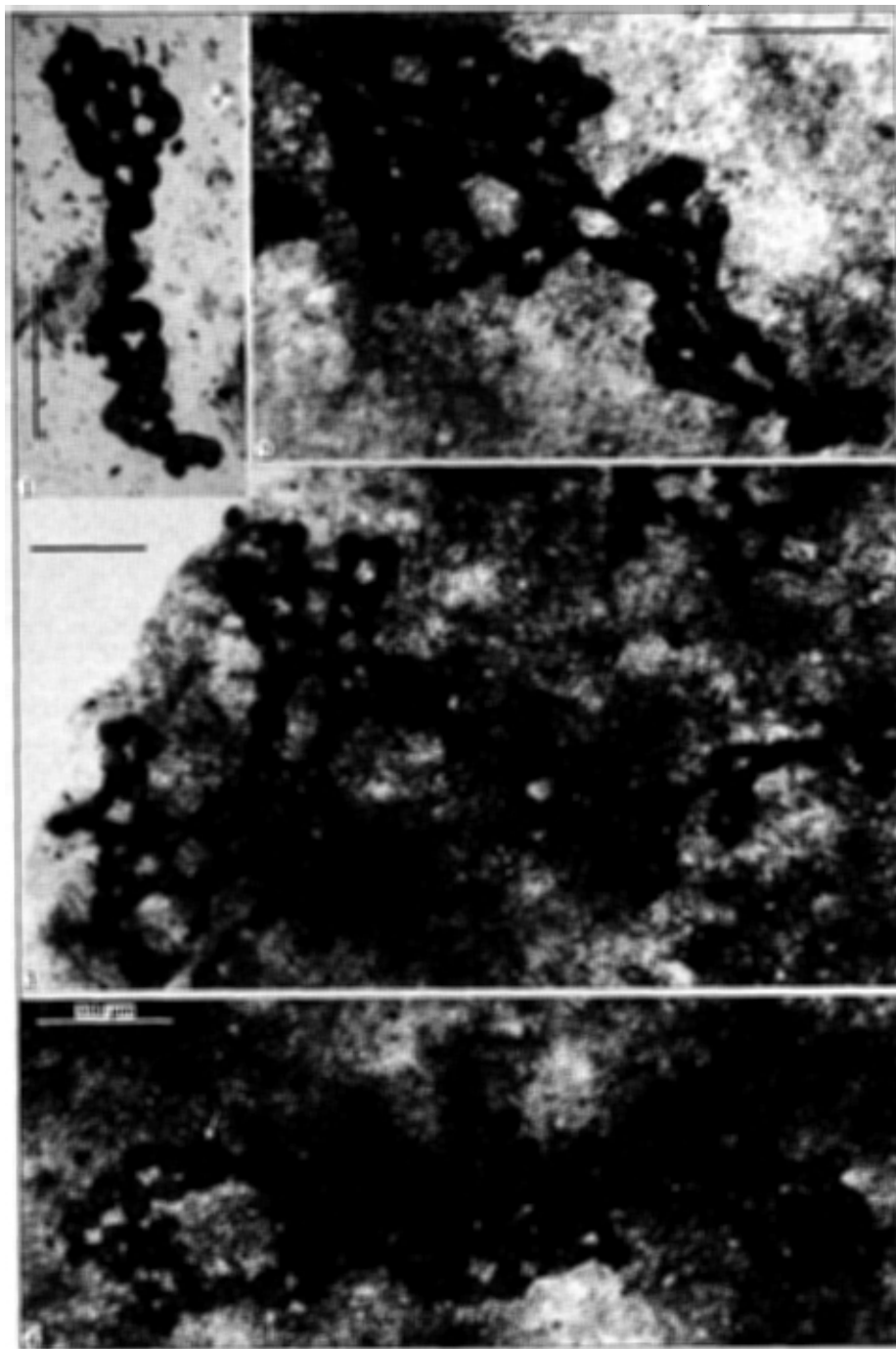
Типичное для грибов петлеобразное переплетение гифов, прослеживается и у микрофоссилий *Eosaccharomyces*, как и способность их роста в любом направлении (табл. 2, фиг. 3). Судя по всему, древние дрожжевидные организмы обладали способностью ревертировать (расти в обратном направлении) к родительскому типу и уже развили механизм модульного построения псевдомицелия (табл. 1, фиг. 6, 6 а). Интересно поведение древних клеток, образующих обратную связь с родительским типом (табл. 2, фиг. 4). От центральной уплотненной части многоклеточного псевдомицелия в левую сторону отходит цепочка двурядных клеток, надстроенных новыми почками уже в три ряда и снова перестроенных в один ряд и кольцевидно повернутых в сторону родительского мицелия. В нижней его части произошел контакт конечной клетки с двумя клетками родительского мицелия.

