

Н. Е. ПОДКЛЕТНОВ

*Вулканогенное
органическое
ВЕЩЕСТВО*

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
Институт вулканологии

Н.Е. ПОДКЛЕТНОВ

*Вулканогенное
органическое
вещество*

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук
Е.К. МАРХИНИН



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"
Москва 1985



4393

Подклетнов Н.Е. **Вулканогенное органическое вещество.** 1985, М.: Наука, 128 с.

В книге обобщены результаты исследования химического состава углеродсодержащего вещества, найденного в продуктах извержений ряда вулканов Курило-Камчатского региона. Рассмотрены пути образования этого вещества, в частности описано вулканическое пеплово-газовое облако извержения как возможный генератор органических соединений. Указано на вероятную связь обнаруженного явления с нефтеобразованием и добиологической эволюцией.

Книга предназначена для геохимиков, вулканологов, биохимиков и лиц, которые интересуются вопросами происхождения нефти и возникновения жизни.

Табл. 32, илл. 51, библиогр. назв. 108.

Рецензенты:

Ю.П. ТРУХИН, И.А. ЕГОРОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1973 г. во время извержения вулкана Тятя на о-ве Кунашир (Курильские острова) были отобраны специальные стерильные пробы ювенильного вулканического пепла с целью анализа их на органические соединения, в частности на аминокислоты. Идея проверить вулканический пепел на присутствие в нем абиогенной органики родилась при сопоставлении условий вулканических извержений и условий, моделировавшихся в экспериментах по абиогенному синтезу биологически важных соединений. Было сделано предположение, что режим пеплово-газового вулканического столба в сущности представляет собой сумму факторов, каждый из которых был в отдельности моделирован в этих лабораторных экспериментах. Действительно, пеплово-газовый вулканический столб содержит в виде смеси такие исходные компоненты как водяной пар, углекислый газ, метан, водород, азот, аммиак; для него характерны высокие температуры и электрические разряды; частички вулканического пепла играют роль флюидизированного катализатора, а образующиеся продукты реакции — представляют собой относительно сложные органические соединения, которые быстро выносятся из реакционной сферы и благодаря этому сохраняются.

Автор этой книги Николай Евгеньевич Подклетнов, в 1973 г. руководил лабораторией физико-химических методов анализа Сахалинского комплексного научно-исследовательского института. Отобранные для анализа на органические соединения пробы вулканического пепла были переданы ему. С этого момента началась скрупулезная многолетняя работа, которая в конечном итоге привела к установлению ранее неизвестного крупномасштабного явления абиогенного синтеза многих, в том числе биологически важных, органических соединений в вулканическом процессе. По инициативе автора и, благодаря его глубокой заинтересованности в решении проблемы, в исследования включились многие институты, обладающие самым современным оборудованием и глубоко разработанными методиками анализа тех или других органических соединений. Так, например, анализы вулканических продуктов на углеводороды проводились не только в лаборатории проф. В.Н. Флоровской в МГУ, не только в лабораториях Ленинградского ВНИГРИ, но также во ВНИГНИ, в лаборатории проф. М.К. Калинин, известного своим весьма критическим отношением к абиогенному синтезу углеводородов. Результаты анализа во всех лабораториях оказались сходными. Наличие биологически важных соединений, таких, как циклические амины, аминокислоты, порфирины, также было подтверждено разными методами и разными аналитиками.

Установленное явление абиогенного синтеза органических соединений в вулканическом процессе имеет исключительно большое теоретическое и практическое значение. В теоретическом плане, по словам академика

А.И. Опарина, открытие явления органического синтеза в вулканическом процессе представляет собой "важное звено в решении проблемы происхождения жизни — этой важнейшей мировоззренческой проблемы. В практическом отношении обнаружение этого явления проливает определенный свет на проблему синтеза природных углеводов, другими словами на проблему образования нефти. Не исключено также, что изучение механизма синтеза органических соединений в вулканическом процессе может оказаться полезным с технологической точки зрения. В течение нескольких последних лет Н.Е. Подклетнов совместно с другими исследователями опубликовал ряд статей в советских и иностранных журналах, вызвавших большой интерес у специалистов разного профиля. В 1980 г. вышла книга автора настоящего предисловия "Вулканы и жизнь", одна из ее глав, касающаяся анализа вулканических продуктов на органические соединения, написана Н.Е. Подклетновым.

Предлагаемая читателю книга Н.Е. Подклетнова "Вулканогенное органическое вещество" обобщает прежние публикации, а также содержит новые, не опубликованные материалы, например, данные, полученные Н.Е. Подклетновым в лабораторных экспериментах, моделирующих условия вулканического извержения. Явление синтеза органических соединений в вулканическом процессе, рассматривается Н.Е. Подклетновым в связи с проблемами возникновения жизни и образования нефти. Но если в книге "Вулканы и жизнь" упор был сделан на первую из них, то в книге Н.Е. Подклетнова внимание акцентируется на связь со второй проблемой. Автор книги "Вулканогенное органическое вещество", являясь специалистом в области органической химии, в течение многих лет (до 1973 г.) занимался химией нефти, исследовал органическое вещество донных морских осадков и изучал другие вопросы, относящиеся к проблеме нефтеобразования. В этой связи представляется, особенно ценным то, что именно он, химик-нефтяник, перебрасывает мост от синтеза вулканогенного органического вещества к проблеме образования нефти.

Из сказанного очевидно, что книга Н.Е. Подклетнова "Вулканогенное органическое вещество", посвященная новой и чрезвычайно важной проблеме, будет встречена с большим интересом широкими кругами специалистов, как в области наук о Земле, так и в областях биологических и химических наук.

Е.Е. Мархинин

В течение геологической истории Земли вулканизм играл главную роль в формировании ее внешних оболочек — коры, гидросферы и атмосферы.

В 1967 г. Е.К. Мархинин пришел к выводу, что "вся геохимическая эволюция осадочной, водной и воздушной оболочек, так же как возникновение и развитие жизни, есть преобразование с течением времени в основном вулканического материала" [41]. В дальнейшем изучение вулканических извержений позволило ему сделать вывод о сходстве условий в пеплово-газовых тучах (состав исходных газов, их температура, катализатор), образующихся при извержениях, с условиями ряда биохимических экспериментов по абиогенному синтезу предбиологических соединений. В связи с этим встала задача проверки ювенильных вулканических пеплов на присутствие в них абиогенных органических соединений, и в первую очередь основы живого белка — аминокислот. Такая возможность представилась в 1973 г., когда на о-ве Кунашир (Южные Курильские острова) произошло извержение вулкана Тятя. Образцы свежего пепла для определения в нем аминокислот были переданы Е.К. Мархининым автору, в то время руководившему лабораторией физико-химических методов анализа в Сахалинском комплексном научно-исследовательском институте Сибирского отделения АН СССР (СахКНИИ).

Эти образцы анализировались химиком-аналитиком Л.И. Цыганковой. Анализ был произведен качественно с помощью метода хроматографии на бумаге. Методика, по которой проводилась работа, так же как и все дальнейшие исследования этого направления в СахКНИИ, была разработана в Институте цитологии и генетики Сибирского отделения АН СССР [81]. В результате были получены следующие данные.

Образцы пепла вулкана Тятя:

1. Образец отобран в горячем состоянии 27 июля 1973 г. к северу от 1-й взрывной воронки. На хроматограмме видны два пятна аминокислот и следы других нингидрин-положительных соединений.

2. Отобран 22 июля 1973 г. На хроматограмме три пятна аминокислот и следы других нингидрин-положительных соединений (на старте).

3. Отобран 2 августа 1973 г. у 1-й взрывной воронки с глубины около 70 см в горячем состоянии при температуре около 60°С. На хроматограмме пять четких пятен аминокислот (разделение хорошее).

4. *Образец вулканического шлака* извержения вулкана Тятя. Отобран в июле 1973 г. На хроматограмме аминокислоты не обнаружены.

Естественно, что во время проведения этих анализов, которые послужили фактически основанием для последующего исследования, тщательно соблюдались все правила работы с аминокислотами. Возможность внесения аминокислот в процессе лабораторного анализа контролировалась параллельными холостыми опытами. Более детально аминокислотный

состав пеплов при помощи хроматографии на бумаге изучался в СахКНИИ химиком-аналитиком А.И. Збруевой. Ею была проделана серия опытов по определению аминокислотного состава вытяжек из ювенильного пепла вулкана Тятя, полученных обработкой образцов пепла 80%-ным водным раствором спирта. Вытяжки предварительно очищались (главным образом от большого количества неорганических солей) ионитами, эфиром и активированным углем, в соответствии с указанной выше методикой. Одномерная восходящая хроматограмма три раза разгонялась в смеси н-бутан—уксусная кислота—вода (4 : 1 : 5) и два раза — в этой же смеси (4 : 1 : 1). При проявлении нингидрином были найдены 13 аминокислот (рис. 1). Во время очистки водно-спиртовых вытяжек пепла от неорганических солей с помощью ионнообменных смол помимо аминокислот в пепле органолептически были замечены признаки присутствия других органических соединений (например, запахи ванилина при работе с пеплами вулканов Тятя и Алаид, горького миндаля и др.). Был также проведен ряд качественных, цветных реакций, указавших на возможное присутствие в пеплах широкий гаммы органических соединений [42].

В течение последних 50 лет описан ряд случаев обнаружения углеродистого вещества в различных образованиях земной коры, включая магматические породы. Однако за немногими исключениями это вещество не изучалось детально и не идентифицировалось. В отдельных находках были обнаружены такие индивидуальные соединения, как порфирины [94] и парафины (в лаве гавайских вулканов) [99].

Эти находки носили случайный характер. В связи с тем что в пепле вулкана Тятя были установлены органические соединения, в СахКНИИ было начато исследование с целью изучения вулканогенного органического вещества с качественной и количественной стороны (за исключением летучих составляющих)¹. В виду того что указанное вещество, как это выявилось в процессе его дальнейшего изучения, оказалось сложной смесью, содержащей многие компоненты на уровне микро- и ультрамикрочисел, задача оказалась более сложной, чем это предполагалось первоначально.

В аналитических исследованиях 1973—1974 гг. принимали участие сотрудники СахКНИИ Т.В. Герасимова, Н.Е.Нефедова, С.А. Мохнева, Н.П.Щетинина. В этот период были проведены следующие экспериментальные работы.

1. Экстракция органическими растворителями пеплов и заполнителей агломератовых потоков шести вулканов Тихоокеанского геодинамического пояса. Полученные результаты показаны в табл. 1. Экстракты, выделенные на этом этапе работы, послужили материалом для более глубокого изучения их состава. Эти исследования описаны в гл. I.

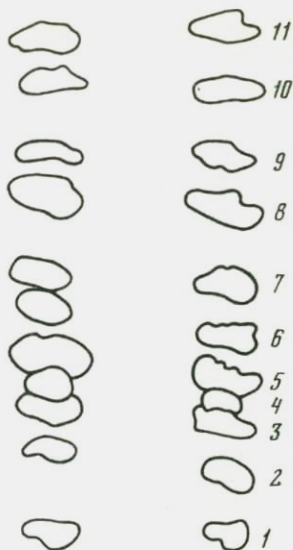
2. Накопление аминокислотного вещества пеплов для определения оптического вращения аминокислот с целью выяснения их биогенной или абиогенной природы. Для определения вращения плоскости поляризации был приготовлен концентрированный раствор аминокислот пепла. Аминокислоты выделялись путем водно-спиртовой экстракции из 3 кг пепла. Выделенные экстракты очищались с помощью ионообменных смол, активированного угля и эфира. При определении оптического вращения на универсальном сахариметре СУ—3 в Южно-Сахалинском Педагогичес-

¹ Термин "органическое" вещество (например, вулканогенное органическое вещество), применяемый в тексте здесь и далее, несмотря на его историческую связь с понятием "живой организм", ни в какой степени не связывается с понятием биогенности.

Рис. 1. Бумажная хроматограмма аминокислот пепла вулкана Тятя

1—11 — номера водно-спиртовых вытяжек из одного образца пепла весом 10 кг (проба 327)

Аминокислоты: 1 — цистин; 2 — аргинин; 3 — гистидин; 4 — аспарагиновая кислота; 5 — серин + глицин; 6 — глутаминовая кислота + треонин; 7, 8 — не идентифицировано; 9 — аланин; 10 — тирозин; 11 — валин



ком институте было найдено, что анализируемый раствор не вращает плоскость поляризации. Как выяснилось в дальнейшем при анализе на аминокислотных анализаторах, проведенное определение оптической активности было недостоверным из-за малого количества аминокислот в кювете прибора (аналогичное положение описано Дж. Валлентайном [108]).

3. Определение содержания общего азота в вулканических пеплах по методу Кьелдаля. Получены следующие результаты (вес.%): пепел вулкана Тятя: проба 327 — 0,45, средняя проба — 0,26; пепел вулкана Алайд, средняя проба — 0,18; наполнитель агломератового потока вулкана Шивелуч, проба 481 — 0,39; наполнитель агломератового потока вулкана Шивелуч проба 480—0,29; наполнитель агломератового потока вулкана Безымянный, проба 651 — 0,30; пепел вулкана Агунг — 0,28; пепел вулкана Ключевского — 0,38.

Начиная с июня 1975 г. изучение органического вещества в продуктах вулканических извержений было продолжено в Институте вулканологии Дальневосточного научного центра АН СССР — вначале в Лаборатории активного вулканизма, а затем в Лаборатории связи вулканизма и биологии этого же института со стационаром на о-ве Кунашир. По обстоятельствам технического характера не представилось возможность изучить органическое вещество всех отобранных проб вулканических продуктов по единой схеме анализа. Тем не менее, несмотря на несколько фрагментарный характер полученных аналитических результатов, были сделаны определенные выводы и основной из них — это несомненное наличие в продуктах вулканических извержений ряда сложных углеродсодержащих соединений, пути образования которых связаны с вулканическим процессом. Исследование вулканогенного органического вещества проводилось с использованием современных аналитических методов. В работе принимали участие следующие специализированные институты.

1. *Институт биохимии АН СССР.* Изучение продуктов вулканизма (отложения вулканических шлаков и пеплов) как минеральных матриц в процессе химической эволюции и в связи с этим определением их сорбци-

онных (поверхностных) свойств и каталитической активности (В.А. Отрощенко); изучение порфиринов пеплов и вулканических бомб и их комплексов с металлами и аминокислотами, определение перилена в пепле (М.П. Колесников); проведение модельных опытов по абиогенному синтезу аминокислот, определение нуклеотидных оснований в пеплах и бомбах (Т.А. Лаврентьев); определение аминокислот и углеводов в вулканических пеплах по методу хроматографии на бумаге (И.З. Сергиенко).

2. *Институт белка АН СССР*. Исследование аминокислотного состава вулканических пеплов и шлаковых бомбочек при помощи высокочувствительного аминокислотного анализатора Дюрум.

3. *Институт органической химии АН СССР*. Исследование аминокислотного состава вулканических пеплов на аминокислотном анализаторе Биотроник (канд. хим. наук. С.А. Медведев); изучение экстрактов вулканического пепла при помощи метода газожидкостной хроматографии (В.И. Торгов).

4. *Институт геологии и разработки горючих ископаемых АН СССР*. Анализ парафинов вулканических пеплов и бомб при помощи метода газожидкостной хроматографии.

5. *Институт физических проблем АН СССР*. Изучение элементарного состава лавы методом активационного анализа на микротроне. (ст. науч. сотр. В.Н. Самосюк).

6. *Хабаровский комплексный научно-исследовательский институт ВДНЦ АН СССР*. Определение степени стерильности проб вулканических пеплов, микробиологическое изучение атмосферы в районе вулканов (Т.И. Кузьякина).

7. *Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВНЦ АН СССР*. Элементарный анализ и определение функциональных групп в экстрактах вулканических пеплов и других объектах.

8. *Московский государственный университет*. Определение полициклических ароматических структур в продуктах вулканических извержений по методу низкотемпературной люминесцентной спектроскопии (Т.А. Теплицкая); исследование азотсодержащих компонентов нуклеиновых кислот вулканического пепла (М.Д. Киринос).

9. *Институт экспериментальной и клинической онкологии АМН СССР*. Определение содержания 3, 4-бензпирена в продуктах вулканических извержений.

10. *Всесоюзный научно-исследовательский геолого-нефтяной институт (ВНИГНИ) Министерства геологии СССР*. Изучение органического вещества вулканического пепла и бомбы по методике ВНИГНИ (О.П. Четверикова).

11. *Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный институт Министерства геологии СССР (Ленинград)*. Определение содержания органического углерода в вулканических пеплах и бомбах.

12. *Московский геологоразведочный институт*. Изучение изотопного состава углерода в продуктах вулканических извержений (О.И. Кропотова и В.А. Бобров).

13. *Всесоюзный научно-исследовательский институт Министерства черной металлургии СССР*. Определение элементарного состава экстрактов вулканического пепла по методу рентгеноспектрального анализа (С.Л. Шварцман).

14. *Всесоюзный институт минерального сырья*. Анализ проэкстрагированного вулканического пепла на остаточный органический углерод (В.А. Успенский).

Цель настоящей работы не только суммирование и обобщение всего экспериментального материала большого коллектива исследователей по этой проблеме, а также опубликование отдельных статей [44, 45, 49, 96, 103; и др.], но и попытка дать ряд предположений, сделанных автором в ее заключительных главах, связанных с такими радикальными проблемами как генезис нефти и возникновение жизни на Земле.

Книга состоит из четырех глав. Глава I содержит описание исследования химического состава углеродсодержащего вещества продуктов вулканических извержений, проведенного в период 1973—1981 гг. Глава II посвящена вопросу о путях образования органических соединений вулканических продуктов, причем основное внимание уделено описанию вулканического пеплово-газового столба как вероятного генератора углеродсодержащих соединений. В главах III и IV рассмотрены некоторые вопросы, связанные с влиянием вулканогенного органического вещества на природу нефтей вулканически активных районов и добиологическую эволюцию.

Автор благодарит всех, кто внес свой вклад в этот труд. Большая помощь была оказана доктором геолого-минералогических наук Е.К. Мархининым, инициатором проведенной работы, вулканологом, отобравшим большую часть проб ювенильного вулканического материала в моменты вулканических извержений¹. Автор выражает ему свою искреннюю признательность.

¹ В тексте опущены ссылки на отбор конкретных проб Е.К. Мархининым.

ГЛАВА I

СОСТАВ ВУЛКАНОГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

В этой главе дано описание исследования химического состава углеродсодержащего вещества, обнаруженного в продуктах вулканических извержений семи вулканов Тихоокеанского геодинамического пояса, в основном его Курило-Камчатской части.

Как было установлено по предварительному анализу, описанному во Введении, вулканогенное углеродсодержащее вещество представляет собой многокомпонентную смесь соединений относительно сложного состава.

Ввиду того что целый ряд вулканогенных соединений содержится в продуктах вулканических извержений в микро- или даже ультрамикроколичествах, они не могли быть выделены и исследованы классическими методами. Для их изучения использовались современные инструментальные методы, позволяющие идентифицировать соединения, без их выделения из смеси.

Основной принцип, положенный в основу описываемого исследования многокомпонентной смеси, состоял в упрощении ее состава и изучении выделенных фракций более простого состава. Этот принцип широко применяется в аналитической практике. В данном случае для предварительного упрощения состава были использованы такие селективные растворители, как хлороформ, ацетон, бензол, спирт и вода. В связи с этим здесь выделены два раздела: "Экстракция органическими растворителями" и "Экстракция водосодержащими средами". Характеристика вещества дается в последовательности: состав химических элементов, содержание функциональных групп, структурно-групповой, состав, состав индивидуальных химических соединений.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили ювенильный вулканический пепел, заполнители эруптивных потоков, вулканические бомбы и шлаковые бомбочки. Изучались преимущественно продукты извержений вулканов Тятя и Толбачик — вулканический пепел и бомбы. Кроме того, были изучены пеплы вулканов Алайд, Ключевской и Агунг (Индонезия), а также заполнители агломератовых потоков вулканов Безымянный (извержение 1965 г. — проба 651, и 1977 г.) и Шивелуч (извержение 1964 г., пробы 480 и 481). Наиболее детально анализировался ювенильный пепел, отобранный при извержении вулкана Тятя в 1973 г. Основная масса этого пеплового материала по внешнему виду представляла собой темно-серый тонкий порошок. Анализ неорганической части пепла (включая формы железа и серы, спектральные данные по составу элементов и физико-химическую характеристику) описан в гл. II. Всего было отобрано несколько сот проб пепла вулкана Тятя. Из 30 наиболее представительных образцов пепла, собранных по квадратной сетке со стороны каждого квадрата

около 2 км, была составлена средняя проба, которая экстрагировалась в аппарате Сокслета в течение 100 ч последовательно хлороформом, ацетоном и спиртобензольной смесью. В результате экстракции из средней пробы пепла весом 719 г было получено 0,5170 г органического вещества, что составило 0,072 вес.% (считая на воздушно-сухое вещество пепла, влажность пепла 0,42%). Эта величина — 0,07 вес.% была положена в основу количественных расчетов, дающих представление о масштабах процесса образования вулканогенного углеродистого вещества при извержении. Для изучения химического состава из отдельных образцов пробы 327 пепла вулкана Тятя была составлена 10-килограммовая проба. Она хранилась в стеклянной затемненной бутылки с притертой пробкой.

Пепел собирался в широкогорлую стеклянную посуду, вымытую хромовой смесью и закрытую стеклянными пробками или закатанную металлическими крышками. Для отбора проб посуда ставилась в пеплопад [43]. Нередко собранный пепел и шлаковые бомбочки были еще горячими. В экспериментальных работах применялись химические реактивы следующей квалификации: хлороформ, изготовленный по техническим условиям фармакопей СССР, т.е. проверенный на отсутствие органических соединений; этиловый спирт — 96%-ный ректификат, очищенный от органических примесей окислением их перманганатом калия и свежеперегнанный; ацетон — химически чистый (изготовленный в ГДР); бензол — химически чистый; вода — дистиллят, при анализе аминокислот — бидистиллят; н-гексан — химически чистый. Все анализы сопровождались контрольными опытами, не содержащими анализируемого вещества.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПЕПЛЕ И БОМБАХ

Содержание углерода, входящего в состав органических соединений ($C_{орг}$) непосредственно в продуктах извержений, позволяет (зная количество извергнутого вулканического материала) подсчитать общее количество вулканогенного органического углерода, выделяемого вулканом в процессе извержения, и составить таким образом представление о масштабах явления. Показатель — $C_{орг}$, относится к продуктам извержений, не подвергавшимся каким-либо предварительным операциям, например экстракции органическими растворителями.

Значительный интерес представляют данные, относящиеся к вулкану Толбачик, продолжительность извержения которого составила около полутора лет. Такое длительное время извержения позволило с большой достоверностью определить объем пирокластического материала и связанное с ним общее количество извергнутого $C_{орг}$.

При определении содержания углерода, входящего в состав органических соединений, находящихся в вулканической породе, во ВНИГРИ были получены следующие результаты (в вес.%, в пересчете на породу).

1. Пепел вулкана Тятя — 0,07 (проба 327);
2. Пепел вулкана Толбачик — 0,12 (проба 18);
3. Плотная бомба¹ вулкана Толбачик — 0,045;

¹ В некоторых бомбах $C_{орг}$ не обнаружен (это относится, в частности, к анализу бомбы вулкана Толбачик, произведенному Н.А. Хирчук в Институте геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР). Определение производилось методом микроанализа. Такой результат может быть объяснен неравномерным распределением органического вещества в продуктах вулканических извержений.

Таблица 1
 Результаты общего
 люминесцентно-битуминологического анализа
 продуктов вулканических извержений

Наименование пробы	Хлороформенный битумоид (ХБ)		Спиртобензолный битумоид (СБ/Б)	
	содержание, %	ширина (мм) и цвет люминесцентных вытяжек	содержание, %	ширина (мм) и цвет люминесценции капиллярных вытяжек
Пепел вулкана Тятя	0,01	9,5; желтый	0,0024	5,5; светло-коричневый
Пепел вулкана Толбачик	0,003	3,5; серый	0,0006	4,5; светло-коричневый
Бомба вулкана Толбачик	0,0018	4,0; желтоватый	0,0012	4,0; светло-коричневый

Таблица 1 (окончание)

Наименование пробы	Общее содержание битумоида в породе, %	Отношение ХБ / СББ	Нерастворимый в HCl остаток породы, %	Содержание C _{орг} в породе, %
Пепел вулкана Тятя	0,012	$\frac{4,1}{1}$	8,59	0,07
Пепел вулкана Толбачик	0,0009	$\frac{1}{2}$	91,4	0,12
Бомба вулкана Толбачик	0,003	$\frac{1,5}{1}$	89,8	0,045

4. Шлаковая бомба вулкана Толбачик — 0,09;

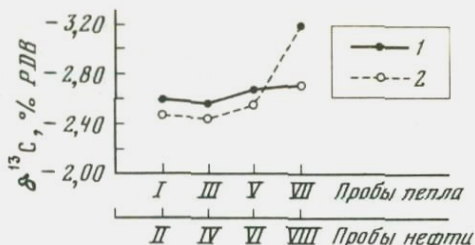
5. Пористая бомба вулкана Толбачик — 0,07.

Результаты общего люминесцентно-битуминологического анализа этих первых трех проб приведены в табл. 1. В дальнейшем при расчетах общего количества органического углерода, выделенного вулканом Толбачик за время извержения в 1975—1976 гг., на основании этих данных среднее значение для C_{орг} было принято как 0,07 вес.% (среднее арифметическое для образцов 3; 5 и 6). Органический углерод найден и в пеплах других вулканов, например вулкана Алаид. В начале 1972 г. происходило извержение вулкана Алаид, расположенного на о-ве Атласова (Северные Курильские острова). Содержание C_{орг} в отдельных пробах этого пепла находилось в пределах от 0,05 до 0,14% и в среднем (для 20 проб) составило 0,09 вес.%.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВУЛКАНОГЕННОГО УГЛЕРОДА

За последние годы получен большой фактический материал по изотопному составу углерода из фумарол действующих вулканов, в том числе и вулканов Курило-Камчатской вулканической дуги. Наряду с этими данными большой интерес представляют результаты определения изотоп-

Рис. 2. Сравнение изотопного состава углерода фракций органического вещества, выделенных из пепла вулкана Тятя и сахалинской нефти [35]
1 — пепел; 2 — нефть



ного состава углерода в пробах, взятых непосредственно во время вулканических извержений. Такие пробы были отобраны при извержениях вулканов Алайд, Тятя и Толбачик, соответственно в 1972, 1974 и 1975 гг. Помимо этих проб, был исследован вулканический материал из вулканов Шивелуч, Ключевской, Безымянный и Агунг.

Первоначальные данные по изотопному составу углерода вулканогенного органического вещества, которые имеют большое значение для определения генезиса этого вещества, были получены в лаборатории д-ра хим. наук Э.М. Галимова (ГЕОХИ АН СССР). На масс-спектрометре МХ-1309 были проанализированы три экстракта, выделенные из пепла вулкана Тятя по описанной выше методике (с. 15). Полученные при этом результаты показаны в табл. 2.

В дальнейшем определение изотопного состава углерода в продуктах вулканических извержений и во фракциях органического вещества проводилось в лаборатории масс-спектрометрии Московского геологоразведочного института (МГРИ) О.И. Кропотовой и В.А. Бобровым.

Всего было изучено 27 образцов, из них — 20 вулканогенного органического вещества и 7 образцов различных фракций, в основном нефтяных. Перечень этих проб и результаты анализа помещены в табл. 2. Методика выделения фракций углеродистого вещества как вулканического происхождения, так и полученного из других объектов в краткой форме описана в этой же таблице.

Нефтяные фракции анализировались для сравнения их с хлороформенным, ацетоновым и спиртобензольным экстрактами пепла. В табл. 2 видно, что результаты определения изотопного состава экстрактов пепла вулкана Тятя, проведенного в лабораториях ГЕОХИ и МГРИ, очень близки. При подготовке проб к масс-спектрометрическому анализу их сжигали в высоковакуумной системе по методике, описанной ранее [6]. Масс-спектрометрические измерения выполняли прецизионным методом сравнения со стандартом на приборе МИ-1305 с точностью анализа 0,05% от величины $\delta^{13}C$ к стандарту РДВ.

Данные, полученные для вулканогенного органического вещества, изменяются в диапазоне значения $\delta^{13}C$ (в процентах к стандарту РДВ) для хлороформенного экстракта от -2,63 до -3,04, для ацетонового от -2,44 до -2,89, а для спиртобензольного от -2,62 до 3,04, для вулканических бомб вулканов Тятя и Толбачик от -2,63 до -2,83. В общем для всех изученных образцов диапазон значений изменялся от -2,44 до -3,04, т.е. для органической составляющей пепловых столбов и вулканических бомб получен изотопный состав углерода, коррелирующийся как с изотопным составом углерода нефтяных проб этого района, так и с изотопным составом углерода битуминозных веществ метеоритного происхождения [7]. Рассматривая результаты изотопного определения (рис. 2), можно видеть, что характер изменения изотопного состава углерода по фракциям

Т а б л и ц а 2
Значение $\delta^{13}\text{C}$ для продуктов
вулканических извержений и нефтяных фракций
(в % к стандарту РДВ)

Наименование пробы	$\delta^{13}\text{C}$	Примечание
Хлороформенный экстракт вулкана Тятя (извержение 1973 г., средняя проба)	-2,66	Данные ГЕОХИ; экстракт получен в СахКНИИ
Ацетоновый экстракт того же пепла	-2,72	То же
Спиртобензольный экстракт того же пепла	-2,64	"
Насыщенные углеводороды пепла вулкана Тятя	-2,63	Данные МГРИ; фракция получена автором в СахКНИИ путем обработки хлороформенного экстракта тятинского пепла петролейным эфиром.
Объединенный ацетоновый и спиртобензольный экстракты вулкана Тятя	-2,62	Данные МГРИ; экстракты получены в СахКНИИ
Хлороформенный экстракт бомбы вулкана Тятя	-2,63	Данные МГРИ; экстракт получен во ВНИГНИ
Хлороформенный экстракт пепла вулкана Алаид	-3,04	Данные МГРИ; экстракт получен в СахКНИИ
Ацетоновый экстракт того же пепла	-2,89	То же
Спиртобензольный экстракт того же пепла	-3,04	"
Хлороформенный экстракт заполнителя агломератового потока вулкана Шивелуч (проба 481)	-2,67	"
Ацетоновый экстракт того же заполнителя	-2,55	"
Спиртобензольный экстракт того же заполнителя	-2,64	"
Ацетоновый экстракт заполнителя агломератового потока вулкана Шивелуч (проба 480)	-2,44	"
Спиртобензольный экстракт того же заполнителя	-2,62	"
Хлороформенный экстракт заполнителя агломератового потока вулкана Безымянный (проба 651)	-2,72	"
Ацетоновый экстракт пепла вулкана Ключевской	-2,56	Данные МГРИ; экстракт получен в СахКНИИ.
Спиртобензольный экстракт того же пепла	-2,58	То же
Ацетоновый экстракт пепла вулкана Агунг	-2,89	"
Спиртобензольный экстракт того же пепла	-3,04	"
Аминокислоты пепла вулкана Тятя	-2,73	Данные МГРИ; аминокислоты были выделены в СахКНИИ из пепла вулкана Тятя (проба 327) [46]
Эхабинская нефть (о-в Сахалин)	-2,47	Данные МГРИ; проба товарной нефти марки "эхабинская", отобрана в товарном парке
Катанглийская нефть (о-в Сахалин)	-2,21	То же
Насыщенные углеводороды эхабинской нефти	-2,46	Данные МГРИ; в СахКНИИ автором от эхабинской нефти была отогнана фракция, выкипающая до 200° С. Остаток помещался в колонку с силикагелем (1 г нефти на 20 г силикагеля) и элюировался н-гексаном
Спиртобензольный элюат эхабинской нефти	-2,45	Данные МГРИ; в СахКНИИ от эхабинской нефти была отогнана фракция, выкипающая до 200° С. Остаток экстрагировался смесью спирта и бензола и длительное время отстаивался

Т а б л и ц а 2 (окончание)

Наименование пробы	$\delta^{13}\text{C}$	Примечание
Фенологен катанглийской нефти (среднее значение)	-2,59	Данные МГРИ; в СахКНИИ из катанглийской нефти была выделена фракция фенольной структуры [64]
Аминокислоты эхабинской нефти	-3,22	Данные МГРИ; аминокислоты были выделены из товарной эхабинской нефти в СахКНИИ [65]
Гуминовые кислоты донных осадков Охотского моря	-2,70	Данные МГРИ; гуминовые кислоты были выделены автором в СахКНИИ из средней пробы донных осадков Охотского моря в районах, прилегающих к Курильским островам

Примечание. Пробы пеллов, из которых были выделены экстракты для изотопного анализа, охарактеризованы в табл. 3. Там же указан выход экстрактов в вес. %.

имеет один и тот же вид как для вулканогенного органического материала, так и для сахалинской нефти. Ниже приведена краткая характеристика химического состава сравниваемых фракций.

Проба I. Хлороформенный экстракт пепла вулкана Тятя. Экстракт в своей органической части состоит на 14% из нормальных парафинов C_{17} — C_{30} и высококипящих гетероатомных соединений типа смол (петролейно-эфирных, бензольных, спиртобензольных); $\delta^{13}\text{C}$ — 2,33% к стандарту РДВ.

Проба II. Хлороформенная фракция основной товарной (легкой) "эхабинской" нефти о-ва Сахалин, выкипающая в пределах от начала кипения до 200°C , состоит в основном из насыщенных углеводородов (парафиновые + нафтеновые), главным образом метанового ряда. Аналог хлороформенного экстракта пепла, но более низкокипящий; $\delta^{13}\text{C}$ — 2,46%.

Проба III. Ацетоновый и спиртобензольный экстракты пепла вулкана Тятя. Неуглеводородная часть содержит ~50% S и много Cl; вероятно входящего в органические молекулы полициклических ароматических и гетероатомных структур с высокой точкой кипения (выше 250°C — начало кипения). Имеет значительное количество кислородсодержащих соединений; $\delta^{13}\text{C}$ — 2,62%.

Проба IV. Фракция той же "эхабинской" нефти, но представляющая собой остаток после удаления из нефти фракции, выкипающей до 200°C (проба II). Это неуглеводородная часть нефти + ароматические углеводороды, т.е. смесь высококипящих углеводородов и гетероатомных соединений, содержащих в основном C, H, O, N, S и Cl. Аналог ацетонового и спиртобензольного экстракта пепла; $\delta^{13}\text{C}$ — 2,45%.

Проба V. Гуминовые кислоты, выделенные из средней пробы донных осадков Охотского моря путем щелочной (NaOH) экстракции. Узкая неуглеводородная фракция, состоящая из кислородных соединений ароматического ряда, которые представляют собой систему с функциональными группами (карбоксильной, карбонильной, хиноидной, гидроксильной), возможно связанную с фенокси группой. Может рассматриваться как промежуточный этап метаморфизма ацетонового экстракта пепла в "фенологен" сахалинской (катанглийской) нефти; $\delta^{13}\text{C}$ — 2,70%.

Проба VI. "Фенологен" выделен из сахалинской нефти Катанглийского месторождения экстракцией щелочным (NaOH) водно-спиртовым

раствором. "Фенологен" представляет собой смесь соединений относительно высокомолекулярную систему ароматического характера, имеющую в качестве заместителей алкильные радикалы, кислые функциональные группы (карбоксильные, карбонильные, хиноидные, гидроксильные) и замещенные феноксигруппы. "Фенологен" имеет характер простого эфира. По ИК-спектрам может рассматриваться как аналог ацетонового экстракта пепла; $\delta^{13}\text{C} - 2,58; -2,50; -2,60\%$.

Проба VII. Аминокислоты ювенильного пепла были выделены экстракцией водно-спиртовым раствором, очисткой его от неорганических солей и хроматографическим анализом на бумаге; $\delta^{13}\text{C} - 2,73\%$.

Проба VIII. Аминокислоты сахалинской товарной легкой нефти (захабинской); $\delta^{13}\text{C} - 3,22\%$. Более резкое изменение изотопного состава аминокислот из нефти можно объяснить тем, что нефть при миграции в земной коре частично ассимилирует аминокислоты с легким изотопным составом из рассеянного органического вещества вмещающих пород осадочного комплекса.

ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

УГЛЕВОДОРОДЫ И ТЯЖЕЛЫЕ ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Экстракция пеплов

Работы по извлечению тяжелых углеводородов и гетероатомных систем из пеплов ряда вулканов Тихоокеанского геодинамического кольца были начаты в Лаборатории физико-химических методов анализа СахКНИИ и проводились там в течение 1973—1974 гг. В это время были проэкстрагированы следующие пробы: пепел индонезийского вулкана Агунг, пепел камчатских и курильских вулканов Шивелуч, Алаид, Тятя, Ключевской и Толбачик, а также заполнители пирокластических потоков вулканов Шивелуч и Безымянный. Методика экстрагирования показана на примере образца пепла вулкана Тятя.

Для выделения органических соединений, растворимых в органических растворителях, 998 г пепла вулкана Тятя экстрагировались в аппарате Сокслета хлороформом (50 ч), ацетоном (20 ч) и спиртобензольной смесью (30 ч). Из хлороформенного экстракта было выделено 0,1312 г вещества или 0,013% (79,03% С; 10,10% Н); из ацетонового — 0,1390 г, или 0,014%; из спиртобензольного 0,1449 г, или 0,015%. Всего получено 0,4151 г органического вещества, или 0,042 вес.% (считая на воздушно-сухое вещество пепла). Результаты, полученные при экстракции всех перечисленных проб, помещены в табл. 3. Как видно в таблице, в большинстве проб общее содержание экстрагированного вещества находится в пределах 0,06—0,08 вес.%¹.

¹ Опубликована статья [68], в которой высказывается мнение о вероятности образования части этого вещества за счет органических растворителей. В этой работе допущены методические просчеты. Укажем только, что вулканический пепел, который использовался авторами этой статьи, в течение 35 ч прокаливался в токе кислорода при температуре 900°С. Естественно, что такой жесткий режим активирования пепла (не имеющий места в природном вулканическом процессе) искусственно повысил каталитическую активность пепла, что могло вовлечь в реакцию органические растворители.

Т а б л и ц а 3
Содержание углеводов и высококипящих соединений
в вулканическом пепле *

Вулкан	Год извержения	Содержание, вес. %				Примечание
		хлороформенный экстракт	ацетоновый экстракт	спиртобензольный экстракт	всего	
Агунг	1963	0,02	0,01	0,05	0,08	При экстракции хлороформом кончик сливной трубки окрашивался в ярко-красный цвет. При экстракции спиртобензольной смесью экстракт имел резкий запах, был светло-зеленого цвета и кристаллизовался на сливе
Шивелуч, проба 480	1964	0,02	0,03	0,03	0,08	Заполнитель пирокластического потока (отобран при извержении 25 ноября 1964г.)
Там же проба 481	1964	0,03	Сл.	0,05	0,08	Пепловые отложения раскаленных лавин (отобран 25 ноября 1964 г.)
Безымянный проба 651	1956	0,02	0,01	0,03	0,06	Заполнитель пирокластического потока (отобран через три недели после начала извержения). Образцы (номера п.п. 1-4) из коллекции Института вулканологии ДВНЦ АН СССР
Алаид	1972	0,01	0,204	0,028	0,242	Средняя проба из 130 образцов
Тятя	1973	0,03	Сл.	0,04	0,07	То же, из 30 образцов
Ключевский	1974	0,03	0,01	0,10	0,14	То же
Толбачик	1975-1976	0,012	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Проба (№ 19) "

* Приведены данные по содержанию экстрактов, неочищенных от элементарной вулканической серы.

Характеристика вулканов и их извержений опубликована [16].

Химические элементы и функциональные группы экстрактов

Для определения химических элементов, составляющих органическое вещество экстрактов, была предпринята попытка использовать метод активационного анализа, позволяющий в принципе провести весь анализ из одной небольшой навески. В первую очередь следовало проверить содержание "биоэлементов", т.е. (помимо углерода и водорода) кислорода, азота, серы и фосфора.

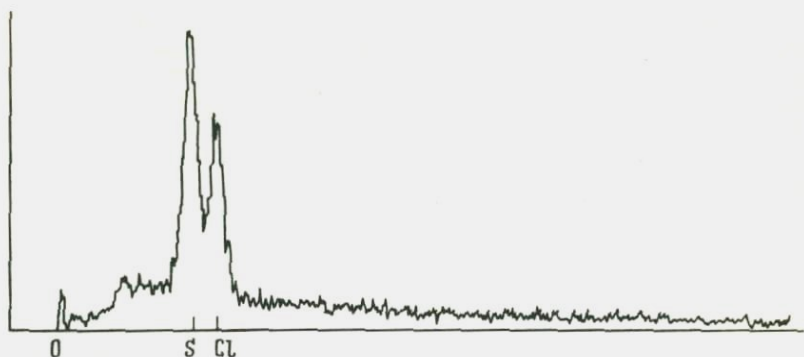


Рис. 3. Рентгеновский спектр хлороформенного экстракта пепла вулкана Тятя

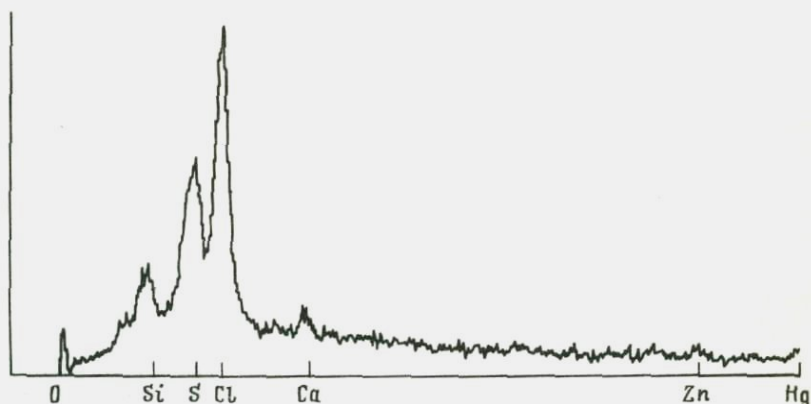


Рис. 4. Рентгеновский спектр спиртобензольного экстракта пепла вулкана Тятя

Разведочный опыт был проведен на образце лавы вулкана Толбачик в Институте физических проблем АН СССР. Анализ проводился на микротроне в двух режимах — на фотонейтронах и гамма-квантах. При этом было найдено, что в лаве можно количественно определить при облучении нейтронами в течение 3 мин марганец, натрий, ванадий, алюминий и титан, а при облучении гамма-квантами в течение 2 мин — кремний, калий, железо, магний, цирконий, кальций. В полученных спектрах имелись еще нерасшифрованные линии. Однако для количественного определения кислорода, азота, серы и фосфора требовалось проведение специальных методических работ. К тому же задача осложнялась тем, что экстрагированное органическими растворителями углеродистое вулканогенное вещество представляет собой не гомогенную смесь, а состоит из соединений различного состояния — от аморфного до кристаллического. Определение химических элементов было осуществлено другим методом, а именно, путем рентгеноспектрального анализа. Этот путь дал возможность провести качественный анализ ряда элементов, присутствующих в экстрактах, в том числе и таких "биоэлементов", как кислород и сера.