Таблица 1

Морфологическое разнообразие колоний *Eosaccharomyces*

Примечание. Фиг. 1–6, 8–12 — экз. № 5540–19–76: 1, 12, 12 а — псевдотрихонная организация клеток; 2, 3 — почкующиеся микрофоссилии; 4, 4а — анастомоз древних клеток; колония с тенденцией к разделению; 5, 5 а — образование полиплоидной клетки (см. стрелку); 6, 6 а — колония двумя модульными современными конструкциями, ревертирующие к родительскому типу; 7 — рис. современных *Saccharomyces* (Курс низш. раст., 1981); 8–11 — морфологические различия в развитии колоний *Eosaccharomyces*. Масштаб линейки — 200 мкм

Таблица 2

Морфологическое разнообразие в строении псевдомицелиев *Eosaccharomyces*

Примечание. Фиг. 1–4: 1 — колония, показывающая раздвоение клеток при аномалии, экз. № 10-в-1976; 2 — трансформация формы клеток у *Eosaccharomyces*, экз. № 5530–19–76; 3 — петлеобразное переплетение многоклеточных псевдотрихонных структур, в центре цепочки возможно развита толстостенная спора, экз. № 5536–19–76; 4 — образование обратной связи и замкнутого пространства (см. стрелки — раздвоенные клетки); экз. № 5529–19–76. Масштаб линейки — 100 мкм.



Процесс почкования сменился на слияние (табл. 2, фиг. 4, см. стрелку). При этом контактирующая клетка увеличилась в объеме и слегка раздвоилась. В результате обратной связи слияние клеток привело к образованию замкнутого пространства. Так одноклеточными организмами создана замкнутая индивидуальная многоклеточная структура, способная к функционированию.

Формирование уплотненных участков псевдомицелия имело направленное по спирали расположение клеток (табл. 1, фиг. 4, 4 а). При такой аранжировке клетки контактируют между собой и некоторые из них оказываются в соприкосновении сразу с несколькими клетками, указывая на процесс анастомоза. У дрожжевых грибов рода *Saccharomyces* при таком процессе в результате совмещения с помощью анастомоза цитоплазмы и ядер двух или нескольких клеток возникают гетерокариотические комплексы (Мацкевич, 1981).

## Заключение

В биогеоценозах прошлого дрожжеподобные микрофоссилии выполняли важнейшую роль, обуславливая процессы брожения. Подобно современным аналогам, они могли иметь высокую скорость обмена веществ. С такой же скоростью они растут и размножаются. Тем самым рифейские организмы оказывали существенное влияние в изменении окружающей среды, способствовали накоплению атмосферного кислорода, вносили существенный вклад в выветривание и формирование глинистых пород.

Органостенные микрофоссилии *Eosaccharomyces* наглядно демонстрируют существование в позднем рифее такой биологической организации, как быстрая трансформация одноклеточных организмов и создание ими псевдотканевой многоклеточности. Некоторые авторы рассматривают колонии как хорошо организованные многоклеточные организмы (Shapiro, 1998). К таким колониям могут принадлежать рифейские *Eosaccharomyces*. Приспособительные возможности формирования многоклеточности у организмов появились при переходе одиночных форм к колониальности.

Наличие у *Eosaccharomyces* обратной связи и возможности манипулирования клеточной стенкой приводило к образованию замкнутого про-

странства и формированию индивидуальной многоклеточной структуры.

Становление новых признаков у *Eosaccharomyces* происходило в силу специфики их организации, заключающейся в непосредственной очень прочной связи клетка к клетке, позволяющей быструю передачу клеточных сигналов, возможности изменения их морфологии и перехода к нитевидному строению. Внутриклеточное их взаимодействие у *Eosaccharomyces* контролировалось клеточным регулированием обмена веществ и, вероятно, процессами гетерокариоза. Существование последнего могло оказать решающее значение в появлении у грибов поколений с новыми свойствами (Мацкевич, 1981; Маргулис, 1983).

Морфология, циклы развития представленных организмов дают основание предполагать, что радиация дрожжеподобных грибов аскомицетов относится к позднему протерозою.

## Литература

- Астафьева М. М., Алфимова Н. А., Матреничев В. А., Розанов А. Ю. (2009) Древние коры выветривания и ископаемые микроорганизмы // Происхождение биосферы и эволюция гео-биологических систем. М.: ПИН РАН, 2009. С. 12–15.
- Герман Т. Н. (1979) Находки грибов в рифее // Палеонтология докембрия и раннего кембрия. Л.: Наука, 1979. С. 99–103.
- Герман Т. Н. (1990) Органический мир миллиард лет тому назад. // Л.: Наука, 1990. 50 с.
- Герман Т. Н., Подковыров В. Н. (2008) Находки предполагаемых хищных грибов из лахандинской микробиоты верхнего рифея Сибири // Новости палеонтологии и стратиграфии. 2008. Т. 49. Вып. 10–11. С. 96–99.
- Герман Т. Н., Подковыров В. Н. (2006) О грибах в позднем рифее // Палеонтол. журн. 2006. № 2. С. 89–95.
- Заварзина А. Г. (2009) Образование органо-минеральной пленки на литогенных частицах как элементарный этап возникновения почв // Происхождение биосферы и эволюция гео-биологических систем. М.: ПИН РАН, 2009. С. 27–32.
- Заварзина А. Г. (2010) Реконструкции возникновения палеопочв на основе современных процессов гумусообразования // Палеопочвы и индикаторы континентального выветривания в истории биосферы. М.: ПИН РАН, 2010. С. 36–75. \*
- Заварзин Г. А. (2009) Субазральные процессы в трансформации географической поверхности почв // Про-