Путем рентгеноспектрального анализа было проверено наличие элементов от бора до урана (т.е. с № 5 до № 92 по таблице Д.И. Менделеева) в хлороформенном и спиртобензольном экстрактах пепла вулкана Тятя.

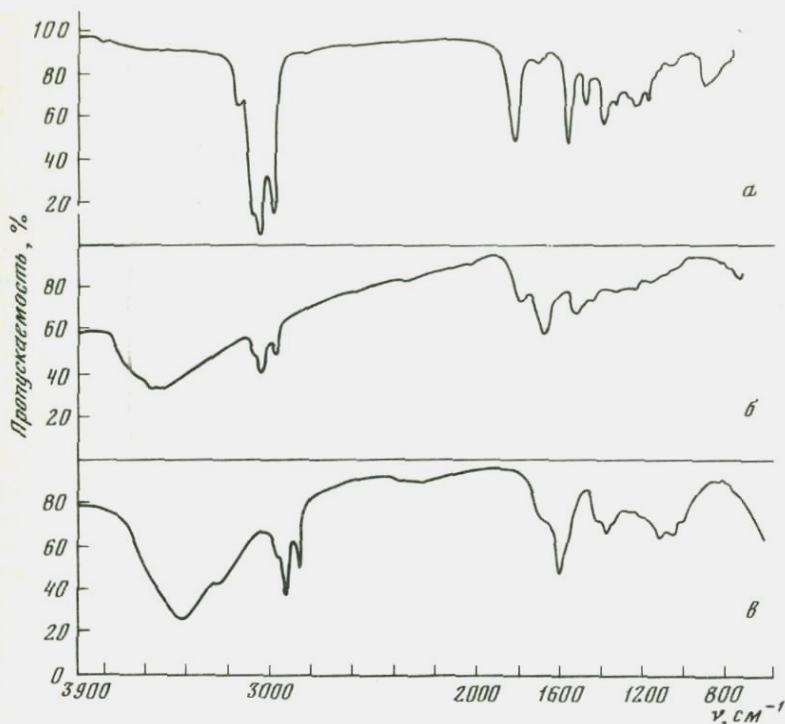


Рис. 5. ИК-спектры экстрактов органического вещества пепла вулкана Тятя
а — хлороформный экстракт; *б* — ацетоновый экстракт; *в* — спиртовобензольный экстракт

Эта работа проводилась на электронном микроскопе Стереоскан 2А (Кембридж инструмент, Англия) с приставкой для бездисперсионного микро-рентгеноспектрального анализа (Линк, Англия) с директором Кэвекс. Образец наносился на подложку из чистого тантала (99,9%), высушивался в вакууме (остаточное давление 10^{-5} мм рт.ст) в течение 5 ч напылялся слоем углерода или алюминия толщиной ~ 100 Å и помещался в камеру микроскопа. Рентгеновский спектр (рис. 3 и 4) был получен при энергии электронов 30 кэВ и силе тока 10 нА за время 50 с. В образцах были обнаружены в значительных количествах сера и хлор. Кроме того, найдены кислород, а также кремний, кальций, цинк, ртуть. Те же элементы были найдены и при контрольном анализе на рентгеноскопическом микроанализаторе М-46 (Камека, Франция). С помощью этого прибора в пробах был обнаружен углерод (в этом случае образцы напылялись алюминием). Других химических элементов при помощи метода рентгеноспектрального микроанализа (чувствительность метода выше $10^{-3}\%$) в исследованных пробах не найдено. Это, естественно, не означает, что в пеплах не могут быть другие элементы с концентрацией меньшей $10^{-3}\%$.

Ниже приведены результаты изучения состава функциональных групп органического вещества, выделенного из пепла вулкана Тятя. На спектрофотометре UR-20 (ГДР) были получены инфракрасные спектры этих фракций (рис. 5): хлороформный экстракт — CH_2 , CH_3 , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и COCH_3 группы (1380, 1455, 1600, 1725, 2850, 2940 и 2970 см^{-1}); аце-

тоновый экстракт — С=C и С=О группы (в составе кислот неопредельного характера; 1615 и 1720 см⁻¹); спиртобензольный экстракт — СН₂, СН₃, С=C, С=О группы (в кислотах с внутримолекулярной водородной связью, хинонах, кетонах, сложных эфирах; 1600, 1650, 1660, 1735, 2930 и 2965 см⁻¹).

Насыщенные углеводороды

Состав насыщенных углеводородов, представляющих по данным элюентной хроматографии (см. ниже) более 25% от веса хлороформенного экстракта, изучался на первом этапе методом капиллярной газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-8М (СССР). Для выделения фракции насыщенных углеводородов хлороформенный экстракт пепла вулкана Тятя обрабатывался горячим *n*-гексаном. Помимо этого, насыщенные углеводороды были выделены аналогичным путем и из пеплов и заполнителей агломератовых потоков других вулканов. Хроматограммы, полученные при анализе всех этих фракций, показаны на рис. 45. Как видно на этих хроматограммах, в исследованных пробах содержались следующие углеводороды: пепел вулкана Тятя (средняя проба) — *n*-парафины С₁₇—С₃₀, следовые количества изо-парафинов С₁₉ и С₂₀; пепел вулкана Алайд (средняя проба) — *n*-парафины С₂₁—С₃₃, изо-парафин С₂₂; пепел вулкана Агунг — *n*-парафины С₁₉—С₃₄, изо-парафины не обнаружены; заполнитель агломератового потока вулкана Шивелуч (проба 481) — *n*-парафины С₁₈—С₃₄, изо-парафин С₂₀ (следы); заполнитель агломератового потока вулкана Безымянный (проба 651) — *n*-парафины С₁₈—С₃₃, изо-парафины С₂₀ и С₂₅ (следовые количества). Всего число пиков на хро-

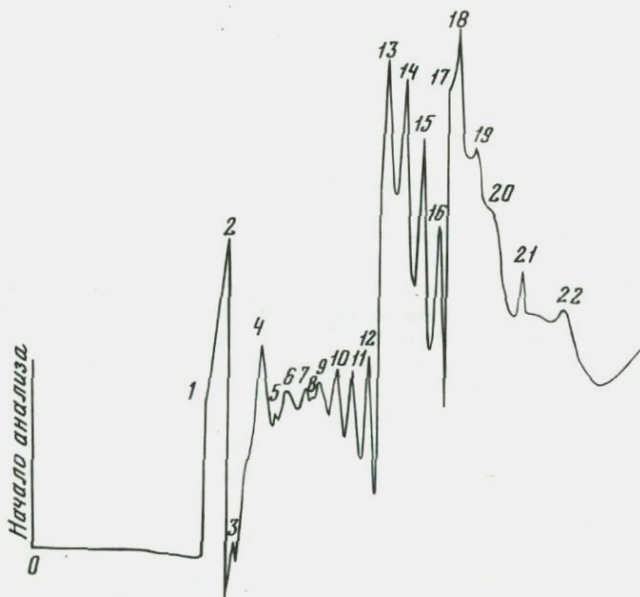


Рис. 6. Газожидкостная хроматограмма ацетонового экстракта пепла вулкана Тятя
Условия опыта: хроматограф ЛХМ-8МД (модель 5) с пламенно-ионизационными детектором: колонка — стальная, длина 2 м, диаметр 4 мм, стационарная фаза — 50% SE-30 на хромосорбе W, газ-носитель — Н₂ (30 мл/мин), начальная температура — 100° С, скорость программированного нагрева — 4° С в мин

матограммах (минимальное число индивидуальных соединений) достигет 76. Суммируя помещенные выше данные, мы видим, что насыщенные углеводы вулканических пеплов представлены в основном нормальными парафинами состава $C_{17}-C_{34}$ и незначительным количеством изо-парафинов, включая изопrenoиды состава $C_{19}-C_{25}$.

Было также проведено изучение ацетонового экстракта пепла вулкана Тятя путем капиллярной газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-8 МД с программированием температуры на стационарной фазе: 5% силиконового масла SE-30 на хромосорбе W. Анализируемая проба растворялась в ацетоне и вводилась в хроматограф. Хроматограмма (рис. 6) показала наличие в этом ацетоновом экстракте более 20 соединений (или групп соединений). Попытка провести анализ ацетонового и спиртобензольного экстрактов этого же пепла на анализаторе типа Хромасс при температуре до $250^{\circ}C$ не дала результатов, вероятно, вследствие высокой температуры выкипания анализируемых проб. Как показали дальнейшие опыты, видимо, по этой же причине не удалось получить хроматограмму спиртобензольного экстракта (пепел вулкана Тятя) и на газожидкостном хроматографе — при температуре колонки до $375^{\circ}C$. Пики на хроматограмме не обнаруживаются.

Исследование пепла

Для проверки полученных в СахКНИИ результатов по выделению органического вещества из вулканических пеплов путем экстракции органическими растворителями, и для более глубокого изучения этого органического вещества проба пепла вулкана Тятя (проба 327) и бомба этого же вулкана были переданы в специализированную битуминологическую лабораторию ВНИГНИ. Там было проведено исследование органического вещества в переданных пробах по методике, рекомендованной для лабораторий геологоразведочных организаций [73].

Результаты анализа пробы пепла описаны ниже. Вес пробы — 2387,01 г. Содержание $C_{орг}$ (в двух параллельных пробах) составляет 0,04 и 0,07 вес.%.

Выход хлороформенного экстракта пепла, очищенного от элементарной вулканической серы, составил 0,325 г, или 0,014%. Элементарный анализ (вес.%): C — 76,21; H — 12,02; N — 11,79.

Компонентный состав хлороформенного экстракта пепла определялся путем элюентной хроматографии на колонках с комбинированным наполнителем: силикагель — окись алюминия. При этом были получены следующие фракции (вес.%):

твердые углеводороды (высокомолекулярные парафины) — 9,7

I фракция (метано-нафтеновые углеводороды) — 14,4

II фракция — 0

III фракция (ароматические углеводороды) — 0,61

IV фракция (петролейно-эфирные смолы) — 16,5 (C—76,96; H—11,93)

бензольные смолы — 14,4 (C—74,58; H—11,08)

спиртобензольные смолы — 40,5 (C—72,87; H—11,18)

асфальтены — 3,2 (C—71,08; H—10,01)

Структурно-групповой анализ I фракции (метано-нафтенная часть) на масс-спектрометре МХ-1303 показал следующие результаты (циклы рассчитаны с помощью матриц для нефтей):

парафины (0 циклов) — 32,7

нафтены с 1 циклом — 20,2

то же, с 2 циклами — 15,6

нафтенy	с 3 циклами	— 10,8
то же	с 4 циклами	— 11,5
"	с 5 циклами	— 7,0

моноциклические, ароматические углеводороды — 2,2. Выход спиртобензольного экстракта пепла составил 0,009%, а общий выход углеводородов и гетероатомных соединений, очищенных от элементарной серы, был 0,023% от веса пепла.

Исследование бомбы

Бомба, выброшенная вулканом Тятя в июле 1973 г., анализировалась в той же специализированной лаборатории ВНИГНИ, в которой изучался лепел. Вес бомбы — 524,56 г. Содержание $C_{орг}$ в двух параллельных пробах — 0,06 и 0,06%. Перед анализом бомба была раздроблена на куски величиной с орех и обработана хлороформом в аппарате Сокслета в течение 100 ч (до отсутствия люминесценции) для удаления возможных загрязнений как поверхностного типа, так и попавших внутрь по трещинам. Очищенные таким путем куски бомбы были измельчены в тонкий порошок, который экстрагировали в аппарате Сокслета вначале хлороформом, а затем спиртобензольной смесью, аналогично экстракции пепла. Выход органического вещества, экстрагированного хлороформом (битум А) и очищенного от элементарной серы, составил 0,009%. Его элементарный состав: С — 77,24%, Н — 11,19%.

На рис. 7 показана хроматограмма части этого вещества, растворенной в горячем n-гексане, полученная на капиллярном газо-жидкостном хроматографе. Как видно из хроматограммы, насыщенные углеводороды исследованной вулканической бомбы состоят в основном, из нормальных (прямоцепочечных) парафинов состава C_{15} — C_{35} и небольшого количества парафинов разветвленного строения состава C_{18} — C_{21} , C_{23} , C_{25} и C_{26} . Общее число пиков на этой хроматограмме (что равнозначно числу индивидуальных химических соединений или их групп) составляет 146.

Исследование хлороформенного экстракта на приборе для определения ядерного магнитного резонанса FT-80 Varian, проведенное С.Н. Горячевым (МГУ), показало наличие в экстракте следующих групп: CH_2-O-CH_2 ; CH_3 ; $CH_3CH_2CH_2$; OCH_3 , а также $RC=CH_2$. В спиртобензольном экстракте этим же методом определено присутствие углеводородных остатков типа $CH_3(CH_2)_n$ и групп OH или NH.

Выход спиртобензольного экстракта при исходной навеске порошка бомбы 192 г после очистки от серы встряхиванием с металлической ртутью был 0,0136 г, или 0,007%. Из бомбы вулкана Тятя всего выделено углеводородов и гетероатомных соединений после их очистки от элементарной серы 0,016 вес.%.

В итоге найдено, что органическое вещество пепла вулкана Тятя состоит (в вес.%) из 55,8% хлороформенного экстракта, 44,0% спиртобензольного экстракта (0,2% составляют аминокислоты и другие водорастворимые соединения). Органическое вещество бомбы этого вулкана состоит из 43,7% хлороформенного экстракта и 56,3% спиртобензольного экстракта. Аналогичное органическое вещество обнаружено и в закрытых порах бомбы вулкана Толбачик (ВНИГРИ), отобранной при его извержении в 1975 г. (пористая бомба ТБ-21-7). Результаты капиллярной газожидкостной хроматографии части хлороформенного экстракта (растворимой в горячем n-гексане) показана на рис. 8. Как видно на хроматограмме, в бомбе вулкана Толбачик, так же как и в бомбе вулкана Тятя, содержится гомологический ряд парафинов с неразветвленной цепочкой углеродных атомов состава C_{15} — C_{31} и изо-парафинов C_{18} — C_{26} .

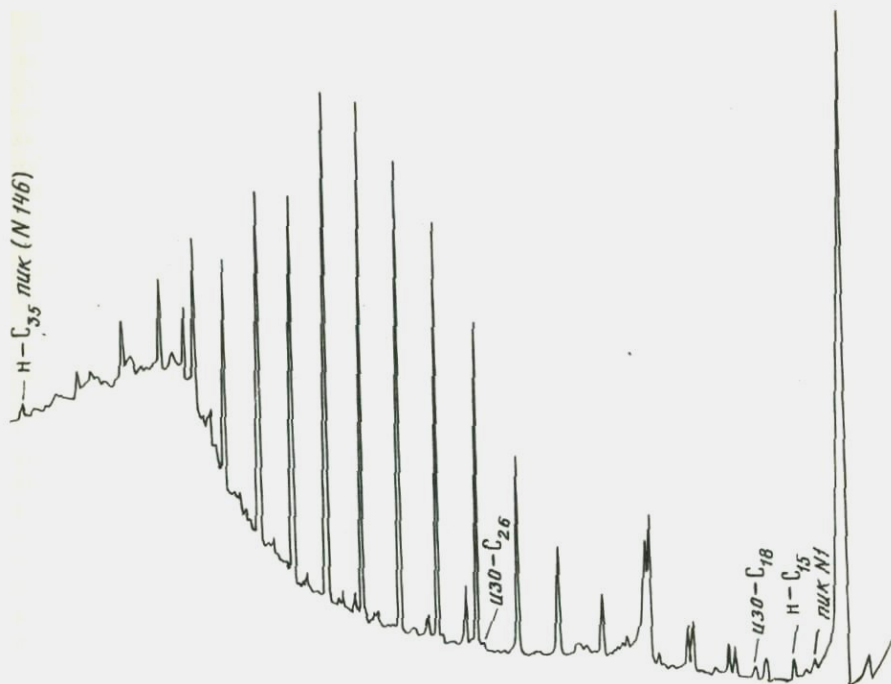


Рис. 7. Газожидкостная хроматограмма парафиновых углеводородов бомбы вулкана Тятя

Условия опыта: колонка — 30 м x 0,25 мм, стационарная фаз-альезон L, газ-носитель — H_2 , начальная температура — $150^\circ C$, скорость программированного нагрева — $2^\circ C$ в мин, скорость записи — 100 мм/ч

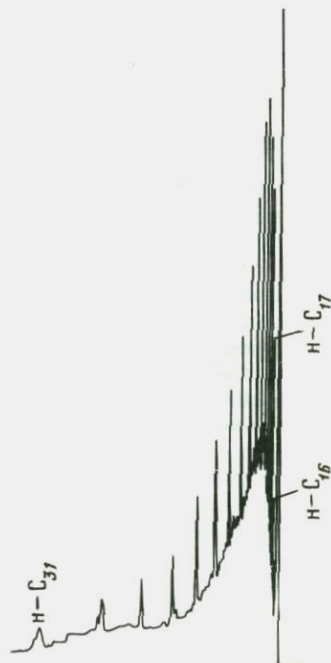


Рис. 8. Газожидкостная хроматограмма парафиновых углеводородов из закрытых пор бомбы вулкана Толбачик

Условия опыта: колонка — 30 м x 0,25 мм, стационарная фаза-апъезон L, газ-носитель — H_2 , начальная температура — $150^\circ C$, скорость программированного нагрева — $2^\circ C$ в мин

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В институте экспериментальной и клинической онкологии Академии медицинских наук СССР в течение ряда лет под руководством А.П. Ильницкого проводится работа по определению канцерогенных органических соединений в среде обитания человека. После обнаружения нами полициклических ароматических углеводородов в продуктах извержения вулканов эти работы стали проводиться совместно в районах активного вулканизма. Полученные результаты опубликованы в серии статей [21–23]. Основной задачей на первых этапах этой работы было определение роли вулканической деятельности в формировании фонового содержания канцерогенных полициклических углеводородов, причем в качестве критерия, позволяющего судить об этом, было выбрано содержание пятикольчатого углеводорода – 3,4 бензпирена.

В этих работах ограничились определением бензпирена, так как это соединение может считаться индикаторным для всей группы канцерогенных полициклических ароматических углеводородов. Иначе говоря, данные о содержании бензпирена могут также быть показательными для выводов о наличии и уровне содержания других полициклических ароматических углеводородов. Для решения поставленной задачи были организованы специальные экспедиции, которые работали по следующему маршрутам: — на Камчатке — вулкан Толбачик, район Ключевской сопки, Кроноцкий заповедник (вулкан Бурлящий, кальдера вулкана Узон, Долина Гейзеров), и на Курильских островах о-в Кунашир, в основном район вулкана Тятя. Во время работы этих экспедиций были отобраны многочисленные пробы продуктов вулканических извержений, почв и растительности.

В табл. 4 показаны результаты определения содержания 3,4-бензпирена в пробах ювенильного пепла вулканов Тятя и Толбачик, и в образцах лавы и шлаковых бомб вулкана Толбачик. Для количественного определения 3,4-бензпирена в этих пробах была использована спектрально-флуоресцентная методика, основанная на эффекте Э.В. Шпольского и модифицированная А.Я. Хесиной. Эта методика дает возможность определять количество 3,4-бензпирена до 0,001 мкг/кг. Как видно из таблицы, в одном килограмме пепла вулкана Тятя обнаружено 0,3–0,4 микрограмм (мкг) 3,4-бензпирена ("фоновое" содержание), а в одном килограмме пепла вулкана Толбачик — 5,4–6,1 мкг. Иначе говоря, количество 3,4-бензпирена в пепле вулкана Толбачик примерно в 20 раз выше количества его в пепле вулкана Тятя и "фонового" содержания. Определение бензпирена в пробах, отобранных в грязевых котлах в кальдере вулкана Узон, дало примерно такие же результаты.

Была сделана также попытка ретроспективного изучения бензпирена в биосфере. С этой целью было предпринято изучение бензпирена во льду некоторых ледников, расположенных на Камчатке и состоящих из льда и пирокластического материала — продукта прошлых вулканических извержений. Были исследованы: ледник Козельский, расположенный вблизи одного из наиболее активно действующих вулканов Камчатки — Авачинского, а также ледники Будникова, Бараний, Эрмана, находящиеся вблизи таких активно действующих вулканов, как Толбачик, Безымянный и Ключевской. Для выделения бензпирена пробы воды, образовавшейся при растапливании проб снега и льда, обрабатывались n-гексаном. Результаты определения бензпирена в полученных экстрактах по упомянутой выше методике, показаны в табл. 5. В таблице видно, что он был обнаружен в 11 пробах в концентрации от 0,001 до 0,003 мкг/мл.

Более широкая гамма полициклических ароматических углеводородов

Таблица 4
Содержание 3,4-бензпирена
в продуктах вулканических извержений [22]

Наименование образца	Содержание 3,4-бензпирена, мкг/кг
Пепел вулкана Тятя (о-в Кунашир, 1973 г.)	0,3—0,4
Пепел вулкана Толбачик (Камчатка):	
Северный прорыв (1975 г.)	5,4—6,1
Южный прорыв (июль 1976 г.)	0,38
Шлаковые бомбочки из лавового потока вулкана Толбачик (Южный прорыв, апрель 1976 г.)	0,45
Мелкие шлаковые бомбы, отобранные в пеплопаде вулкана Толбачик (Южный прорыв, ноябрь 1975 г.)	2,35—4,44

Таблица 5
Содержание бензпирена в образцах льда,
отобранных из ледников Камчатки [23]

Образец, №	Место отбора	Возраст льда, годы	Содержание, мкг/мл
1	Ледник Козельский (лед. 1975 г.)	2	0,0015
2	То же, (фирн, 1976 г.)	1	0,0015
3	" (1938—1945 гг.)	35	0,0032
4	" (1938—1945 гг.)	35	0,0001
5	Ледник Иван	80	0,0013
6	То же	70	0,002
7	"	50	0,0015
8	Ледник Будникова	100	0,0014
9	То же	70	0,0008
10	Ледник Бараний	100	0,003
11	Ледник Эрмана	100	0,0013

Примечание. Образцы 1—4 отбирались в районе Авачинской группы вулканов; 5—11 — в районе Ключевской группы вулканов; образец Контрольный (н-гексан).

и некоторых родственных им структур была обнаружена в продуктах вулканических извержений, исследованных в лаборатории проф. В.Н. Флоровской (Московский государственный университет) Т.А. Теплицкой [84]. Исходные углеродсодержащее вещество для этой работы было получено из продуктов извержений вулканов Тятя, Толбачик и Алаид. Углеродистое вещество из пепла вулканов Тятя и Толбачик и из вулканической бомбы Толбачика извлекалось на холоду сначала н-гексаном, а затем хлороформом до полного исчезновения люминесценции экстракта. Из средней пробы пепла Алаид была проведена горячая экстракция ацетоном в аппарате Сокслета в течение 20 ч. Затем ацетон удаляли упариванием и экстракт анализировали в н-гексане. В полученных экстрактах проводилось определение полициклических углеводородов методом тонкодисперсной люминесцентной спектроскопии при низких температурах [180]. Результаты анализа приведены в табл. 6. Из таблицы видно, что в продуктах вулканических извержений присутствуют как гибридные структуры, состоящие из нескольких бензольных колец и одного пятичленного (аценафтен, флуоран-

Таблица 6
**Полициклические ароматические углеводороды
 в продуктах извержения некоторых вулканов
 Камчатки и Курильских островов**

Наименование образца	Наименование углеводорода	Примечание
Пепел вулкана Тятя	Пирен, флуорантен, 3,4-бензпирен ($\geq 0,1$ мкг/кг или $0,1 \cdot 10^{-7}\%$), 1,12-бензперилен	—
Пепел вулкана Алайд (Северные Курильские острова). Средняя проба, 1972 г. Ацетоновый экстракт	3,4-бензпирен, 1,12-бензперилен, молекулы тила нафтобензпирена, коронен (следы), гибридная полиаценовая структура с двумя бензольными кольцами и одним гидрированным (возможно пятичленным) кольцом	—
Пепел вулкана Толбачик (1975 г.)	Структура типа аценафтена, флуорантен, пирен; 3,4-бензпирен ($\geq 0,8$ мкг/кг или $0,8 \cdot 10^{-7}\%$), 1,12-бензперилен, коронен (следы)	Проба отобрана 25.VII 75 г. у I конуса Северного прорыва
Бомба вулкана Толбачик (1975 г.)	Пирен, флуорантен; 3,4-бензпирен ($\geq 1,6$ мкг/кг или $1,6 \cdot 10^{-7}\%$), 1,12-бензперилен	Отобрана 24. VII 75 г. в раскаленном состоянии у I конуса Северного прорыва

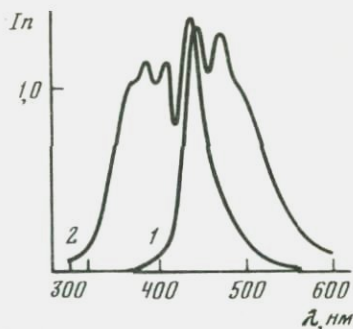
тен), так и высококонденсированные ароматические углеводороды, число бензольных колец которых доходит до семи.

Полициклические ароматические углеводороды по этой же методике были обнаружены и в заполнителе агломератового потока, проба которого была отобрана геологом В.А. Будниковым при извержении вулкана Безымянного 25–26 марта 1977 г.

Во время анализа органического вещества пепла вулкана Тятя в Институте биохимии АН СССР М.П. Колесников [33] заметил образование синей флуоресценции экстрактов из этого пепла. Флуоресцирующее соединение было выделено хроматографически. Для этого бензол-метанольные экстракты из пепла пропускали колонку активированного силикагеля (в *n*-гексане), а полученный элюат хроматографировали на второй силикагелевой колонке с применением *n*-гексана, бензола и эталона. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции выделенного углеводорода показали максимумы, характерные для перилена (рис. 9). Для выяснения возможности попадания перилена в пробы вулканического пепла из почвы был проведен специальный анализ почв на вулканических пеплах. В качестве образца служила средняя проба, отобранная Н.Е. Подклетновым в 1978 г. из нескольких участков в кальдере вулкана Головинна (о-в Кунашир). Анализ на перилен показал негативный результат. Другим источником перилена в пеплах в принципе могут быть его производные, например 4,9-диоксиперилен — 3,10-хинон. Этот зеленый пигмент обнаружен в почвах различных районов мира. Он образует компактную зону при хроматографии на сефадексах G-50 и G-100 и идентифицируется по спектрам поглощения (280, 430, 450, 530 и 620 нм) при растворении в 0,1 н. NaOH. Упомянутый хинон был обнаружен и выделен из пробы почвы кальдеры вулкана Головинна. Этот пигмент мог являться потенциальным источником перилена в продуктах извержения вулканов.

Для проверки такой возможности был проведен эксперимент по термическому воздействию на 4,9-диоксиперилен-3,10-хинон, адсорбированный

Рис. 9. Спектры флуоресценции (1) и возбуждения флуоресценции (2) перилена из ювенильного пепла вулкана Тятя (в петролейном эфире) [33]



на вулканическом пепле. Пигмент выделили из образца дерново-подзолистой почвы, богатой этим соединением. Очищенный пигмент адсорбировали на вулканическом пепле, из которого предварительно удалили содержащееся в нем органическое вещество и нагревали в запаянных откачанных ампулах в течение 100–170 ч при температуре 150 °С и 26 ч при температуре 200 °С. Затем пепел экстрагировали кипящим этанолом и часть экстракта, растворимую в петролейном эфире (70 °С), хроматографировали на активированном силикагеле при помощи петролейного эфира, толуола, эфира и эталона. Все полученные элюаты анализировали на спектрофлуориметре. Установлено, что в условиях эксперимента образование перилена не наблюдалось. Приведенные результаты свидетельствуют в пользу абиогенного происхождения перилена пеплов.

ПОРФИРИНЫ

Порфирины, в том числе их комплексы с аминокислотами, и металлопорфирины исследовались в лаборатории проф. И.А. Егорова в Институте биохимии АН СССР [31–33]. Несколько слов о критерии происхождения порфиринов.

Метод индикации следовых количеств металлопорфиринов основан на появлении характерной флуоресценции после деме­таллирования их кислотой. Применение этого метода позволило обнаружить металлопорфирины в метеоритах, образцах лунного грунта и сланцах системы Свазиленд, которые являются наиболее древними из известных осадочных пород на Земле (3,3–3,7 млрд. лет). Общим свойством для пигментов из этих объектов оказалось преобладание длинноволновой полосы излучения в спектре флуоресценции свободных оснований (680–685 км). Это свойство характерно также для порфиринов, полученных в модельных экспериментах по абиогенному синтезу. В то же время порфирины из живых организмов и осадочных пород (поздний докембрий – третичный период) показывают преобладание коротковолновой полосы излучения при 620–625 км [31]. Такое различие в характере спектров послесвечения, вероятно, может служить критерием происхождения порфиринов в геохимических объектах. Это обстоятельство и было положено в основу исследования, проведенного в Институте биохимии АН СССР. В качестве объектов исследования служили образцы ювенильных пеплов вулканов Тятя и Толбачик, вулканические бомбы этих же вулканов и проба заполнителя эруптивного потока вулкана Безымянный.

Для обнаружения пигментов применили метод флуоресцентной и фосфоресцентной спектроскопии, основанный на регистрации послесвечения облу-

ченных молекул порфиринов и их металлокомплексов. Спектры послесвечения и возбуждения послесвечения (последние совпадают со спектрами поглощения люминесцирующих соединений) получены на фосфороскопической установке с импульсным возбуждением послесвечения. Чувствительность метода для цинк-протопорфина составляет 10^{-7} М (флуоресценция) и 10^{-10} М (фосфоресценция) в растворе. Спектры фосфоресценции и возбуждения фосфоресценции снимали в системе эфир-пентан-этанол (3:1:1) при температуре жидкого азота в кварцевом сосуде Дьюара.

Навески пепла вулкана Тятя (проба 327) и вулкана Толбачик в количестве 600 г экстрагировали 72 ч смесью бензола и метанола (9:1) в аппаратах Сокслета (в специально изготовленных пористых стеклянных патронах). В холостом опыте использовали аналогичный патрон, заполненный стеклянными шариками. Для предотвращения лабораторной контаминации применялись все меры предосторожности и использовались перегнанные растворители. Органические экстракты составили 0,053% (пепел вулкана Тятя) и 0,032% (пепел вулкана Толбачик) в расчете на сухую навеску

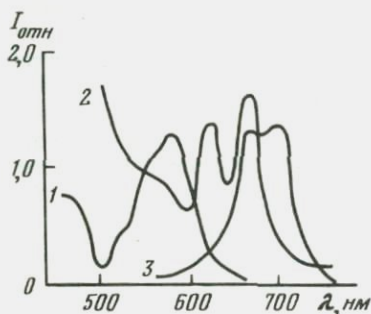


Рис. 10. Спектры послесвечения порфиринов из вулканического пепла [31]

1 — возбуждение фосфоресценции металлокомплексов; 2 — флуоресценция свободных оснований (после деме­таллирования); 3 — фосфоресценция металлокомплексов

пепла. Полученные экстракты хроматографировали на колонках активированного (при температуре 425°C) силикагеля. Часть экстрактов, растворимую в *n*-гексане, элюировали *n*-гексаном, гексаном-бензолом (1:1), бензолом, бензолом-эфиром (1:1), эфиром, эфиром-метанолом (1:1) и метанолом. Остаток, растворимый в бензоле, разделяли при помощи элюации циклогексаном-бензолом (1:1), бензолом, бензолом-эфиром (1:1), эфиром, эфиром-метанолом (1:1) и метанолом. В элюатах бензола-эфира и гексана-бензола было обнаружено послесвечение, совпадающее с β -фосфоресценцией металлопорфиринов (излучение в красной области спектра при 680–710 нм). В спектрах возбуждения фосфоресценции указанных фракций наблюдалась широкая полоса в диапазоне 550–585 нм (рис. 10). Для подтверждения присутствия металлокомплексов все фосфоресцирующие фракции объединили и деме­таллировали по методу Гронингса с некоторыми изменениями. Пигментные фракции растворяли в эфире и вносили в ледяную уксусную кислоту, которую насыщали 20 мин струей азота при комнатной температуре). Затем через раствор пропускали газообразный бромистый водород. Обработку вели 4 ч при температуре 50°C . Затем кислый раствор разбавляли водой и экстрагировали бензолом. Из бензола пигменты извлекали при помощи 6 н. соляной кислоты. Затем оба кислых раствора объединяли, нейтрализовали уксуснокислым натрием и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой, упаривали в вакууме и сухой остаток растворяли в этаноле. Этанольный раствор показал наличие флуоресценции, типичной для свободных оснований порфиринов (620 и

680 нм) с преобладанием длинноволновой полосы излучения (см. рис. 10). Полученные свободные основания обрабатывали далее в ледяной уксусной кислоте в присутствии уксуснокислого цинка при температуре 118 °С (1 ч). Кислый раствор охлаждали, разбавляли водой и экстрагировали эфиром или бензолом. Экстракт промывали 6 н. соляной кислотой, водой и упаривали в вакууме. Спектры фосфоресценции и возбуждения фосфоресценции этого экстракта (в системе эфир-н-пентан-эталон) совпали со спектрами цинк-протопорфирина, полученного по той же схеме из протопегмина (рис. 11).

Так как деметаллирование по методу Гронингса вызывает побочные явления (частичная деструкция молекул, бромирование пиррольных колец, окисление), для этой цели были использованы 96%-ная серная и метилсерная кислоты. Фосфоресцирующие пигментные фракции растворяли в эфире и постепенно добавляли кислоту до 50%-ной концентрации по объему в присутствии восстановителя (гидразин-сульфат). Этот метод подтвердил присутствие в пепле металлопорфиринов.

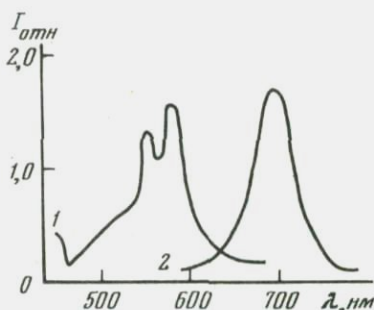


Рис. 11. Спектры послесвечения комплекса порфиринов с цинком (пепел вулкана Тятя) [31]

1 — возбуждение фосфоресценции; 2 — фосфоресценция

Для обнаружения свободных (безметалльных) форм пигментов бензол-метанольные экстракты упаривали в воздухе, растворяли в эфире и последовательно экстрагировали 3,5 н. и 6 н. соляной кислотой. Кислые растворы объединяли, разбавляли водой, нейтрализовали уксуснокислым натрием и экстрагировали эфиром. Полученный экстракт обрабатывали в присутствии уксусного цинка, как было описано выше. После такой обработки появилась фосфоресценция, характерная для цинк-порфириновых комплексов.

Суммарное содержание пигментов (в виде металлокомплексов и свободных оснований) в пепле вулкана Тятя составляет примерно $5 \cdot 10^{-8}\%$, причем свободные основания присутствуют в количестве $3 \cdot 10^{-11}\%$. В пепле вулкана Толбачик порфирины не обнаружены, хотя они могут присутствовать в количестве менее чем $5 \cdot 10^{-12}\%$. Анализированные пробы пеплов были проверены также на содержание в них хлоринов (дигидропорфиринов), которые преобладают в почвах и современных осадочных породах; при этом хлорины не были обнаружены.

Таким образом, характер спектров флуоресценции (преобладание в спектрах флуоресценции длинноволновой полосы излучения), а также отсутствие хлоринов в изученных образцах пепла, свидетельствуют в пользу абиогенного происхождения найденных в пепле порфиринов.

Комплексы порфинов и аминокислот

При изучении порфиринов, содержащихся в ювенильном пепле вулкана Тятя было обнаружено, что фракции, обладающие характерной для металлопорфиринов β -флуоресценцией, после кислотного гидролиза показывали положительную реакцию с нингидрином на аминокислоты. В гидролизатах были найдены глицин, аланин и глутаминовая кислота. Для экспериментального подтверждения возможности образования в вулканических пеплах таких комплексов был проведен описанный ниже модельный опыт.

Пепел вулкана Тятя (проба 327, фракция 100–200 меш) количественно экстрагировали смесью бензола и метанола (9:1) и прокачивали 10 ч при температуре 525°C для удаления содержащегося в нем органического вещества. Далее пепел суспендировали в водном растворе смеси аминокислот (50 г пепла, 100 мл раствора восьми аминокислот в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ М каждая). В работе была использована смесь L-аминокислот фирмы Реанал (лизин, аргинин, пролин, изолейцин, глицин, β -аланин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты). Суспензию перемешивали на магнитной мешалке и оставляли на 18 ч для адсорбции аминокислот. Затем пепел выделяли центрифугированием и высушивали при температуре 45°C . Высушенный пепел суспендировали далее в 200 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора протопорфина-9 в бензоле. После адсорбции пигмента пепел отделяли от растворителя и снова высушивали. Полученный материал насыщали парами воды до состояния максимальной насыщенности. Подготовленный таким способом пепел имел влажность 8,2%, а молекулярное отношение протопорфина к аминокислотам составляло 1:40. Пепел нагревали в запаянных откачанных ампулах при температуре 96°C 240 ч. Параллельно был поставлен эксперимент с набором аминокислот и протопорфирином отдельно, а также холостой опыт (на чистоту реактивов).

По истечении срока инкубации ампулы открывали и пепел незамедлительно экстрагировали в аппаратах Сокслета азеотропными смесями ацетонитрила-бензола-воды (2,3:6,9:0,8) и бензола-метанола (3:2). Экстракты объединяли, упаривали в вакууме и сухой остаток растворяли в изооктане. Полученный раствор хроматографировали на колонках активированного силикагеля с применением изооктана, изооктана-бензола (1:1), бензола, бензола-эфира (1:1): эфира, эфира-метанола (1:1) и метанола. Элюаты анализировали методом флуоресцентной спектроскопии и гидролизovali в запаянных, откачанных ампулах в системе концентрированная HCl-ледяная CH_3COOH (1:1) 24 ч при температуре 110°C . Кислые гидролизаты разбавляли водой, экстрагировали бензолом, эфиром и упаривали в вакууме досуха. Сухой остаток растворяли в 20%-ном изопропанолем и анализировали методом восходящей тонкослойной хроматографии на пластинках силуфол с люминесцентным индикатором в системе n-бутанол- CH_3COOH -вода (4:1:5).

Установлено, что протопорфирин-9 проявляет значительную устойчивость и разрушается только 5% от исходного содержания пигмента в пепле. При этом в условиях эксперимента происходит образование комплексов протопорфина с аминокислотами. В составе этих комплексов обнаружено 5 аминокислот-лизин, β -аланин, изолейцин, пролин и глутаминовая кислота. Аналогичная тенденция наблюдалась и при повышении температуры инкубации (150°C , 120 ч). Однако в этом случае в составе комплексов отсутствовал пролин. На хроматограммах количественно преобладал лизин. Вероятно, эта аминокислота (содержащая две аминогруппы) обладает наибольшим сродством к протопорфиру и участвует в первичных реакциях образования порфирино-пептидных комплексов. В контрольных

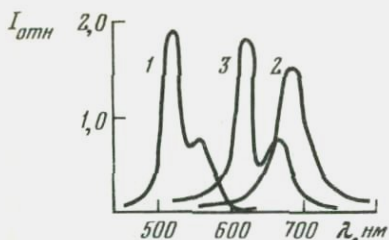


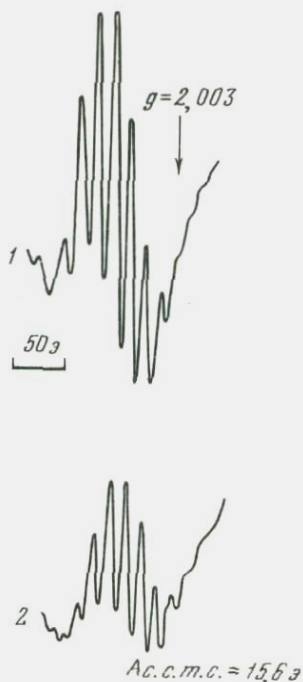
Рис. 12. Спектры люминесценции пигментов, полученных в модельном эксперименте [32]

Растворитель: эфирн·пентан-абс·этанол (3:1:1)

1 — металлопорфирин в опыте с протопорфирином-9 (возбуждение флуоресценции, минус 196° С); 2 — металлопорфирин в опыте с протопорфирином-9 (фосфоресценция); 3 — свободное основание пигмента в опыте с хлоринами (флуоресценция, 25° С)

Рис. 13. Спектры электронного парамагнитного резонанса в модельном эксперименте [32]

Радиоспектрометр РЭ-1301; растворитель—толуол. 1 — Cu-порфирин в опыте с протопорфирином-9; 2 — то же, в опыте с хлоринами



экспериментах указанные явления не обнаружены, а во фракциях, соответствующих порфиринам, найдены только следовые количества глутаминовой кислоты.

Вторая отмеченная закономерность — образование металлопорфиринов. Обнаружено, что 10% пигмента образует металлокомплексы с характерными спектрами фосфоресценции (690 нм) и возбуждения фосфоресценции (525, 560 нм; рис. 12). Полученные спектры э.п.р. растворов металлокомплексов в толуоле напоминали спектры медьтетрафенилпорфирина. В спектрах (рис. 13) наблюдалась суперсверхтонкая структура в области $g_1 = 2,05$, связанная с взаимодействием $3d$ -электрона меди с атомами азота (шесть линий с расщеплением 15,6 э). Таким образом, в условиях эксперимента протопорфирин-9 образует комплекс с медью.

Полученные в эксперименте данные представляют интерес в плане познания химической эволюции на Земле.

Порфирины в вулканических бомбах¹

Изучались бомбы, собранные во время извержения вулкана Тятя в 1973 г. и извержения вулкана Толбачик в 1976 г. Одновременно анализировался образец, отобранный из эруптивного потока вулкана Безымянный в 1977 г. геологом В.А. Будниковым.

Образцы вулканических бомб протравливали с поверхности насыщенным раствором хромпика в 96%-ной серной кислоте и затем отмывали бидистиллированной водой и этанолом. Подготовленный материал дробили в

¹ По материалам [33].