- исхождение биосферы и эволюция гео-биологических систем. М.: ПИН РАН, 2009. С. 23–27.
- Заварзин Г. А., Рожнов С. В. (2010) Выветривание и палеопочвы // Палеопочвы и индикаторы континентального выветривания в истории биосферы. М.: ПИН РАН, 2010. С. 4–9.
- Комаров В. П. (1940) Учение о виде у растений: (Страницы из истории биологии) // М.; Л.; Изд. АН СССР, 1940. 212 с.
- Курсанов Л. И. (1945) Микробиология. 1945. 14. Вып. 4. С. 277–280.
- Курс низших растений. М.: Высшая школа, 1981. 520 с.
- Малахов В. В. (2003) Основные этапы эволюции эукариотных организмов // Палентол. журн. 2003. № 6. С. 25–32.
- Маргулис Л. (1983) Роль симбиоза в эволюции клетки // М.: Мир, 1983. 350 с.
- Мацкевич Н. В. (1981) Спонтанная изменчивость и кариология несовершенных грибов. М.: Наука, 1981. 183 с.
- Семихатов М. А. (2000) Уточнение оценок изотопного возраста нижних границ верхнего рифея, венда и нижнего кембрия // Дополнения к Стратиграфическому кодексу России. СПб.: ВСЕГЕИ, 2000. С. 95–207.
- Семихатов М. А., Серебряков С. Н. (1983) Сибирский гипостратотип рифея. М: Наука, 1983. 224 с.
- Bonneville S., Smiths M. M., Brown A. et al. (2009) Plant-driven fungal weathering: Early stages of mineral alteration at the nanometer scale // Geology. 2009. V. 37. P. 615–618.
- Butterfield N. J. (2008) Modes of pre-Ediacaran multicellularity // Precambrian Research. V. 173. 2009. P. 201–211.
- Ceccato-Antonini S. R. (2008) Biotechnological implications of filamentation in *Saccharomyces cerevisiae* // Biotechnol. Lett. 30. 2008. P. 1151–1161.
- Gaidos E., Dubuc T., Dunford M., McAndrew P., Padilla-Gamino J., Studer B., Stanley S. (2007) The Precambrian emergence of animal life: a geobiological perspective // Geobiology, 2007. DOI: 10. 1111. P. 1–23.
- Gladfelter A. S. (2006) Control of filamentous fungal cell shape by septins and formins // Nat. Rev. Microbiol. V. 4. 2006. 223–229.
- Gorbushina A. A. (2007) Life on the rocks // Environmental Microbiology. 2007. V. 9(7). P. 1613–1631.
- Heckman D. C., Geiser D. M., Eidell B. R., Stauffer R. L., Kardos N. L., Hedges S. B. (2001) Molecular evidence for the early colonization of land by fungi and plants // Science. 2001. V. 293. P. 1129–1133.
- Hedges S. B., Kumar S. (2003) Genomic clocks and evolutionary timescales // Trends Genet. 2003. V. 19. P. 200–206.
- Hoffland E., Kuyper T. W., Wallander H., Plassard C., Gorbushina A. A., Haselwandter K. et al. (2004) The role of fungi in weathering // Front. Ecol. Environ. 2004. V. 2(5). P. 258–264.
- Knoll A. H. (1992) The early Evolution of Eukaryotes: A geological Perspective // Science. 1992. V. 256. P. 622–627.
- Padovan A. C. D., Sanson G. F. O., Brunstein A., Briones M. R. S. (2005) Fungi evolution revisited: application of the penalized likelihood method to a bayesian fungal phylogeny provides a new perspective on phylogenetic relationships and divergence dates of ascomycota groups // J. Mol. Evol. 2005. V. 60. P. 726–735.
- Shapiro J. A. (1998) Thinking about bacterial population as multicellular organisms // Ann. Rev. Microbiol. 1998. V. 52. P. 81–104.

---

## ОСЦИЛЛЯЦИИ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ МЫШЕЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ РОСТА И СТАРЕНИЯ

---

А. Г. Малыгин

Институт биохимии им. А. Н. Баха РАН.  
agmalygin@mail.ru

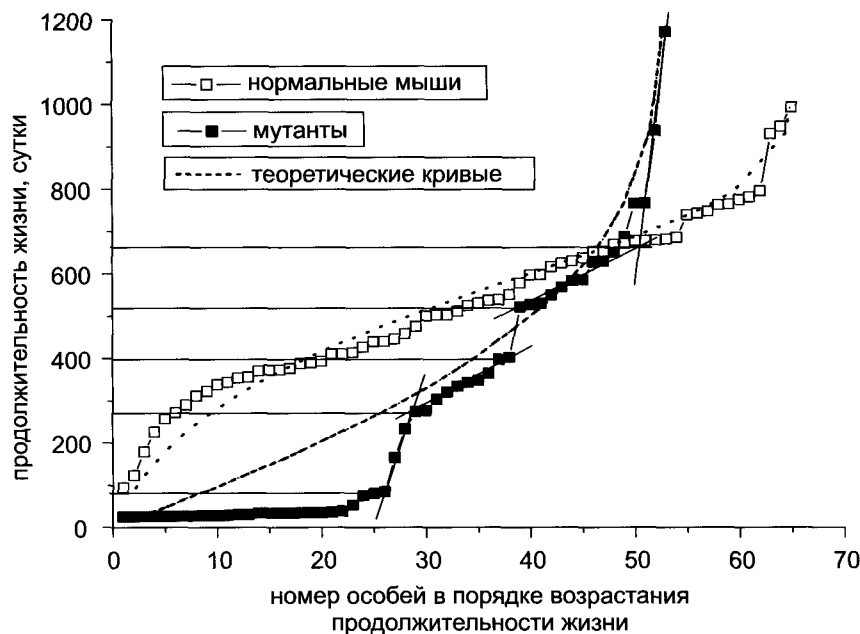
Наблюдение за продолжительностью жизни потомков самцов мышей с мутацией задержки роста и нормальных самок в нескольких поколениях показало, что жизнеспособность мышей в пометах осциллирует в процессе роста и старения таким образом, что их смертность в сменяющие друг друга периоды времени различается на порядок. Соответствующие этим периодам перегибы на кривых, выражающих зависимость продолжительности жизни мышей от их порядкового номера в ряду увеличения продолжительности жизни, у самцов и самок мутантов совпадают. У нормальных самцов и самок, отсутствует первый перегиб, характерный для мышей-мутантов на стадии отставания в росте. Остальные перегибы, наблюдаемые после завершения стадии роста и характеризующие старение, явно выражены только для самцов и очень слабо — для самок. Неизменность интервалов времени, отделяющих осцилляции жизнеспособности мышей-мутантов от даты рождения и друг от друга, в независимых опытах и в разнополых группах мутантов, а также наличие сходных осцилляций у самцов нормальных мышей свидетельствуют в пользу концепции возрастной запрограммированности смерти мышей.

Существуют две точки зрения на причины старения и смерти организма. Согласно одной из них, сопровождающие старение и приводящие к смерти процессы заложены в программе развития организма (*Skulachev V. P., Longo V. D., 2005*). Согласно другой, старение и смерть обусловлены случайными (стохастическими) нарушениями процессов жизнедеятельности (*Халявкин А. В., 1998*). Сторонники каждой из этих позиций приводят убедительные аргументы. Теоретическое обоснование первой позиции сводится к тому, что старение и смерть являются такими же запрограммированными во времени фазами развития, как вынашивание плода, половое созревание, завершение роста и др. В качестве примеров приводятся: запрограммированная гибель некоторых видов растений после цветения и плодоношения, бабочек-однодневок после кладки яиц, лососей после метания икры, и т. д. Убедительным обоснованием другой позиции является зависимость старения и смерти от случайно приобретенных болезней или воздействия неблагоприятных условий внешней среды. Плохая предсказуемость индивидуальной продолжительности жизни и практика статистического описания продолжительности жизни осо-

бей в популяции гладкими аналитическими функциями, монотонно изменяющимися во времени, хорошо согласуется с моделями стохастических механизмов старения.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы проследить вариации продолжительности жизни мышей с мутацией задержки роста и нормальных мышей в нескольких поколениях и на полученном материале попытаться согласовать эти позиции.

В работе использовали мышей, общими родителями которых были нормальная самка из гетерогенной лабораторной популяции с примесью линии Swiss Webster филиала «Андреевка» питомника ГУНЦБМТ РАН и случайно обнаруженный в той же популяции самец мутант с задержкой роста. В пометах от первого и последующих скрещиваний находили как отстающих в росте мышей-мутантов, так и нормальных мышей обоего пола. При этом часть мышей-мутантов погибала в возрастном интервале от 25 до 35 дней с момента рождения, а выжившие особи в течение двух месяцев догоняли в весе нормальных сородичей и внешне были неотличимы от них. Однако, несмотря на сходство с нормальными мышами, самки мутантов были либо бесплодны, либо при-



**Рис. 1.** Графики рангового распределения по продолжительности жизни: мутантов — темные квадраты; нормальных мышей — светлые квадраты. Теоретические кривые вычислены при значениях констант уравнения Гомперца—Мейкема: для мутантов  $A = -1,3 \cdot 10^{-3}$ ;  $R = 2,07 \cdot 10^{-3}$ ;  $\alpha = 1,18 \cdot 10^{-3}$ ; для нормальных мышей  $A = 9,413 \cdot 10^{-5}$ ;  $R = 2,849 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha = 4,68 \cdot 10^{-3}$

носили потомство, погибавшее в течение первых суток после рождения. Поэтому для получения потомства во всех скрещиваниях использовали самцов-мутантов с нормальными самками.