стальной полированной ступке до размера частиц менее 100 меш и экстрагировали в аппаратах Сокслета 72 ч азотропной смесью хлороформа и этанола (93 : 7). Растворитель отгоняли под вакуумом и сухой органический остаток подвергали операции деме­таллирования. К этанольному раствору экстракта добавляли метансульфо­кислоту (до 50%-ной концентрации по объему), гидразин-сульфат и нагревали 1,5 ч при температуре 50 °С в атмосфере азота. Затем раствор разбавляли водой и экстрагировали эфиром. Эфирные экстракты изучали на спектрофлуориметре Хита­чи MPF4. В спектре возбуждения флуоресценции экстракта из бомбы вулкана Толбачик наблюдался максимум в области полосы Сорэ (400–410 нм), характерный для свободных оснований порфиринов. Для подтверждения присутствия порфиринов экстракты обрабатывали в системе $\text{CH}_3\text{COOH} - (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (1 ч при температуре 120 °С в запаянных откачанных ампулах). После охлаждения растворы экстрагировали эфиром. Анализ эфирных экстрактов на фосфороскопической установке показал, что в спектрах возбуждения фосфоресценции (минус 196 °С) экстрактов из бомбы вулкана Толбачик

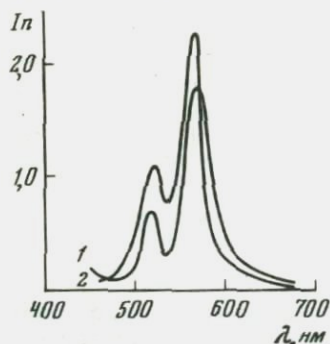


Рис. 14. Спектры возбуждения фосфоресценции порфиринов из бомбы вулкана Толбачик после введения Cu^{2+} ацетатным методом (1) и синтетического Cu -протопорфирина-9 (2) [33]

Растворитель: эфир–н-гексан–этанол (3 : 1 : 1), температура минус 196 °С

имеются полосы при 534 и 560 нм (рис. 14), характерные для порфиринов. На этом основании был сделан вывод, что в ювенильной бомбе вулкана Толбачик присутствуют металлопорфирины. Учитывая чувствительность установки и количество образца, взятого для анализа, примерное содержание пигментов в вулканической бомбе составило $10^{-8}\%$. В бомбе вулкана Тятя и эруптивных продуктах вулкана Безымянный порфирины не обнаружены, хотя они могли присутствовать в количестве менее чем $5 \cdot 10^{-12}\%$.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

При изучении вулканогенных порфиринов М.П. Колесников заметил, что даже после исчерпывающей экстракции бензолом-метанолом (9 : 1) в пеплах еще остаются окрашенные органические соединения, переходящие в раствор при действии 0,1 н. КОН. Анализ этих соединений на колонке сефадекса G-50 показал их полидисперсность и наличие фракции с молекулярным весом более 10 000. В препаратах этих соединений, выделенных из пепла вулкана Тятя, были обнаружены свободные радикалы [33]. Этой работе предшествовали следующие наблюдения.

1. Количество порфиринов в образцах пепла при хранении его в течение 3 лет снижается ($10^{-8}\%$ – определение 1975 г., $10^{-10}\%$ – определение 1977 г.).

2. Количество вещества, извлекаемое из пепла смесью бензола с метанолом (9 : 1), также снижается (0,053% – 1975 г.; 0,031% – 1977 г.).

3. Несколько возрастает количество вещества, извлекаемого 0,1 н. раствором NaOH.

Пепел для анализа в 1975 и 1977 гг. был отобран из одной и той же темной бутылки с притертой пробкой, которая хранилась в холодильнике. Такие условия хранения позволили исключить постороннее влияние на замеченные изменения (которые, возможно являются результатом фотохимических и микробиологических процессов) и сделать предположение о присутствии свободных радикалов. Для их обнаружения пепел экстрагировали 0,1 н. раствором NaOH. Полученный экстракт подкисляли до pH 4,5–5,0 и диализировали в целлофановом мешочке. Затем экстракт упаривали в вакууме досуха, и остаток исследовали при помощи радиоспектрометра РЭ–1301 отражательного типа с высокочастотной модуляцией магнитного поля. Спектр сухого препарата показал синглетный сигнал с g -фактором, близкий к g -фактору свободного электрона ($g=2,003$). Сигнал характеризует присутствие свободных радикалов. Концентрация парамагнитных центров имеет тот же порядок, что и в случае природных углеродсодержащих соединений – меланинов и гуминовых кислот (10^7 спин/г). Образование меланино-подобных полимеров наблюдалось и в экспериментах по абиогенному синтезу, имитирующих условия на примитивной Земле. Такие полимеры, по мнению авторов работы [33], можно рассматривать как своеобразные матрицы, на которых могли сорбироваться и подвергаться дальнейшему усложнению биологически важные молекулы. В этой связи дальнейшие исследования органических молекул в продуктах извержения вулкана приобретают определенное значение для решения вопросов добиологической эволюции.

ЭКСТРАКЦИЯ ВОДОСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

АМИНОКИСЛОТЫ

Анализ аминокислот посредством хроматографии на бумаге, описанный во Введении, позволил сделать вывод о наличии аминокислот в вулканическом пепле. Полученные данные дали представление только о качественном составе аминокислот пепла вулкана Тятя. Вследствие недостаточно высокой чувствительности метода хроматографии на бумаге (для белковых аминокислот она находится в пределах $0,2-5 \cdot 10^{-6}$ г) и, как это было установлено в дальнейшем, низкого содержания аминокислот в пепле, эти данные о качественном составе не являлись достаточно полными и, вероятно, недостаточно точными в отношении идентификации. К тому же обогащение вулканических пеплов неорганическими солями требовала трудоемкой очистки анализируемых проб, что неизбежно приводило к потерям аминокислот и сильно затрудняло анализ.

Поэтому для более полного качественного и количественного анализа аминокислот, состав аминокислот продуктов вулканических извержений был изучен с помощью аминокислотных анализаторов. Первая работа в этом направлении была проделана на аминокислотном анализаторе Биотроник LC 40/0 (ФРГ) с чувствительностью не выше 10^{-9} моля. Следующий цикл работ по изучению аминокислот пеплов этих же вулканов проводился на более чувствительном аминокислотном анализаторе Дюрум–500 (США).

Исследование на аминоканализаторе Биотроник

Экстракция аминокислот из пеплов вулкана Тятя (проба 327) и вулкана Толбачик (проба 15)¹ производилась следующим путем²: 250 г пепла залили 300 мл водного 80%-ного раствора этилового спирта (свежеперегнаный; здесь и далее использовалась только бидистиллированная вода) и кипятили в течение 5 ч. Раствор профильтровали от механических примесей (стеклянный фильтр № 4). Пепел промыли 100 мл водного 80%-ного раствора спирта. Раствор и промывные жидкости объединили и упарили до небольшого объема на пленочном испарителе, а выпавший осадок отфильтровали и промыли небольшим количеством водного 80%-ного раствора спирта. Объединенные жидкости упарили. Осадки, образовавшиеся при этом, (желтый из пепла Тятя и белый — из пепла Толбачика) растворили в 6 мл воды каждый и получили раствор 1 (Тятя) и раствор 2 (Толбачик). 1 мл каждого раствора разбавили водой до объема 2 мл (для удобства введения пробы в аминоканализатор, так как объем калиброванного капилляра для отбора проб на анализ был 1 мл).

Полный анализ производили на двух колонках: кислые и нейтральные аминокислоты определяли на большой колонке (0,9 X 56 см, катионит—Аминекс UA-6), основные — на средней колонке (0,9 X 23 см, катионит—Хромекс UA-8). При работе с колонками элюацию производили натрий-цитратно-солянокислыми буферными растворами (А, Б, В, Г) со скоростью 80 мл/ч, скорость подачи нингидринового раствора составила 40 мл/ч. Буфер А (0,2 н. Na) имел pH 3,25; буфер Б (0,2 н. Na) — 4,25; буфер В (0,35 н. Na) — 5,28 и буфер Г (0,7 н. Na) — 5,28. При анализе кислых и нейтральных аминокислот применялись буферы А и Б, температура колонки была 65°С, время элюации (соответственно для буферов А и Б) составило 57 и 97 мин. При анализе основных аминокислот применялись буферы В и Г, температура колонки была 50°С, время элюации для обоих буферов составило 80 мин. Для ускорения выхода аргинина использовали двухступенчатую элюацию, последняя ступень — 0,7 н. (Na) буфер. Регистрация всех аминокислот (кроме пролина) производилась при оптической плотности 570 нм, регистрация пролина — при оптической плотности 440 нм (другая линия записи). Скорость движения бумаги на самописце — 1 клетка за 4,3 мин. Время выхода аминокислот в стандартах и способ расчета пиков указаны на хроматограмме 1 (рис. 15) и хроматограмме 6 (рис. 20). Всего на этом аминоканализаторе было получено 19 хроматограмм, в том числе 9 хроматограмм, относящихся к холостым опытам, не показавшим присутствия аминокислот в анализированных контрольных пробах. Рассчитанный на основании полученных хроматограмм, состав аминокислот (и обнаруженных аминокислот) исследованных пеплов показан в табл. 7. Ниже приведены замечания по отдельным хроматограммам.

Хроматограмма 1 (см. рис. 15) — стандартная смесь нейтральных и кислых аминокислот (содержание каждого компонента составляет 12 нМ). Из первоначально полученных хроматограмм пепла вулканов Тятя и Толбачик следовало, что в пробах пепла содержится весьма малое количество аминокислот. Поэтому эти анализы были повторены, но уже с большим

¹ Проба 15 — пепел вулкана Толбачик, отобранный 26 июля 1975 г. на Северном прорыве у I конуса.

² Здесь для экстракции (так же как и в случае бумажной хроматографии) применялся водно-спиртовой раствор в соответствии с рекомендацией использованной нами методики, разработанной для растений. В дальнейшем было установлено, что для извлечения аминокислот из вулканических пеплов достаточно экстракция водой, без применения спирта.

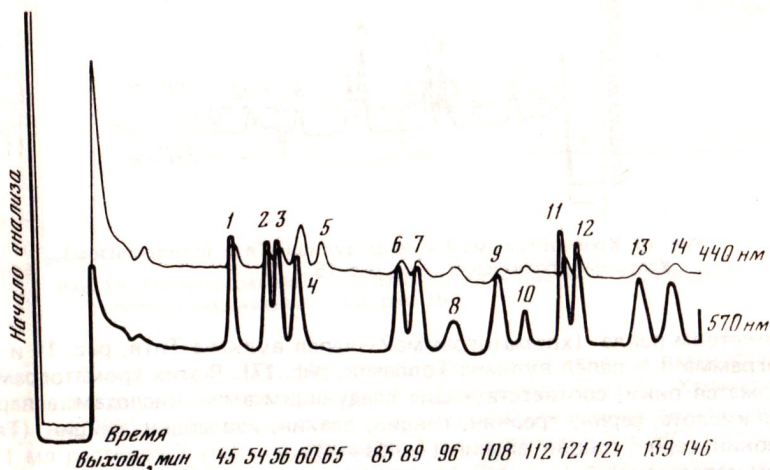


Рис. 15. Хроматограмма 1 — стандартная смесь нейтральных и кислых аминокислот (содержание каждого компонента (12 нМ))

1 — Асп — аспарагиновая кислота; 2 — Тре — треонин; 3 — Сер — серин; 4 — Глу — глутаминовая кислота; 5 — Про — пролин (аминокислота); 6 — Гли — глицин; 7 — Ала-аланин; 8 — Цис — цистеин; 9 — Вал — валин; 10 — Мет — метионин; 11 — Илей — изолейцин; 12 — Лей — лейцин; 13 — Тир — тиразин; 14 — Фен — фенилаланин

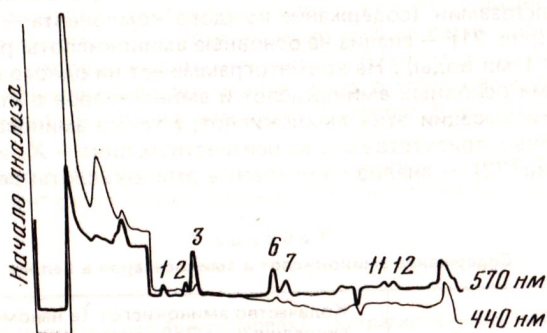


Рис. 16. Хроматограмма 2 — пепел вулкана Тятя (без гидролиза)
Условные обозначения — см. рис. 15

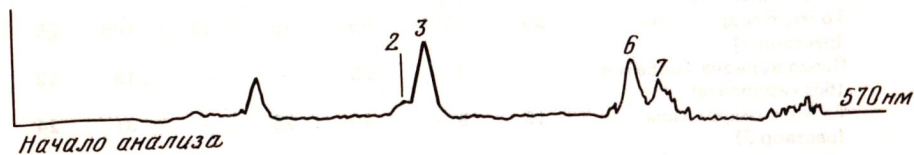


Рис. 17. Хроматограмма 3 — пепел вулкана Толбачик (без гидролиза)
Условные обозначения — см. рис. 15

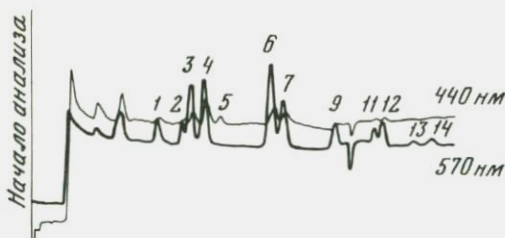


Рис. 18. Хроматограмма 4 — пепел вулкана Тятя (с гидролизом)
Условные обозначения — см. рис. 15

количеством пепла (хроматограмма 2 — пепел вулкана Тятя, рис. 16 и хроматограмма 3 — пепел вулкана Толбачик, рис. 17). В этих хроматограммах содержатся пики, соответствующие следующим аминокислотам: аспарагиновая кислота, серин, треонин, глицин, аланин, изолейцин, лейцин (Тятя) и треонин, серин, глицин, аланин (Толбачик).

Хроматограмма 4 (рис. 18) — анализ гидролизата раствора 1. Для гидролиза 1 мл этого раствора упарили, прилили 2 мл 5,7 н. HCl, продули аргоном, нагревали 20 ч при температуре 105°C, затем упарили и растворили в 2 мл воды. Хроматограмма 5 (рис. 19) — анализ гидролизата раствора 2. Условия гидролиза этого раствора аналогичны условиям гидролиза раствора 1. Хроматограмма 6 (рис. 20) — примененная в этой работе стандартная смесь основных аминокислот, содержащая также два аминоксахара: глюкозамин и галактозамин (содержание каждого компонента — 12 нМ). Хроматограмма 7 (рис. 21) — анализ на основные аминокислоты раствора 1 (1 мл раствора 1 + 1 мл воды). На хроматограмме нет ни одного пика, совпадающего с пиками основных аминокислот и аминоксахаров в стандарте (на рисунке участки элюации этих аминокислот, а также аминоксахаров — ГлN и ГалN, обведены; присутствуют два неизвестных пика — X₁ и X₂). Хроматограмма 8 (рис. 22) — анализ на основные аминокислоты раствора 2 (1 мл

Таблица 7
Содержание аминокислот и аминоксахаров в пеплах

Наименование проб	Количество аминокислот (в наномолях), экстрагированных на 250 г пепла						
	Асп	Тре	Сер	Глу	Про	Гли	Ала
Пепел вулкана Тятя (без гидролиза)	6–7	6,5–7,5	40	—	—	28	17
То же, с гидролизом (раствор 1)	25	19	55	75	30	105	65
Пепел вулкана Толбачик (без гидролиза)	—	4	20	—	—	18	12
То же, с гидролизом (раствор 2)	10	9	40	28	—	31	24

* Рассчитаны по константам для глюкозамина (А) и галактозамина (Б).

П р и м е ч а н и е. Асп — аспарагиновая кислота, Тре — треонин, Сер — серин, Глу — глутаминовая кислота, Про — пролин, Гли — глицин, Ала — аланин, Вал — валин, Илей — изолейцин, Лей — лейцин, Тир — тиразин, Фен — фенилаланин, Лиз — лизин, Гис — гистидин, Арг — аргинин.

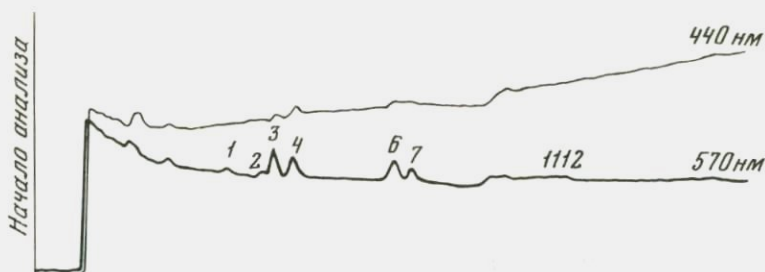


Рис. 19. Хроматограмма 5 — пепел вулкана Толбачик (с гидролизом)
Условные обозначения — см. рис. 15

раствора 2 + 1 мл воды). Нет основных аминокислот и аминокислот; время выхода пика X_1 совпадает с X_2 (хроматограмма 7). Хроматограмма 9 (рис. 23) — анализ на основные аминокислоты гидролизата раствора 2 (1 мл раствора 2 упарили, прилили 2 мл раствора 5,7 н. HCl, продули аргоном, нагревали 20 ч. при температуре 105°C , затем упарили раствор досуха и остаток растворили в 2 мл воды). Основные аминокислоты и аминокислота (участки элюации основных аминокислот, а также ГлN и ГалN обведены) отсутствуют, но обнаружены два неизвестных пика Y_1 и Y_2 , расположенные вблизи основных аминокислот. Хроматограмма 10 (рис. 24) — анализ на основные аминокислоты гидролизата раствора 1 (1 мл раствора 1 упарили и остаток гидролизовали в условиях, описанных для хроматограммы 9). Гистидин, аргинин и, вероятно, лизин присутствуют в следовых количествах (участок элюации лизина перекрывается неизвестным пиком Z_1 , второй неизвестный пик Z_2 выходит после пика аммиака). Пики А и Б совпадают по времени выхода с глюкозамином (2-амино-2-деокси-D-глюкоза) и галактозамином (2-амино-2-деокси-D-галактоза) в стандарте.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в пеплах практически отсутствуют аминокислоты основного характера (кро-

Количество аминокислот (в наномолях), экстрагированных на 250 г пепла

Вал	Илей	Лей	Тир	Фен	Лиз	Гис	Арг	А	Б
—	5–6	4,5–5,5	—	—	—	—	—	—	—
30	20	30	Сл.	—	Сл.	—	—	72*	36*
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	Сл.	—	—	—	—	—	—	—	—



Рис. 20. Хроматограмма 6 — стандартная смесь основных аминокислот и аминоксахаров (содержание каждого компонента 12 нМ)
 1 — Тир — тиразин; 2 — Фен — фенилаланин; 3 — Гл N — глюкозамин; 4 — Гал N — галактозамин; 5 — Лиз — лизин; 6 — Гис — гистидин; 7 — Арг — аргинин

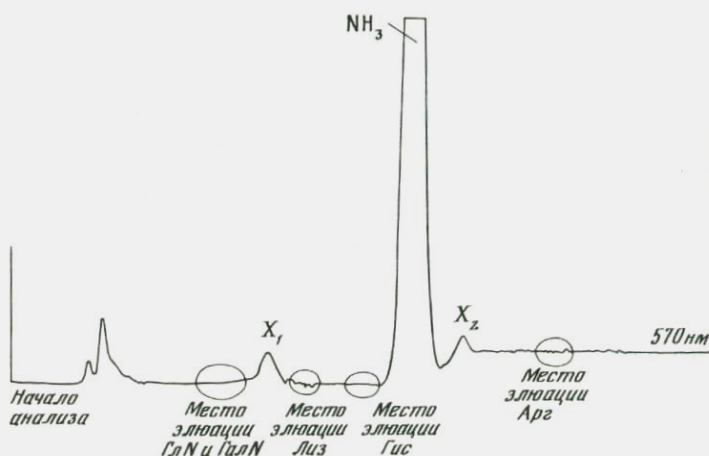


Рис. 21. Хроматограмма 7 — пепел вулкана Тятя (без гидролиза)
 Анализ на основные аминокислоты

ме следов — см. хроматограмму 10). Однако рядом с участками элюции этих аминокислот находятся неизвестные пики X_1 , X_2 или Y_1 , Y_2 , или Z_1 , Z_2 . Кроме того, ни в одной хроматограмме (с гидролизом и без гидролиза) не обнаружен пик, соответствующий цистеину, но всегда присутствуют пики, выходящие раньше аспарагиновой кислоты (31 мин), причем две одинаковые аликвоты (с гидролизом и без гидролиза) дают приблизительно равные площади этих пиков. Возможно, эти пики обусловлены цистеиновой кислотой. Заметные на хроматограммах мелкие колебания нулевой линии вызваны высокой чувствительностью прибора. Работа на таком высоком уровне чувствительности позволила обойтись без дополнительной операции обессоливания, связанной с большими потерями.

Этот этап работы позволил сделать вывод, что в пеплах вулканов Тятя и Толбачик, наряду со "свободными" аминокислотами содержатся

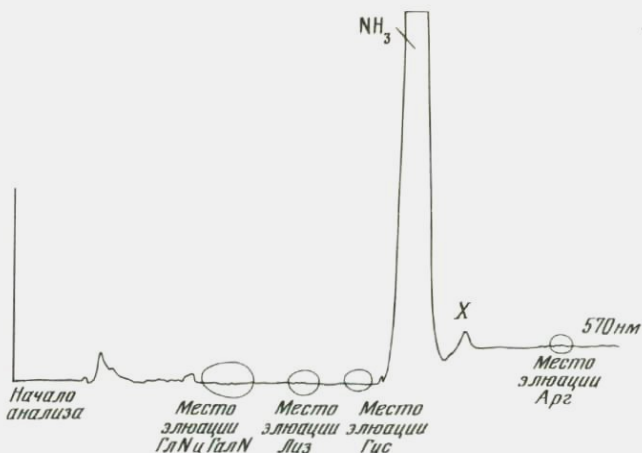


Рис. 22. Хроматограмма 8 — пепел вулкана Толбачик (без гидролиза)
Анализ на основные аминокислоты

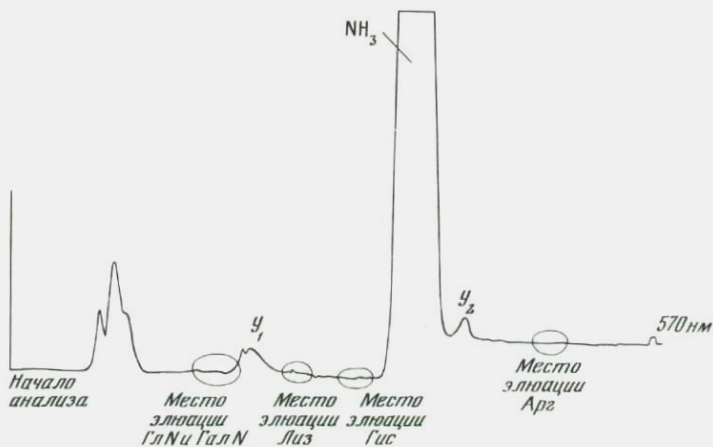


Рис. 23. Хроматограмма 9 — пепел вулкана Толбачик (с гидролизом)
Анализ на основные аминокислоты

“связанные” аминокислоты. Как видно в табл. 7, в случае пепла вулкана Тятя, они состоят из 15 аминокислот: Асп, Тре, Сер, Глу, Про, Гли, Ала, Вал, Илей, Лей, Тир, Фен, Лиз, Гис, Арг, а в пепле вулкана Толбачик из 8 аминокислот: Асп, Тре, Сер, Глу, Гли, Ала, Илей, Лей.

“Выживание” органических соединений, синтезированных в условиях пеллово-газовой тучи, в том числе и термически нестойких (например, найденная в пепле аминокислота треонин), может быть объяснена мгновенным выводом их из сферы высоких температур (см. описание работы вулcano-реактора в гл. II). Преобладание в составе вулканических аминокислот глицина и аланина (см. табл. 7), характерное для лабораторных опытов по синтезу аминокислот, является аргументом, свидетельствующим об их абиогенной природе. Преобладание в вулканическом пепле

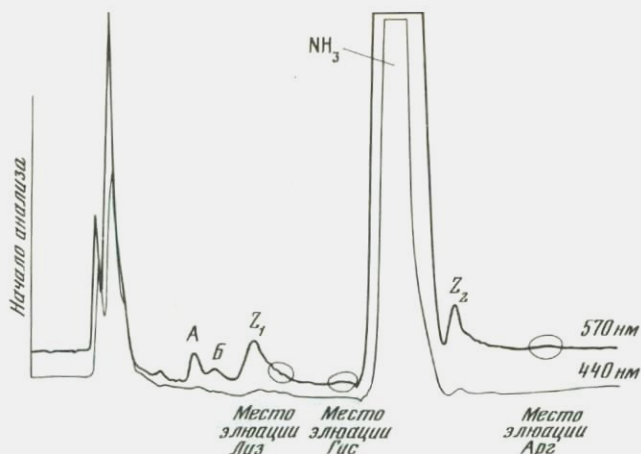


Рис. 24. Хроматограмма 10 — пепел вулкана Тятя (с гидролизом)
 А — глюкозамин; Б — галактозамин; Z_1 и Z_2 — неидентифицированные пики

аминокислот, находящихся не в свободной, а в химически связанной форме, соответствует результатам изучения состава аминокислот в таких неземных объектах, как, например, метеориты. Не исключено, что часть связанных аминокислот образует пептидные соединения.

Исследование на аминоканализаторе Дюрум

Объектами исследования служили пеплы вулканов Тятя (проба 327) и Толбачик (пробы 10 и 19), шлаковые бомбочки вулкана Толбачик и заполнитель агломератового потока вулкана Безымянный. Описание пробы 327 пепла вулкана Тятя помещено в начале экспериментальной части. Проба 10 пепла вулкана Толбачик отобрана 25 июня 1975 г. у конуса Северного прорыва, проба 19 отобрана в этом же месте 2 августа 1975 г.

Шлаковые бомбочки (1–2 см в поперечнике) были взяты геологом А.И. Цюрупой в 1976 г. во время извержения вулкана Толбачик. С этой целью непосредственно в пеллопад вблизи конуса на Южном прорыве была поставлена емкость, покрытая изнутри стеклоэмалью. В лаборатории она была предварительно тщательно промыта хромовой смесью и затем бидистиллированной водой. Образцы из агломератового потока вулкана Безымянный были отобраны геологом В.А. Будниковым 25–26 марта 1977 г.

Аминоканализатор Дюрум (Durrum D-500, США), на котором анализировались указанные выше пробы, имел высокую чувствительность — 10^{-10} моля. Всего на этом аминоканализаторе было проведено 3 цикла работ.

Первый цикл заключался в анализе проб 10 и 19 толбачинского пепла. Для извлечения аминокислот эти пробы подвергались водно-спиртовой, кислотной и нейтральной экстракциям. Водно-спиртовая экстракция производилась в тех же условиях, которые описаны при работе с анализатором Биотроник. Для кислотной экстракции 250 г пепла обработали 0,1 н. соляной кислотой (рН 2) при комнатной температуре в течение суток, отфильтровали пепел и промыли его кислотой. Фильтраты объединили и упарили досуха на ротационном испарителе. Получили масля-

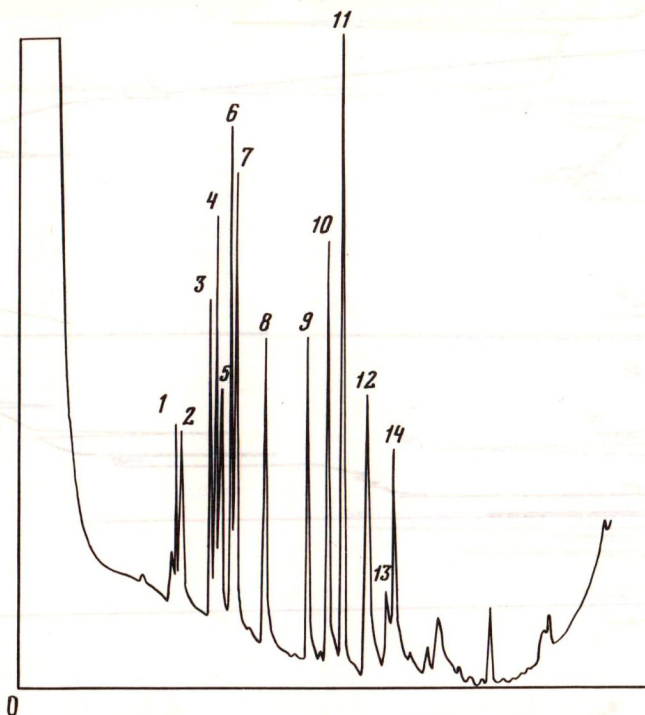


Рис. 25. Газожидкостная хроматограмма смеси стандартных аминокислот (в виде трифторацетильных производных)
 Наименования аминокислот 1—14 см. на рис. 15

нистый остаток желтого цвета. Нейтральная экстракция производилась с этим же количеством пепла: 250 г пепла обработали 300 мл. 0,01 н NH_4HCO_3 (рН 7,2) в течение суток при комнатной температуре. Пепел отфильтровали, промыли, объединенные фильтраты упарили досуха. Получили кристаллический осадок белого цвета. Часть каждого из выделенных экстрактов гидролизовали. Условия гидролиза; 6 н. HCl , температура 120°C , время 24 ч.

При рассмотрении результатов анализа этих экстрактов и гидролизатов обнаружилось, что во всех случаях имеется несоответствие в балансе вещества до и после анализа. Это несоответствие может быть объяснено следующими обстоятельствами. При записи результатов анализа на аминокислотном анализаторе Дюрюм пики, соответствующие каждой аминокислоте, выходят с точностью до 6 с. Если пик появляется раньше или позже 6 с от стандартного времени, то он записывается на ленте, но интегратор его не обчисляет, печатает пропуск. Таким образом, на ленте самописца оказались записанными гораздо больше пиков, чем обчислено интегратором. Еще более разительная картина была замечена после гидролиза экстракта: на ленте записан целый "частокол" пиков, но обчислено меньше, чем до гидролиза. Все это указывает на то, что в экстракте присутствуют нингидринположительные вещества (амины), но большинство их не являются природными α -аминокислотами, на которые был запрограммирован анализатор. В условиях гидролиза эти вещества претерпевают

Рис. 26. Газожидкостная хроматограмма кислотного экстракта пепла вулкана Толбачик (проба 19; трифторацетильные производные)

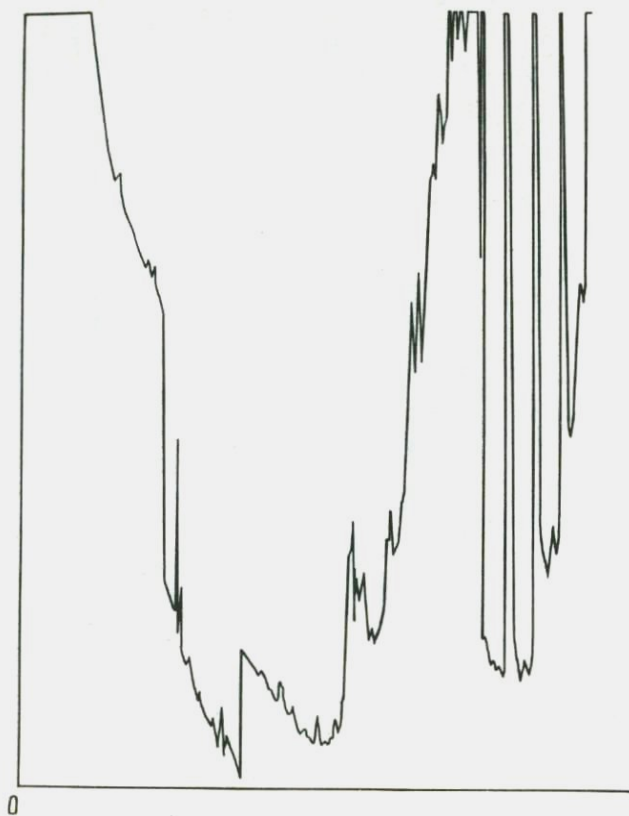


Рис. 27. Газожидкостная хроматограмма водно-спиртового экстракта пепла вулкана Толбачик (проба 19; трифторацетильные производные)



Рис. 28. Хроматограмма аминокислот и аминов пепла вулкана Тятя (образец 1), полученная на аминоканализаторе Дюрум

1 — аспарагиновая кислота; 2 — серин; 3 — пролин; 4 — глицин; 5 — аланин; 6 — валин; 7 — изолейцин; 8 — лейцин

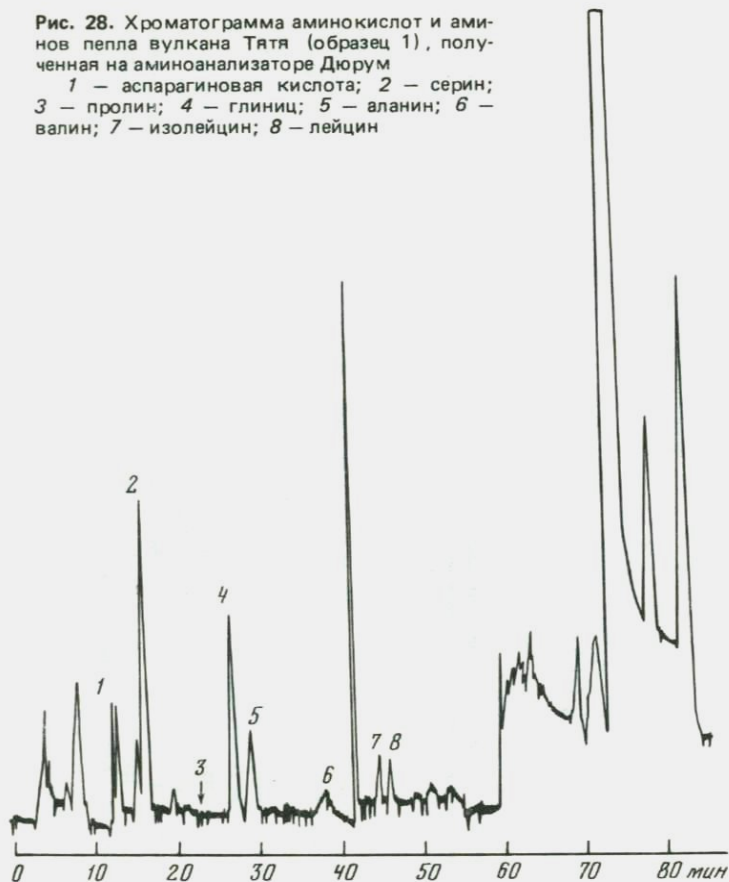
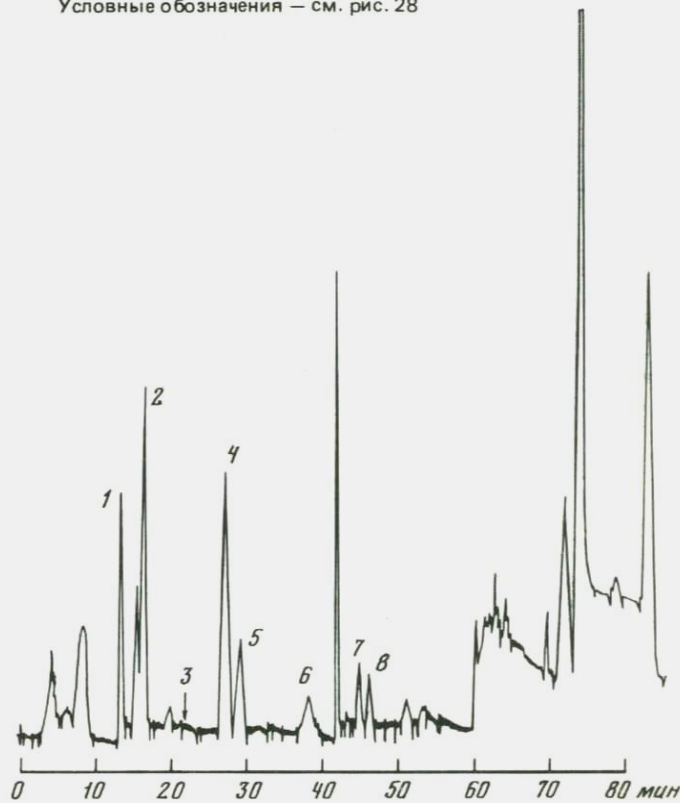


Рис. 29. Хроматограмма аминокислот и аминов пепла вулкана Тятя (образец 2), полученная на аминоканализаторе Дюрум

Условные обозначения — см. рис. 28



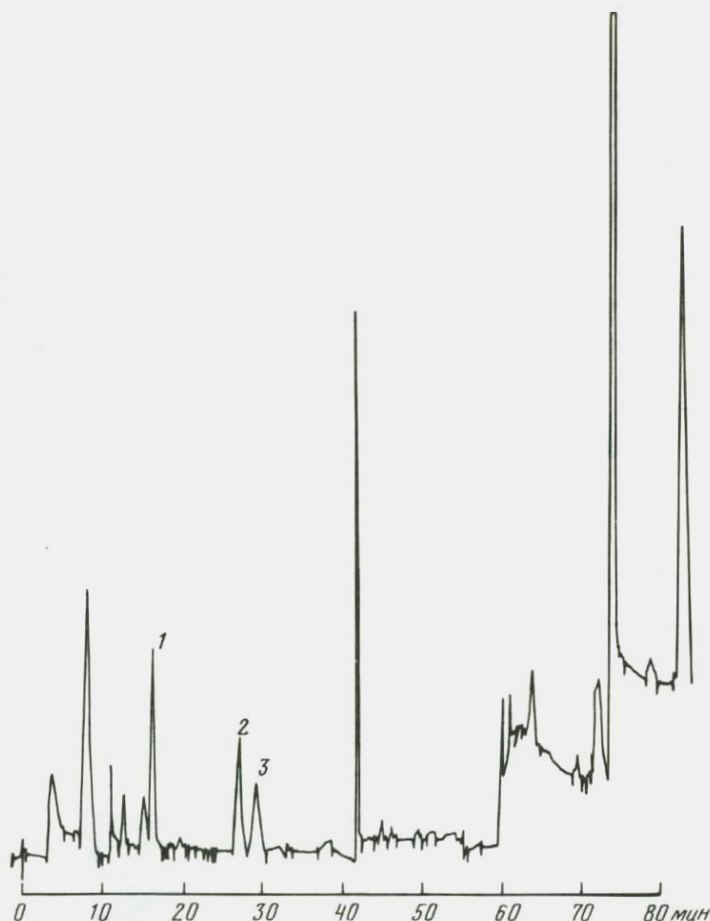


Рис. 30. Хроматограмма аминокислот и аминов шлаковых бомбочек вулкана Толбачик полученная на аминоканализаторе Дюрум
1 — серин; 2 — глицин; 3 — аланин

какие-то изменения, превращаются в другие соединения, которые тоже могут быть аминами. Поэтому наличие аминокислот было проверено также и другим методом, а именно газожидкостной хроматографией. Для этого был осуществлен второй цикл работ. Была проведена еще раз водно-спиртовая и кислотная экстракция пепла Толбачика (проба 19), затем часть каждого из этих двух экстрактов введена в аминокислотный анализатор, а другая часть (в виде трифторацетильных производных) — в газожидкостной хроматограф. Из газожидкостных хроматограмм, полученных при этом на хроматографе Varian-2100 (США) на носителе OV 101 (рис. 25–27), видно, что в анализированных экстрактах Толбачинского пепла содержится больше 50 органических соединений. Аминокислоты в этих экстрактах идентифицированы неуверенно (некоторые пики близки к положению стандартных аминокислот, но не совпадают точно). Анализ с помощью тонкослойной хроматографии на силикагеле дансильных (диметиламинонафталин-5-сульфонильных) производных подт-

вердил, что ряд этих пиков не относится к аминокислотам. Локализацию дансиламинокислот определяют на хроматограмме по их собственной флуоресценции в ультрафиолете при длине волны 360 нм — чувствительность этого метода 10^{-10} моля) [17]. Полученные данные послужили основанием для проведения дальнейших исследований на аминокислотном анализаторе Дюрум. В качестве объектов анализа на этом, третьем, этапе работы служили 2 образца пепла вулкана Тятя (извержение 1973 г.) и шлаковые бомбочки вулкана Толбачик¹.

25 г каждого из указанных образцов были подвергнуты водно-спиртовой экстракции в условиях, аналогичных описанным выше (раздел о работе с анализатором Биотроник). Полученные при этом хроматограммы для двух разных образцов пепла вулкана Тятя (рис. 28 и 29) показывают одинаковый состав аминокислот. В каждом из них обнаружены восемь аминокислот: аспарагиновая кислота, серин, пролин, глицин, аланин, валин, изолейцин и лейцин. Хроматограмма на рис. 30, зарегистрировавшая аминокислоты в шлаковых бомбочках вулкана Толбачик, свидетельствует о наличии трех аминокислот — серина, глицина и аланина. Результаты этих анализов были подтверждены с помощью тонкослойной хроматографии дансильных производных.

Выше было упомянуто, что в пеплах обнаружено большое количество нингидринположительных соединений, которые не являются аминокислотами, но представляют собой амины. Они свидетельствуют о протекании в вулканических явлениях, например, в пеплово-газовой туче извержения, синтетических процессов.

АМИНОСАХАРА

Они были найдены в гидролизате водно-спиртовой вытяжки, полученной из пепла вулкана Тятя, при исследовании ее аминокислотного состава на аминокислотном анализаторе Биотроник (см. с. 49). Следовательно, аминокислоты находятся в пепле не в свободной форме. При определении на этом аминокислотном анализаторе состава указанного гидролизата были обнаружены два пика (см. рис. 24): по времени выхода они соответствуют 2-амино-2-деокси-*D*-глюкозе и 2-амино-2-деокси-*D*-галактозе. Следует отметить, что, как показывает опыт идентификации гексозаминов (в гидролизатах гликопротеинов), обычные аминокислоты, входящие в состав белка, не мешают идентификации гексозаминов. Количество аминокислот, выраженное в свободной форме и рассчитанное по данным анализа на аминокислотном анализаторе Биотроник, составило для глюкозамина 72 нм и для галактозамина — 36 нм в 250 г пепла вулкана Тятя (см. табл. 7).

УГЛЕВОДЫ

Еще на первоначальном этапе изучения пепла вулкана Тятя в СахКНИИ было замечено, что водные вытяжки пепла восстанавливают реагент Фелинга. Это обстоятельство свидетельствовало о наличии в пепле редуцирующих органических соединений. Возможно, что восстановление меди в жидкости Фелинга происходило за счет альдегидов (например, ванилина), присутствие которых в пепле было замечено органолептически; оно могло происходить и за счет сахаров. С целью выяснения этого вопроса в Ин-

¹ Шлаковые бомбочки отобраны при извержении вулкана Толбачик 23 сентября 1975 г. на Южном прорыве.

ституте биохимии АН СССР проводился анализ проб пепла вулканов Тятя и Толбачик и гидролизатов этих проб при помощи метода хроматографии на бумаге. В водных вытяжках этих пеплов, а также в их гидролизатах были обнаружены углеводы, в частности глюкоза и арабиноза (устное сообщение И.З. Сергиенко).