Экспериментальные данные на графиках выражали в координатах рангового распределения мышей по продолжительности жизни. При этом порядковый номер мышей в ряду возрастания продолжительности жизни откладывали по оси абсцисс, а продолжительность жизни в сутках — по оси ординат. Теоретические кривые строили с использованием формулы, полученной интегрированием уравнения Гомперца—Мейкема (*Gompertz B., 1825; Makeham W. M., 1860; Гаврилов Л. А, Гаврилова Н. С., 1991, с. 110*):

$$l_m = l_0 \{1 - \exp[R/\alpha(1 - \exp(\alpha x)) - Ax]\},$$

где:

$l_m(x)$  — функция смертности — число особей, умерших к данному возрасту;

$x$  — возраст особей;

$l_0$  — суммарное число исследуемых особей;

$R, \alpha$  — константы уравнения Гомперца;

$A$  — фоновая константа Мейкема.

Константы находили по четырем экспериментальным точкам согласно методике, приводимой в книге Гаврилова Л. А и Гавриловой Н. С. (*Гаврилов Л. А, Гаврилова Н. С., 1991, с. 68*).

Сравнение формы теоретических и экспериментальных кривых для нормальных мышей и мышей-мутантов представлено на рис. 1<sup>(1)</sup>. Из рисунка видно, что экспериментальная кривая для нормальных мышей практически не имеет перегибов и поэтому удовлетворительно совпадает с теоретической кривой. В то же время экспериментальная кривая мышей-мутантов содержит явно выраженные перегибы, которые исключают ее сходство с теоретической кривой. Перегибы выражают осцилляции жизнеспособности мышей. Первый перегиб соответствовал высокой смертности в интервале 25–35 суток. Затем интенсивность смертности уменьшалась почти на порядок и вновь достигала высокого значения в интервале 270–400 суток, соответствуя второму перегибу кривой. После этого интенсивность смертности снова уменьшалась и снова приобретала высокие значения в интервале 520–670 суток, соответствуя третьему перегибу кривой. Затем смертность падала окончательно, и последняя мышь умерла в возрасте 3 года и 2 месяца. Интервалы смертности отсчитывались от дат рождения конкретных мышей в течение четырех лет проведения опыта.

<sup>1</sup> Рисунки выполнены в программе «ORIGIN».

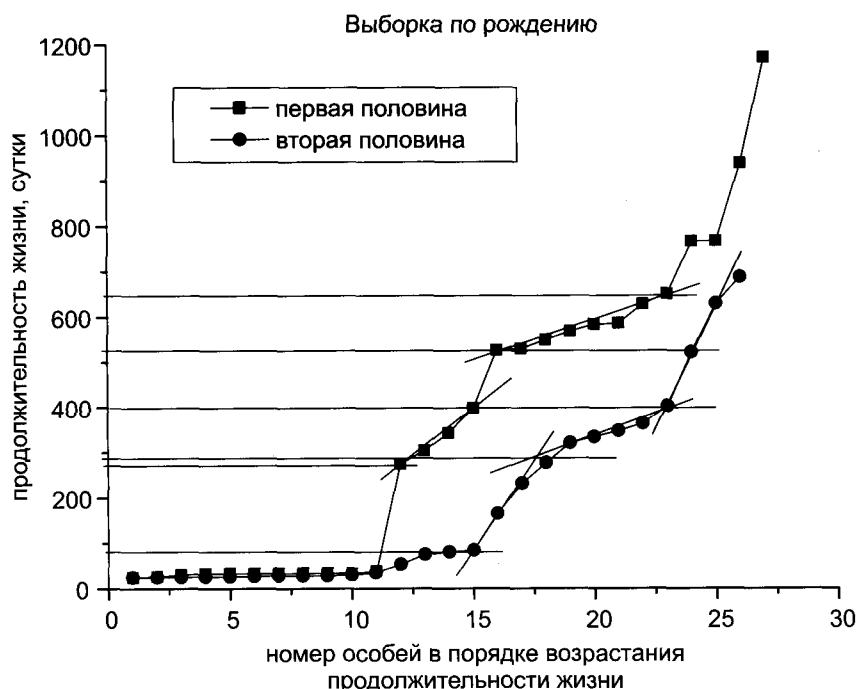


Рис. 2. Графики рангового распределения продолжительности жизни мутантов, разделенных на две группы по времени рождения. Темные квадраты — первая половина. Темные кружки — вторая половина