ОСНОВАНИЯ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Первым шагом в направлении изучения состава азотсодержащих циклов нуклеотидного характера, присутствующих в вулканических пеплах, было определение их в пепле вулкана Тятя с помощью тонкослойной хроматографии. Объектом исследования служил образец пепла вулкана Тятя (проба 327). Ниже описаны этапы проведенной экспериментальной работы — экстракция пепла и хроматография его водного экстракта.

Водная экстракция. *Экстракция пепла.* 1 кг пепла засыпали в сосуд емкостью 3 л и залили 500 мл дистиллированной воды. Экстракцию нуклеотидного материала вели встряхиванием емкости в течение суток. Полученный экстракт профильтровали через воронку Бюхнера с бумажным фильтром, промыли 100 мл воды и упарили при температуре 45–50°C в токе воздуха, профильтрованного через плотный ватный фильтр. Упаривание заняло примерно 10 ч. По мере упаривания выпал белый осадок, который отфильтровали, промыли дистиллированной водой и высушили. Осадок собирали порциями, когда объем экстракта составил 100 мл, 10 мл и 1 мл. После дополнительного упаривания и фильтрования экстракт нанесли на хроматографическую бумагу Ватман 3ММ (Англия) и хроматографировали в растворе изотропиловый спирт: 11 н. HCl: вода (170 : 45 : 35).

Кислотная экстракция. Прозекстрагированный водой пепел залили 500 мл 0,1 н HCl и проводили экстракцию, как было описано выше. Фильтрат имел pH 5. Была проведена дополнительная экстракция соляной кислотой (0,5 н. HCl, 300 мл). Экстракты объединили и упарили в токе воздуха при температуре 50°C. Получили большое количество темно-желтого желеобразного осадка. Подвергнуть его непосредственно хроматографии было нельзя, поэтому была сделана попытка сорбировать основания, если они там имелись, на катионообменнике Дауэкс 50, 400 меш (ФРГ), а также провести жесткий кислотный гидролиз осадка 57%-ной хлорной кислотой (100°, 1 ч). Такая обработка способствует очистке азотистых оснований от углеводов и ряда других органических соединений. Однако эти две процедуры не позволили получить пригодную для хроматографии вытяжку: колонка с ионообменником быстро забивалась темным веществом пепла, а после кислотного гидролиза железообразная консистенция экстракта не исчезала. В связи с этим хроматографическому исследованию был подвергнут лишь водный экстракт пепла.

Хроматография водного экстракта. Вначале хроматографию водной вытяжки проводили на бумаге (ватман 3ММ), поскольку на пластинке с тонким слоем целлюлозы сложно хроматографировать экстракты, содержащие много примесей, в том числе солей. Хроматографию вели 14 ч при температуре 25°C в хроматографической камере с растворителем — изопропанол: концентрированная HCl: вода, в соотношении 170 : 45 : 35. По окончании хроматографии отмечали поглощающие в ультрафиолете (253 нм, ультрамикроскоп Брумберга) зоны (рис. 31). Эти зоны вырезали с хроматограммы и элюировали "скапыванием" 1 мл 0,1 н. HCl. Затем снимали спектры элюатов. После этого элюаты упаривали и рехромато-

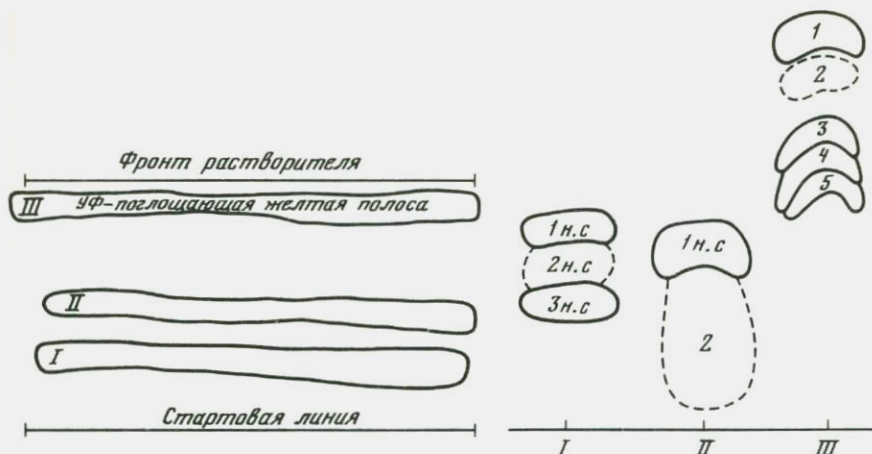


Рис. 31. Бумажная хроматограмма водного экстракта пепла вулкана Тятя
I, II, III — УФ-поглощающие зоны

Рис. 32. Бумажная хроматограмма (вторичная) нуклеотидного материала пепла вулкана Тятя

Условия опыта: щелочной растворитель—н.-бутанол—вода—25%-ный NH_4OH (60 ; 10, 0, 1)

н.с. — имеется нуклеотидный спектр; участок, обведенный пунктиром, означает, что определению нуклеотидного центра мешает малое количество вещества

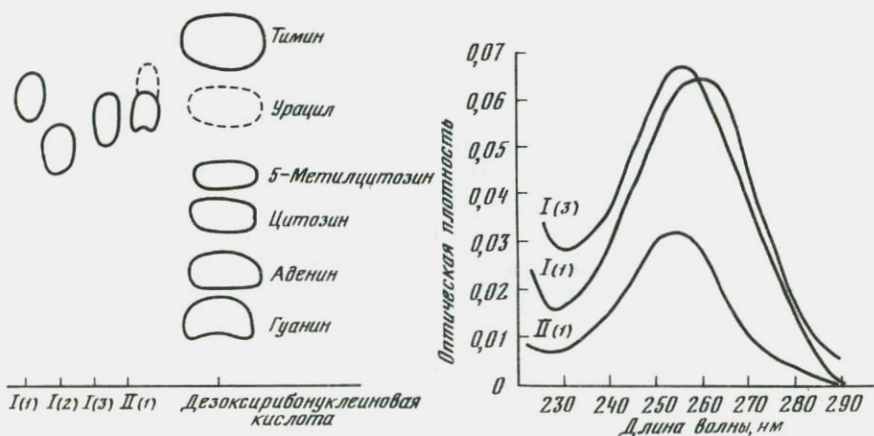


Рис. 33. Бумажная хроматограмма (третичная) нуклеотидного материала пепла вулкана Тятя

I (1) . . . II (1) — номера пятен на хроматограмме (см. рис. 32); ДНК-индивидуальные дезоксирибонуклеиновые кислоты, примененные в качестве "свидетелей"
Пунктиром обведено положение урацила на хроматограмме

Рис. 34. Спектры оптического поглощения трех основных компонентов нуклеотидного характера пепла вулкана Тятя

I (1), I (3), II (1) — номера спектров, соответствующих элюатам, выделенным при третьей рехроматографии (см. рис. 33)

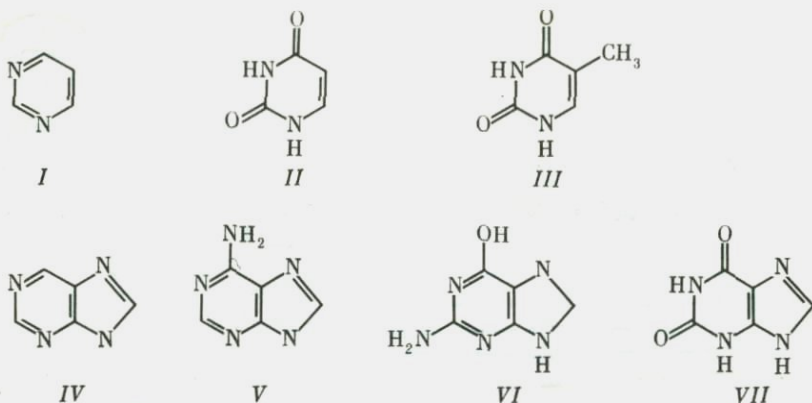


Рис. 35. Структуры пиримидинов и пуринов (в том числе вулканогенных нуклеотидных оснований)

I — пиримидин; II — урацил; III — тимин; IV — пурин; V — аденин; VI — гуанин; VII — ксантин

графировали путем тонкослойной хроматографии на стеклянных пластинках с целлюлозой (Filtras, ГДР) в щелочном растворителе н-бутанол: вода: 25%-ный аммиак (60 : 10 : 0,1), в течение 6 ч. Для приготовления пластинок навеску сухой целлюлозы суспендировали 1 ч в дистиллированной воде из расчета 2 г сухой целлюлозы в 20 мл суспензии, после чего равномерно разливали на стекло (5 × 24 см). Хроматограммы просматривали в ультрафиолете, УФ-поглощающие зоны (рис. 32) счищали в стеклянные колонки (0,5 × 3 см) и элюировали 1,5 мл 0,1 н HCl в течение 3 ч. Контролем служит участок целлюлозы со свободной полосы на хроматограмме. Против этого контроля были сняты спектры поглощения элюатов УФ-поглощающих зон. Элюаты вновь были упарены в токе воздуха и рехроматографированы в кислом растворителе (хроматограмма показана на рис. 33). Были сняты спектры элюатов УФ-поглощающих зон и по ним построены графики спектров трех основных ком-

Таблица 8
Хроматографическая и спектральная
характеристики нуклеотидного материала
пепла вулкана Тятя

Элюаты, содержащие нуклеотидный материал, выделенный после третьей рехроматографии (см. рис. 33)	Хроматографическая подвижность R_f		Длина волны в нанометрах, соответствующая максимуму оптического поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$)	Длина волны в нанометрах, соответствующая минимуму оптического поглощения ($\lambda_{\text{мин}}$)	Соотношение оптического поглощения					
	R_f в щелочной системе	R_f в кислой системе			λ_{230}	λ_{240}	λ_{250}	λ_{270}	λ_{280}	λ_{290}
Элюат I (1)	0,305	0,605	259–260	228–229	0,27	0,48	0,83	0,71	0,26	0,09
Элюат I (3)	0,184	0,555	255–256	231	0,46	0,60	0,96	0,62	0,25	0,03
Элюат II (1)	0,272	0,675	255	228–229	0,23	0,54	1,10	0,40	0,16	0,02

понентов нуклеотидного характера (рис. 34). По этим спектрам рассчитаны спектральные отношения, которые являются характеристиками этих компонентов. Значения R_f этих соединений при хроматографии в двух системах растворителей приведены в табл. 8. Полученные экспериментальные данные позволили прийти к заключению, что в пепле вулкана Тятя имеется нуклеотидный материал в количестве примерно 1 мг на килограмм пепла.

По спектральным характеристикам и хроматографической подвижности можно выделить 3 нуклеотидных фракции, которые, по-видимому, являются производными пиримидина и стоят ближе всего к аналогу (производным) урацила (спектральные характеристики помещены в табл. 8) или являются продуктами очень сильной деградации аденина или гуанина.

В 1981 г. в Институте биохимии АН СССР было проведено определение оснований нуклеиновых кислот, содержащихся в пеплах и бомбах вулканов Толбачик и Тятя (устное сообщение Г.А. Лаврентьева). Для выделения этих оснований были использованы иониты. В результате исследования были идентифицированы следующие основания: урацил в бомбах вулкана Толбачик, и урацил, тимин и гуанин в пепле вулкана Тятя. Кроме того, в этих пробах обнаружен ксантин, не входящий в состав нуклеиновых кислот. Обнаруженные в исследованных пробах ювенильного пепла производные пиримидина и пурина входят в состав ДНК (тимин, гуанин) и РНК (урацил, гуанин). Структуры указанных оснований (I—VII) показаны на рис. 35, из них основания II—V идентифицированы в ювенильном пепле.

ОСТАТОЧНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

С целью определения степени экстракции, использованной для выделения органического вещества из продуктов вулканических извержений, проводилось определение остаточного $C_{орг}$ в проэкстрагированном вулканическом пепле. Для этого 250 г пепла вулкана Тятя после экстракции его органическими растворителями (хлороформом и спирто-бензольной смесью) и водосодержащим растворителем (водно-спиртовым раствором) обрабатывались фтористоводородной кислотой. Отсутствие $C_{орг}$ в пепле, обработанном плавиковой кислотой, подтвердило полноту проведенной экстракции органического вещества пепла.

Результаты исследования состава органической части вулканических продуктов, описанного в этой главе, суммированы в виде табл. 32, в разделе Заключение.

ГЛАВА II

ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВУЛКАНОГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

ПРИРОДА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБНАРУЖЕННЫХ В ПРОДУКТАХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ИЗВЕРЖЕНИЙ

Вопрос о природе углеродсодержащих соединений представляет большой научный интерес, так как он связан с решением таких фундаментальных проблем, как возникновение жизни на Земле, существование жизни на других космических телах, происхождение нефти.

"К сожалению, нам очень мало известно о продуктах небиологических процессов, которые могли бы протекать на поверхности Земли и под земной корой, а также на метеоритных телах и на поверхности планет в условиях различных атмосфер и температур. В настоящее время есть только отдельные данные по таким реакциям, как реакция Фишера-Тропша", — пишет известный геохимик Дж. Эглингтон [87, с. 40]. В настоящее время еще не существует надежных критериев для определения биологического или небиологического происхождения органических соединений. Метод [11], предложенный для этой цели Э.М. Галимовым с соавторами, основан на определении внутримолекулярного распределения изотопов углерода и практически неосуществим, особенно в случае многих вулканогенных соединений, когда мы имеем дело с ультрамикроразнообразиями вещества. Этот же фактор практически препятствует глубокому изучению структуры вулканогенных соединений другими методами (например, определению оптической активности аминокислот).

Поэтому для выводов о природе указанных соединений был использован ряд косвенных данных, описанных ниже, в том числе полученных при лабораторных экспериментах по абиогенному синтезу органических соединений в условиях, имитирующих вулканический процесс.

ИСТОЧНИКИ ВОЗМОЖНОЙ КОНТАМИНАЦИИ

При решении вопроса о биогенности или абиогенности в первую очередь были рассмотрены все возможные пути контаминации анализированных проб вулканических пеплов и других продуктов извержений. Отбор проб, на которых основывались выводы о наличии тех или иных органических соединений, а это были преимущественно пробы пепла и бомбы вулканов Тятя и Толбачик, производился весьма тщательно с микробиологическим контролем на стерильность.

При изучении влияния возможных источников контаминации основное внимание было уделено микробиологическому фактору. Главной задачей такой работы было выяснить, не имеют ли вулканические аминокислоты и некоторые другие органические соединения микробное происхождение, т.е. не захвачены ли они из атмосферы вместе с микроорганизмами, или не являются ли результатом жизнедеятельности микроорганизмов в вулканических пеплах. В связи с этим микробиолог Т.И. Кузякина в течение ряда лет определяла микрофлору в пеплах вулканов Тятя, Алаид и Толбачик, а также в воздухе над вулканом Тятя [79].

Таблица 9
Количество микроорганизмов в воздухе
над вулканом Тятя (конус кратера Отважный)
3 августа 1975 г [79]

Место экспозиции	Число микробных клеток
На восточном склоне в 2 м от вершины	756 ± 145
На вершине у горячего шлака	237 ± 22
В понижении на вершине конуса, подветренная сторона	562 ± 136
Среднее	518 ± 101

Микробиологические анализы пеплов производились методом посева пепловой суспензии или комочков на различные плотные питательные среды (мясо-пептонный агар-МПА, сусло-агар, среда Чапека, нитритный агар, МПА + сусло-агар, субстратный агар с пеплом, картофельный агар) и прямыми микроскопическими наблюдениями посредством оптического, люминесцентного и электронного микроскопов.

Качественный и количественный состав микрофлоры воздуха определялся по методу В.Л. Омелянского путем экспозиции чашек Петри с ПМА в течение 1 ч — повторность 3- или 5-кратная, с последующим пересчетом количества микроорганизмов на 1 м³. Инкубация микроорганизмов производилась при температуре 27 и 60 °С. В анализированных пеплах не удалось обнаружить микроорганизмы ни методом посева почвенных комочков, ни методом прямых микроскопических наблюдений. Иначе говоря, исследованные свежевывающие пеплы оказались практически стерильными.

Определение количества микроорганизмов в воздухе над вулканом Тятя показало, что оно зависит от места экспозиции (табл. 9). На восточном склоне вулкана Тятя в двух метрах от вершины конуса Отважный при сильном восточном ветре в 1 м³ были обнаружены 756 микробных клеток. На вершине конуса с подветренной стороны в воздухе их было несколько меньше, а у горячего шлака их число уменьшилось до 237 микробных клеток на 1 м³.

Колебания содержания микроорганизмов в воздухе обусловлены многими факторами, в частности силой и направлением ветра, прогреваемостью поверхности и т.п. Следует, однако, заметить, что упомянутое колебание численности микроорганизмов незначительно и размах его составляет всего 600 клеток. Качественный состав микрофлоры воздуха весьма однообразен, при этом доминируют спорообразующиеся бактерии. Эти результаты свидетельствуют о незначительной зараженности атмосферы в районе вулканов, это же подтверждается и химическим анализом воздуха. Определение содержания аминокислот в атмосфере в районе вулканов Тятя и Ключевской производилось автором в 1974—1975 гг. путем просасывания воздуха через склянку Дрекселя с бидистиллированной водой и последующего определения аминокислот по методу хроматографии на бумаге. При этом были обнаружены только следы двух неидентифицированных аминокислот в нижней части восходящей хроматограммы.

По расчетным данным объем биомассы микроорганизмов, содержащихся над зоной извержений вулкана в 1 м³ воздуха, равняется $2,033 \times 10^{-3}$ мм³. Объем воздуха в зоне основного пеплопада был близок к 552×10^9 м³. Объем микроорганизмов в этом количестве воздуха

составил около 1 323 000 мм³. При дальнейшем расчете количества органических соединений, содержащихся в сухой микробной массе, на основании этих данных было установлено, что общий вес белков или углерода микробного происхождения в пепле не превышает 10 кг (табл. 10). В то же время, как показывает расчет, базирующийся на результатах аналитического определения аминокислот в ювенильном пепле вулкана Тятя (не говоря о других углеродистых соединениях в пепле, количество которых превышает эту цифру), общее количество аминокислот, извергнутых этим вулканом в 1973 г., составляет от 8 до 40 т., т.е. величину, несравнимо большую. Это косвенно свидетельствует об абиогенном образовании аминокислот и о наличии иного, не микробного источника вулканического углеродистого вещества.

Обращаясь к возможности загрязнения пепла почвенными органическими веществами, следует отметить, что материал, заполнивший кратер и жерло вулкана Тятя, был выброшен в начальный период извержения и отложен большими массами вблизи кратера. В процессе извержения эти выбросы были погребены под слоем свежих, ювенильных пеплов, т.е. почти изолированы. Присутствие аминокислот в пепле также нельзя объяснить захватом органических веществ из почвенного слоя, прилегающего к зоне взрыва. В случае такого захвата в пепле оказались бы живые или мертвые клетки или остатки организмов, которые были бы обнаружены при микробиологическом анализе, в особенности при люминесцентной микроскопии.

Рассмотрим также возможность загрязнения продуктов вулканических извержений органическим веществом космического происхождения, которое выпадает на поверхность земли в виде метеоритов, космической пыли, молекул и атомов (космогенные изотопы). Исследования, проведенные главным образом учеными Ленинградского физико-технического института АН СССР, показали, что количество космических пылинок на поверхности Земли весьма незначительно: в среднем одна микрочастица на 10 км³. Эти данные хорошо согласуются с наблюдениями яркости зодиакального свечения [76, с. 3]. Ежедневный прирост массы Земли за счет метеоритов Е.Л. Кринов оценивает в 10–20 т [36]. Такую же цифру приводит Б.А. Воронцов-Вельяминов [10]. Общая масса космического вещества, постоянно присутствующего в земной атмосфере, оценивается в 1–2 млн. т [39]. Если даже принять, что на всю поверхность Земли ($5,1 \times 10^8$ км²) выпадает 1 млн. т (10^{12} г) космического вещества в год, как считает Э.В. Соболевич [76 с. 115], то и тогда на 1 км² приходится всего 200 г/год. Органическое вещество при этом составляет значительно меньшую величину. Вполне очевидно, что это космическое углеродсодержащее вещество не может представлять собой сколько-нибудь значительную часть органической массы пеплов. Захват пеплом из атмосферы каких-либо органических соединений, и тем более в значительных количествах, почти исключается, так как вулканические пеплы — неполноценные сорбенты. Как показали исследования, их сорбционная способность ничтожна (по воде и бензолу 0,006–0,008 см²/г), удельная поверхность также невелика. Адсорбироваться на пепле будут, по-видимому, только частицы, образующиеся в результате реакций на его поверхности, служащей катализатором, и то, вероятно, не полностью.

В случае углеводов и других соединений, найденных в бомбах вулканов Тятя и Толбачик, указанные возможные источники контаминации не рассматриваются, так как углеродистое вещество обнаружено в закрытых порах вулканических бомб и связь его с вулканическими процессами несомненна.

Т а б л и ц а 10
**Объем и вес микроорганизмов
и микробных органических компонентов
в зоне основного пеплопада (552 км³) вулкана Тятя [79]**

Наименование	Показатель
Объем микробов	132 298 мм ³
Сырой вес микробов (уд. вес 1,06)	140,24 г
Сухой вес микробов (15% от сырого веса)	21,04 г
Сухой вес микробов за период извержения вулкана (360 ч)	7,57 кг
Вес микробного углерода (50% от сухого веса микробов)	3,79 кг
Вес микробных белков (80% от сухого веса микробов)	6,06 кг

Т а б л и ц а 11
**Результаты свинцово-изотопного изучения
базальтов вулкана Толбачик [2]**

Номер образца	Изотопный состав свинца		
	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
<i>Магнезиальные базальты Северного прорыва</i>			
Т-46	18,37	15,57	38,14
ТБ-11-7	18,24	15,54	38,01
Т-20-08	18,06	15,49	37,85
ТБ-7-7	18,03	15,45	37,75
<i>Субщелочные базальты Южного прорыва</i>			
ГФ-654	18,33	15,52	38,05
ТЛ-02-03	18,19	15,48	37,87
ТЛ-30-01	18,10	15,45	37,74
ТЛ-10-08	18,20	15,45	37,82

П р и м е ч а н и е. Измеренный изотопный состав свинца приведен к стандарту NBS 981: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 16,937; ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 1,093; ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb = 2,168.