Выявление перегибов в значительной степени обязано тому, что исходные данные не были подвергнуты усреднению, к которому обычно прибегают при описании статистических данных о продолжительности жизни гладкими аналитическими функциями. В связи с этим возникает вопрос о случайности и закономерности этих перегибов. Доказательством того, что перегибы не случайны, а выражают закономерные осцилляции смертности во времени, может служить их повторяемость в независимых друг от друга опытах. Это доказательство было получено следующим способом. Мутантные мыши, размещенные в ряду по срокам их рождения, были разделены на две равные группы. Одна группа состояла из мышей, родившихся раньше срока, разделявшего эти группы, другая — из мышей, родившихся позже этого срока. Затем для каждой группы построили кривые рангового распределения по продолжительности жизни, представленные на рис. 2. Поскольку кривые для разных групп можно толковать как результат двух независимых опытов, то близость уровней перегибов на каждой из этих кривых и соответствующих перегибов на экспериментальной кривой для исходной группы мышей-мутантов (рис. 1) свидетельствует о том, что перегибы имеют закономерный характер. Аналогичные резуль-

таты были получены при разделении на равные группы ряда мутантов, составленного в порядке их естественной смерти.

Чтобы получить дополнительное подтверждение не случайности наблюдаемых перегибов, было проведено другое исследование. Мутантные и нормальные особи были разделены по половому признаку. Соответствующие полученным группам кривые представлены на рис. 3 и 4. На рис. 3 видно, что кривые рангового распределения для мутантных самцов и самок практически совпали. При этом перегибы не только сохранили свое положение, но даже приобрели более четкие очертания. В то же время разделение по половому признаку нормальных мышей (рис. 4) привело к тому, что на кривой рангового распределения нормальных самцов обнаружились четкие перегибы, аналогичные перегибам на кривых рангового распределения мутантных мышей. От перегибов мутантных мышей они отличаются лишь некоторой приподнятостью по оси ординат и отсутствием перегиба на стадии роста. На кривой нормальных самок перегибы выражены очень слабо и поэтому она удовлетворительно описывается теоретической кривой рангового распределения. Совпадение экспериментальных кривых рангового распределения у мутантных самцов и самок и их различие

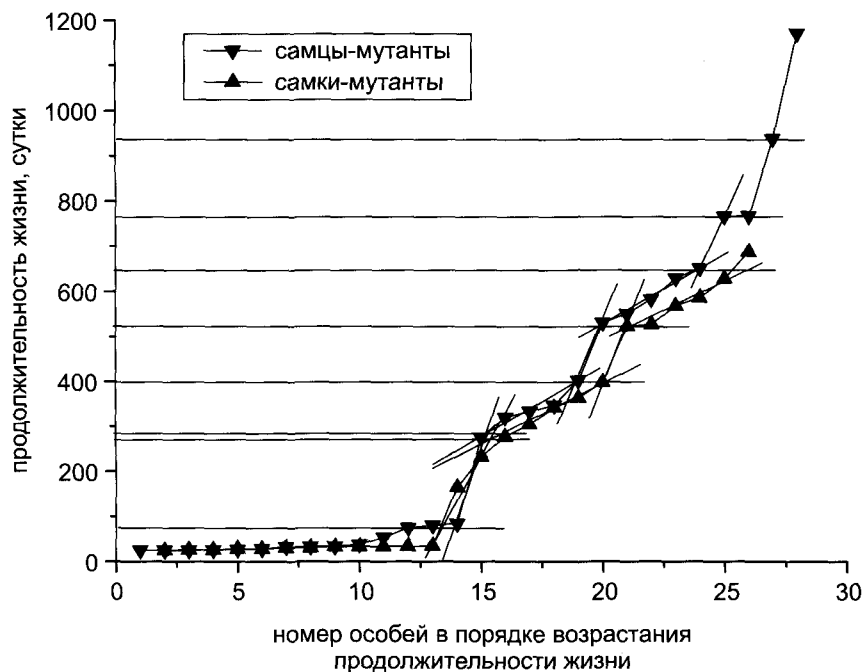


Рис. 3. Графики рангового распределения по продолжительности жизни мутантов: треугольники с вершинами вниз — самцов; треугольники с вершинами вверх — самок

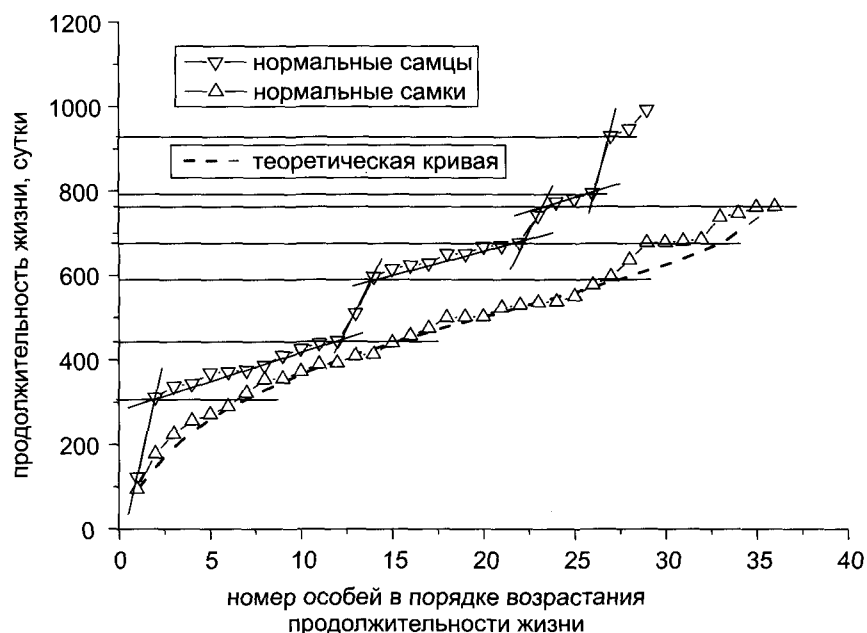


Рис. 4. Графики рангового распределения по продолжительности жизни нормальных мышей: треугольники с вершинами вниз — самцов; треугольники с вершинами вверх — самок. Теоретическая кривая для самок вычислена при следующих значениях констант уравнения Гомперца—Мейкема:  $A = 2,201 \cdot 10^{-4}$ ;  $R = 2,295 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha = 6,25 \cdot 10^{-3}$

у нормальных самцов и самок можно объяснить тем, что у мутантных самок нарушены репродуктивные функции и этим они похожи на самцов. В то время как комплекс физиологических функций нормальных самок, обеспечивающий рождение и выкармливание потомства, вероятно, способствует смещению во времени у отдельных особей

осцилляций жизнеспособности, что приводит к сглаживанию кривых рангового распределения.

Близость уровней перегибов на кривых рангового распределения у мышей-мутантов и у нормальных самцов после завершения роста свидетельствует о том, что осцилляции жизнеспособности это устойчивые характеристики развития

мышей в онтогенезе, не подверженные влиянию мутации задержки роста.

Выявление одинаковых перегибов на кривых в описанных способах представления экспериментальных данных свидетельствует об их закономерной природе. Это позволяет сделать вывод, что наблюдаемые в виде перегибов отклонения формы экспериментальной кривой от теоретической следует относить не на счет случайных погрешностей при получении исходных данных, а на счет неадекватности теоретической модели Гомперца—Мейкема.

Зависимость от возраста придает осцилляциям жизнеспособности сходство с запрограммированными во времени физиологическими процессами. Однако при этом необходимо учитывать, что запрограммированной является не сама смерть, а соответствующие осцилляциям изменения вероятности смерти. Это позволяет преодолеть противоречие между взглядами на старение и смерть как на запрограммированный, либо как на стохастический процесс. Владея информацией о возрастах, когда вероятность смерти повышена, можно путем устранения воздействий, увеличивающих

риск смерти, обеспечить переход к очередной стадии устойчивого развития. Обнаружение запрограммированных осцилляций жизнеспособности в онтогенезе людей открыло бы перспективу решения проблемы продления жизни до видового максимума (около 105 лет) у всех ныне живущих индивидов.

## Литература

- Гаврилов Л. А., Гаврилова Н. С. (1991) Биология продолжительности жизни. 1991, М.: Наука. 280 с.
- Халявкин А. В. (1998) Взаимодействие «организм—среда» и причины старения. // Успехи геронтологии. 1998. Т. 2. С. 43–48.
- Gompertz B. (1825) On the nature of the function expressive of the law of human mortality and on a new mode of determining the value of life contingencies. // Philos. Trans. Roy. Soc. London. A. 1825. V. 115. P. 513–583.
- Makeham W. M. (1860) On the law of mortality and the construction of annuity tables. // J. Inst. Actuaries. 1860. V. 8. P. 301–310.
- Skulachev V. P., Longo V. D. (2005) Aging as a mitochondria-mediated atavistic program. Can aging be switched off? // Ann. N. Y. Acad. Sci. 2005. V. 1054. P. 145–164.

## Уважаемые читатели! Уважаемые авторы!



URSS

Наше издательство специализируется на выпуске научной и учебной литературы, в том числе монографий, журналов, трудов ученых Российской академии наук, научно-исследовательских институтов и учебных заведений. Мы предлагаем авторам свои услуги на выгодных экономических условиях. При этом мы берем на себя всю работу по подготовке издания — от набора, редактирования и верстки до тиражирования и распространения.

Среди вышедших и готовящихся к изданию книг мы предлагаем Вам следующие:

- ✓ Галимов Э. М. Замыслы и просчеты: Фундаментальные космические исследования в России последнего десятилетия. Двадцать лет бесплодных усилий.
- ✓ Галимов Э. М. Феномен жизни: Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции.
- ✓ Галимов Э. М. Кому нужны лунные камни? Выступления, интервью, научно-популярные публикации: 50 лет в науке.
- ✓ Горобец Б. С. Геологи шутят... И не шутят.
- ✓ Горобец Б. С., Золотов Ю. А., Федин С. Н. Ученые шутят.
- ✓ Супруненко П. П., Супруненко Ю. П. Географы и туристы шутят.
- ✓ Тарасов Л. В. Земля — беспокойная планета: Атмосфера, гидросфера, литосфера: Книга для школьников... и не только.
- ✓ Тарасов Л. В. В глубины вещества: Живые клетки, молекулы, атомы: Книга для школьников... и не только.
- ✓ Полетаев А. И. Геология для всех, или поговорим о странностях... Земли.
- ✓ Караулов В. Б., Никитина М. И. Справочник по основным геологическим понятиям и терминам.
- ✓ Никонов А. А. Землетрясения... (Прошлое, современность, прогноз).
- ✓ Никонов А. А. Современные движения земной коры.
- ✓ Блинов В. Ф. Растущая Земля: из планет в звезды.
- ✓ Рыбин А. И. В поисках Атлантиды: исследование географии и геологии.
- ✓ Рыбин А. И. От философии науки к метагеологии: Исследования и парадигмы.
- ✓ Громин В. И., Лучицкая С. И. (ред.) «Жизнь, отданная геологии». Игорь Владимирович Лучицкий (1912–1983): Очерки. Воспоминания. Материалы.
- ✓ Воевода О. Д., Савенко О. Ю. Некоторые проблемы геодинамики: Вычислительная сейсмология.
- ✓ Горшков А. И. Распознавание мест сильных землетрясений в Альпийско-Гималайском поясе.
- ✓ Спичак В. В. (ред.) Современные методы измерения, обработки и интерпретации электромагнитных данных.
- ✓ Спичак В. В. (ред.) Комплексный анализ электромагнитных и других геофизических данных.
- ✓ Судо М. М., Судо Р. М. Нефть и углеводородные газы в современном мире.
- ✓ Касаткин Р. Г. Система морской транспортировки сжиженного природного газа из Арктики.
- ✓ Свалов А. М. Механика процессов бурения и нефтегазодобычи.
- ✓ Юнин Е. К. Введение в динамику глубокого бурения.
- ✓ Сухецкий С. П. Нефтяной бизнес: влияние налоговой нагрузки на инвестиционный процесс.
- ✓ Селезнев В. Е., Прялов С. Н. Методы построения моделей течений в магистральных трубопроводах и каналах.
- ✓ Селезнев В. Е., Алешин В. В., Клишин Г. С. Методы и технологии численного моделирования газопроводных систем.
- ✓ Селезнев В. Е., Алешин В. В., Клишин Г. С., Фотин С. В. Численный анализ пожарной опасности магистральных газопроводов.
- ✓ Алешин В. В., Селезнев В. Е. и др. Численный анализ прочности подземных трубопроводов.
- ✓ Селезнев В. Е. и др. Численный анализ и оптимизация газодинамических режимов транспорта природного газа.
- ✓ Il'kaev R. I., Seleznev V. E., Aleshin V. V., Klishin G. S. Numerical Simulation of Gas Pipeline Networks: Theory, computational implementation, and industrial applications.
- ✓ Ромашов А. Н. Планета Земля: тектонофизика и эволюция.
- ✓ Бергер М. Г. Седиментологическая система минералов и фундаментальные основы терригенной минералогии.
- ✓ Бергер М. Г. Геодинамическая система ледника Колка и вопросы прогнозирования и регулирования ее развития.
- ✓ Бергер М. Г. Ледник Колка: Катастрофа 20 сентября 2002 года — внезапный газодинамический выброс ледника.
- ✓ Бергер М. Г. Три гляциодинамические подвижки и четыре газодинамических выброса ледника Колка.
- ✓ Светов Б. С. Основы геоэлектрики.
- ✓ Федоров А. Е. (ред.) Система «Планета Земля»: Система «Планета Земля»: Русский путь: Рублев — Ломоносов — Гагарин.
- ✓ Федоров А. Е. (ред.) Система «Планета Земля»: 15 лет междисциплинарному научному семинару. 1994–2009.
- ✓ Федоров А. Е. (ред.) Система «Планета Земля»: 300 лет со дня рождения М. В. Ломоносова. 1711–2011.
- ✓ Заболотная Н. А. Индексы геомагнитной активности.

По всем вопросам Вы можете обратиться к нам:  
 тел. +7 (499) 724–25–45 (многоканальный)  
 или электронной почтой [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru)  
 Полный каталог изданий представлен  
 в интернет-магазине: <http://URSS.ru>

Научная и учебная  
литература



## Участники Программы Президиума РАН № 28

---

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

Институт биоорганической химии имени М. М. Шемякина  
и Ю. А. Овчинникова РАН

Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН

Институт прикладной математики имени М. В. Келдыша РАН

Институт биохимии имени А. Н. Баха РАН

Институт океанологии имени П. П. Ширшова РАН

Институт проблем машиноведения РАН

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова  
(химический факультет)

Институт динамики геосфер РАН

Геологический институт РАН

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

Институт цитологии РАН

Научно-исследовательский институт физики имени В. А. Фока СПбГУ

Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН

Институт биохимии и физиологии микроорганизмов  
имени Г. К. Скрыбина РАН

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН (Санкт-Петербург)