В качестве одного из вариантов контаминации биогенным веществом можно предположить, что органическое вещество попадает в магму (а, следовательно, потом в пепел и бомбы) из осадочной толщи, прорезанной вулканическими каналами. Однако при этом следует учитывать, что магма поднимается по каналам питающей системы при избыточном давлении и поэтому при прорыве осадочной толщи почти не может происходить захвата вещества осадочной толщи. Это подтверждается, в частности, исследованием изотопов свинца в базальтах Северного и Южного прорывов Толбачинского извержения 1975–1976 гг. В табл. 11 приведены данные по соотношению изотопов свинца в продуктах Толбачинского извержения. В своих исследованиях Е.В. Бибикова, Т.И. Кириозова и В.А. Макаров приходят к выводу, что "базальты Большого трещинного Толбачинского извержения являются производными верхней мантии. Ощутимой контаминации расплава осадками или породами гранито-гнейсового основания при формировании данных базальтов не происходило" [2, с. 83].

Аналогичные выводы о чисто мантийном происхождении Толбачинских базальтов сделаны и Е.И. Донцовой (Геохим. АН СССР), проводившей определение изотопного состава кислорода в продуктах извержения вулкана

на Толбачик. Найденный ею кислородно-изотопный показатель δ относительно международного стандарта — кислорода средней воды океана — находится в основном в пределах от +5 до +5,5 [43, с. 151]. Помимо изотопного состава об отсутствии в вулканических продуктах органического вещества осадочной толщи свидетельствует и структура вулканогенных парафиновых углеводородов.

МОДЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Абиогенным синтезом органических соединений в лабораторных масштабах занимались многие ученые с целью выяснить возможность образования предбиологических соединений в условиях, имитирующих состояние примитивной Земли, и изучить образующиеся в этих опытах соединения. Данные по составу абиогенно-синтезированных углеродсодержащих соединений и сведения об их аналогах в древнейших отложениях должны были замкнуть эволюционную цепочку от абиотических соединений до начальных живых фаз. Особое внимание в этих опытах уделялось образованию таких биомономеров, как аминокислоты и пуриновые и пиримидиновые основания, являющиеся составными частями белков и нуклеиновых кислот.

Классической в этой области считаются работы С. Миллера [97, 98], который впервые осуществил синтез аминокислот с помощью электрических разрядов в смеси метана, аммиака, водорода и паров воды. Им были получены и выделены α -аминокислоты — глицин, аланин, аспарагиновая кислота, входящие в состав природных белков, а также аминокислоты, не встречающиеся в составе белков — β -аланин и α -аминомасляная кислота. В зоне электрического разряда были также обнаружены цианистоводородная кислота, муравьиный альдегид и продукты их взаимодействия аминокислот и оксинитрилы.

К. Харада и С. Фокс [92] впервые в модельных опытах применили высокие температуры 900–1100°C, используя в качестве катализатора, наряду с кварцевым песком, окисью алюминия и силикагелем, вулканическую лаву. Исходная смесь в этих опытах состояла из метана, аммиака, водорода и паров воды. После гидролиза продуктов реакции они получили 12 обычных для белков α -аминокислот: аспарагиновую кислоту, глутаминовую кислоту, глицин, валин, аланин, лейцин, изолейцин, серин, треонин, пролин, тирозин и фенилаланин. Эти же 12 аминокислот были обнаружены и в исследованном нами пепле вулкана Тятя.

На основании литературных данных можно сделать вывод, что в результате небиологического синтеза после гидролиза получают почти все аминокислоты, входящие в состав белков, а также небелковых аминокислот. Оказалось, что в реакционной водной среде всегда преобладают две простейшие α -аминокислоты — глицин и аланин. Преобладание этих двух аминокислот имеет место и в вулканогенном веществе.

Интересно упомянуть о следующем опыте. С. Фокс и Т.В. Вахнельд нагревали смесь 18 аминокислот при температуре 190°C на куске лавы в течение 6 ч. При этом был получен полимер — "протеиноид", сходный по ряду признаков (внутримолекулярная упорядоченность, энзиматическая активность) с белком [85, с. 163].

Из компонентов нуклеиновых кислот при облучении электронным пучком смеси газов — метана, аммиака, паров воды, моделирующих доактуалистическую атмосферу Земли, С. Понамперума [101] получил аденин. Другие пиримидиновые или пуриновые основания в этих условиях обнаружены не были. Среди пиримидинов аденин занимает преиму-

щественное положение во всех биологических системах, что хорошо объясняется теорией резонанса. Как указывалось, в вулканогенном органическом веществе был идентифицирован аналог (или производное) урацила, который мог образоваться в результате термической деградации аденина. Известны также другие эксперименты, где в условиях, моделирующих до известной степени примитивную атмосферу, были синтезированы урацил, изопреноиды, порфирины и другие предбиологические соединения. Порфирин, например, был получен А.В. Умрихиной [82] в модельном опыте при электрических разрядах в смеси метана, аммиака и паров воды.

Во многих модельных опытах наряду со свободными соединениями в больших количествах образуются полимеры или другие системы (с неустановленным характером связей), образующие при гидролизе мономеры, химически несвязанные соединения. Это, в первую очередь, относится к аминокислотам, причем не только полученным в лабораторных опытах, но и найденным в таких неземных объектах, как лунные породы и метеориты. В вулканогенном органическом веществе наблюдается аналогичная картина — аминокислоты, аминокислоты и азотсодержащие соединения в основном присутствуют в связанной форме и только относительно небольшая часть указанных соединений находится в свободной форме. Такое положение можно объяснить частичным гидролизом соответствующей связанной формы в пеплово-газовом вулканическом облаке, где имеются все условия для кислотного гидролиза горячим кислым водяным паром.

За последние годы в Советском Союзе был осуществлен ряд опытов в режимах, которые в значительной степени имитировали вулканическую деятельность. В Институте космических исследований АН СССР Л.М. Мухин с соавторами [53] поставил эксперимент в условиях, моделирующих подводные вулканические извержения¹: кварцевый реактор с катализатором — вулканической лавой; исходная смесь — метан, окись углерода, аммиак, пары воды; температура — до 1200°С, время контакта — 1 с. Среди легких продуктов этого высокотемпературного синтеза с помощью системы: газожидкостной хроматограф масс-спектрометр, обнаружены следующие соединения (в вес.%): метан, ацетилен, этилен 87,27; амины (диметиламин, этиламин) 2,0; пропилен 1,0; циклопропен 0,5; метилацетилен 6,2; бутadiен (или бутин) 0,5; винилацетилен 0,03; бензол 2,5; 1-цианбутен-2 или тример цианистого водорода. Среди более тяжелых продуктов были найдены: толуол, инден, нафталин, монометилнафталин, дифенил, нафтилацетилен и (или) аценафтилен, антрацен, фенантрен и (или) дифенилацетилен, алкан и алкен > C₁₀. Ими же в опыте с давлением

¹ Уместно привести мнение геолога-нефтяника М.К. Калинко о возможном образовании углеродсодержащих соединений при подводных вулканических извержениях: "Изучение пород, образовавшихся при подводных вулканических извержениях, показывает, что в них нет и следов углеводородов, не говоря уже о явных нефтегазопоявлениях. Так, не обнаружено никаких битумов и углеводородов в тщательно исследованных образцах базальтов, поднятых из скважины, бурившейся по проекту "Мохо". Также не обнаружено никаких нефтегазопоявлений в спилитах, образующихся при подводных излияниях, в скважинах на атолле Бикини, Гавайских и других островах, где под коралловыми постройками вскрыты мощные толщи магматических образований [34]. Нет, например, никаких углеводородов, даже метана в современном нефелиновом базальте, излившемся при подводном извержении вулкана. Нет никаких признаков нефти и газа в кайнозойских океанических базальтах также, как и в щелочных базальтах, залегающих в Антарктиде [69]. Перечисление подобных случаев можно было бы продолжить, но и из приведенного выше описания следует, что первая закономерность, которая должна была бы наблюдаться в случае генетической связи углеводородов с магмой, в действительности не имеет места" [25, с. 280].

Таблица 12
Соединения, полученные
в модельном эксперименте [3]

Соединение	Относительное количество*	Соединение	Относительное количество*
	Температура синтеза 1080° С		Температура синтеза 1130° С
Ацетилен	2,6	Бензол	1,0
Этилен	$5,0 \cdot 10^{-1}$	Толуол	$6,1 \cdot 10^{-2}$
Пропен	$2,0 \cdot 10^{-1}$	Стирол	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Пропин	$6,0 \cdot 10^{-1}$	Фенилацетилен	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Ацетальдегид	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Изомер индена	Сл.
Винилацетилен + бутадиен	$2,0 \cdot 10^{-1}$	Иден	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Диацетилен	$2,5 \cdot 10^{-2}$	Метилинден	Сл.
Диметилацетилен	$5,4 \cdot 10^{-3}$	Нафталин	$2,4 \cdot 10^{-1}$
Уксусная кислота	Сл.	2-метилнафталин	$8,2 \cdot 10^{-3}$
Циклопентадиен	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1-метилнафталин	$6,2 \cdot 10^{-3}$
Пентадиены	$7,9 \cdot 10^{-3}$	Дифенил	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Пентадиины	$3,1 \cdot 10^{-3}$	Нафталиацетилен + + аценафтен	$7,0 \cdot 10^{-2}$
Бензол	1,0	Флуорен	$4,5 \cdot 10^{-3}$
		Антрацен + фенантрен	$4,4 \cdot 10^{-2}$
		4-метилфенантрен	$3,2 \cdot 10^{-3}$
		2-метилфенантрен	$4,8 \cdot 10^{-2}$
		Флуорантен	$2,1 \cdot 10^{-2}$
		4,5-бензаценафтен	$6,2 \cdot 10^{-2}$
		Пирен	$5,9 \cdot 10^{-2}$

* Выход указан относительно бензола.

100 атм. (в условиях, в остальном идентичных с описанным выше опытом) были идентифицированы следующие соединения: формальдегид, ацетальдегид, небелковая аминокислота (или амин), глицин, β -аланин, алифатический амин, бензойная кислота (в виде *n*-бутилового эфира), низшие альдегиды, α -аланин, серин (следы), глутаминовая кислота (после гидролиза). Всего в течение опыта образуется 10^{-4} г/л аминокислот. Авторы делают следующий вывод: "Полученные результаты демонстрируют образование в процессах, моделирующих вулканическую деятельность, широкого спектра органических соединений, большую часть которых составляют реакционноспособные непредельные и ароматические углеводороды" [53, с. 227].

В.Б. Бондарев и Н.В. Поршнева [3] провели эксперимент по абиогенному синтезу несодержащих азот органических соединений, также в условиях, моделирующих вулканическую деятельность. В этом эксперименте смесь метана и паров воды, в соотношении 5:1, пропусклась над катализатором при температуре 1080–1200° С и давлении 2,5 атм. Катализатором служила смесь базальта из лавового потока вулкана Алаид и кварцевого песка. Время контакта составило 3 с. При помощи газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии идентифицировано более 30 компонентов (табл. 12), а также найдены соединения состава выше C_{16} и конденсирующиеся на выходе смолистые вещества. Авторы приходят к вы-

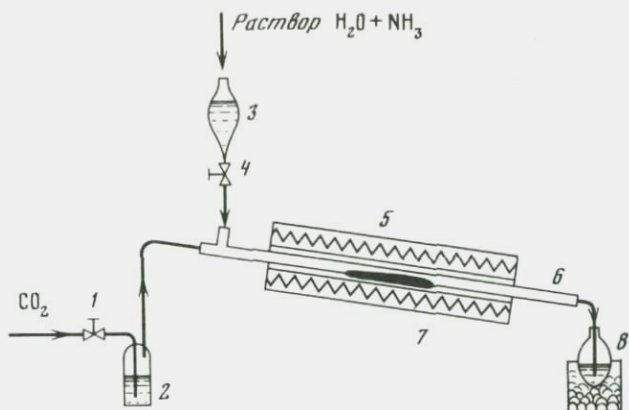


Рис. 36. Схема установки для абиогенного синтеза в условиях, приближенных к вулканическому процессу

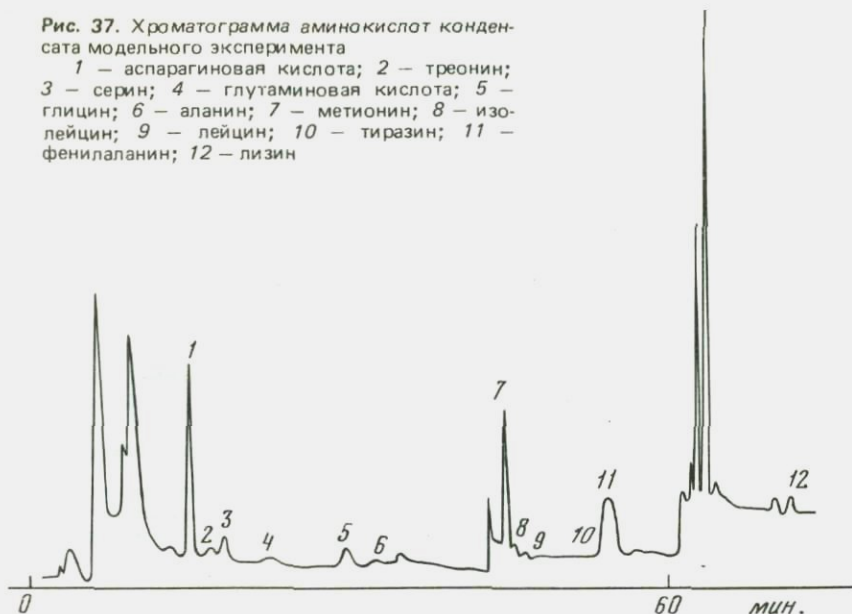
1 — регулятор подачи CO_2 ; 2 — счетчик расхода CO_2 ; 3 — емкость для водно-аммиачного раствора; 4 — регулятор подачи водно-аммиачного раствора; 5 — электрическая нагревательная печь; 6 — кварцевый трубчатый реактор; 7 — катализатор — вулканический пепел; 8 — приемник конденсата

воду, что результаты опыта являются косвенным подтверждением эндогенной природы органического вещества в природных вулканических продуктах.

В 1981 г. в Институте вулканологии ДВНЦ АН СССР автор провел эксперимент с целью подтвердить образование органических соединений, в основном аминокислот (рис. 36), в условиях, приближенных к каталитическому процессу в вулканических пеплово-газовых столбах. Опыт проводился в кварцевом трубчатом реакторе (длиной 165 см, диаметром — 20 мм), в котором катализатором служил пепел вулкана Тятя (пепел был предварительно освобожден от органических соединений экстракцией органическими растворителями и водой). Схема установки изображена на рис. 36. Газовая смесь, пропускавшаяся над катализатором, состояла из углекислого газа, аммиака и паров воды, в соотношениях (в об.%) 9:1:90. Температура опыта — 1000°C , время контакта — 1 с. Контрольный опыт производился с тем же катализатором при температуре несколько выше 100°C (подогрев использовался для предотвращения конденсации водяных паров). Продукты реакции анализировались на аминокислоты и ароматические углеводороды. Аминокислоты определялись в конденсате, собранном во время опыта в количестве 300 мл. Для анализа упарили 20 мл этого конденсата, остаток растворили в 200 мкл. 20 мкл этого раствора ввели в аминокислотный анализатор Дюрум (США). Полученные результаты можно видеть в табл. 13. В конденсате модельного эксперимента найдено 12 аминокислот, в том числе 5 аминокислот (аспарагиновая кислота, метионин, лейцин, тирамин, фенилаланин), несомненно образовавшихся в результате модельного синтеза — они отсутствовали в конденсате контрольного опыта. Как видно из хроматограммы (рис. 37), помимо пиков, соответствующих аминокислотам, имеется ряд нерасшифрованных пиков. Это дает основание предположить, что анализируемый раствор содержит какие-то другие нингидрин-положительные соединения, вероятно амины жирного ряда (возможно идентичные аминокислотам, найденным в вулканическом пепле).

Рис. 37. Хроматограмма аминокислот конденсата модельного эксперимента

1 — аспарагиновая кислота; 2 — треонин; 3 — серин; 4 — глутаминовая кислота; 5 — глицин; 6 — аланин; 7 — метионин; 8 — изолейцин; 9 — лейцин; 10 — тиразин; 11 — фенилаланин; 12 — лизин



Полициклические ароматические углеводороды определялись в катализаторе (пепле) Т.А. Теплицкой в лаб. проф. В.Н. Флоровской (МГУ) с помощью метода люминесцентной спектроскопии при низких температурах [80, 1]. Обнаружены следующие углеводороды (количество в 10^{-9} г/г): пирен 2; 3-метил-пирен 2; 3-этил-пирен 1,2; диалкил-пирен 1,2 (всего пиреновых структур $6,4 \times 10^{-9}$ г/г); нафталины 4,0; фенантрены 2,0; 1,12-бензперилен 0,118; 3,4-бензпирен 0,066. По отношению

Таблица 13
Аминокислоты в конденсатах модельного опыта
Института вулканологии*

Контрольный опыт	Концентрация, моль/л $\cdot 10^{-7}$	Эксперимент	Концентрация, моль/л 10^{-7}
Пролин	1,3	Аспарагиновая кислота	3,9
Глицин	1,0	Треонин	0,5
Аланин	0,4	Серин	1,0
Лизин	1,1	Глутаминовая кислота	0,5
Серин	Содержание каждого компонента ниже 1	Глицин	0,8
Треонин		Аланин	0,5
Глутаминовая кислота		Метионин	1,0
Изолейцин		Изолейцин	0,8
Гистидин		Лейцин	1,8
		Тиразин	1,2
		Фенилаланин	5,0
		Лизин	0,8

* Анализ проведен в лаборатории проф. Ю.В. Митина в Институте белка АН СССР.

к 3,4-бензпирену, который найден в количестве, соответствующем примерно природному (почвенному) фону, указанные ароматические углеводороды распределяются в следующем порядке: пирены (~ в 100 раз больше) > нафталины (~ в 60 раз больше) > фенантрены (~ в 30 раз больше) > 1,12 – бензперилен (в 1,8 раз больше). В продуктах вулканических извержений были также найдены пирен, 1,12-бензперилен и 2,4-бензпирен (табл. 6).

В многочисленных лабораторных экспериментах, моделирующих атмосферу примитивной Земли и условия вулканического процесса, образование таких соединений, как углеводороды, аминокислоты, азотсодержащие компоненты нуклеиновых кислот, порфирины и некоторые полимеры, является веским аргументом абиогенного происхождения органических соединений, найденных в вулканических продуктах. Отдельные факторы, свидетельствующие о возможной абиогенности некоторых групп соединений (аминокислот, порфиринов, углеводородов), рассмотрены в соответствующих местах текста.

Значительный интерес представляет собой вопрос об источнике вулканических углеродсодержащих соединений. Ниже рассматриваются два таких возможных источника – вулканический процесс и протопланетное облако. Не исключено, что оба эти источника участвуют в формировании указанных соединений.

ВУЛКАНИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС – ГЕНЕРАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Вулканический процесс охватывает широкий регион вулканической деятельности, включающей собственно вулканическую систему, прилегающую к нему территорию и акваторию.

Рассматривая собственно вулканическую систему, можно предположить следующие пути образования органического вещества.

1. Пеплово-газовый столб, образующийся при извержении, и жерло вулкана. Жерла являются природными аналогами контактных аппаратов, применяемых в химической промышленности для проведения синтетических каталитических процессов. Диаметр вулканических жерл составляет десятки метров, а длина – сотни метров.

2. Пóры вулканических бомб, представляющие собой своеобразные каталитические камеры. Эти герметически изолированные пустоты, наполненные магматическим газом, медленно остывают (после извержения) от температур порядка 1000°С до температуры окружающей атмосферы. Катализатором процесса могут служить стенки такой камеры. Аргумент, подтверждающий возможность синтеза в указанных условиях, это тяжелые углеводороды – алканы и арены, и относительно высокомолекулярные гетероатомные системы, обнаруженные в вулканических бомбах. Содержание этих соединений в бомбах примерно соответствует содержанию их в пепле, образующемся при разрыве магмы растворенными в ней газами. В порах бомб, как уже указывалось найдены также порфирины абиогенной природы и три аминокислоты.

3. Пузырьки магматического газа, образующиеся в магматическом расплаве питающей системы вулкана. Эти пузырьки тоже можно рассматривать как микрореакционные камеры.

4. Магматический очаг. В соответствии с представлениями различных ученых в магматическом очаге должны существовать все условия для

синтеза углеводов и гетероатомных соединений. Вероятной схемой их образования представляется известная схема синтеза по Фишеру-Тропшу. Высокое давление на глубине препятствует пиролитическому разложению в результате действия высоких очаговых температур. Э.Б. Чекалюк в монографии "Нефть верхней мантии Земли" [86], приводит термодинамические расчеты, обосновывающие его точку зрения. Он считает, что недра Земли — это грандиозная химическая лаборатория, снабжающая земную кору различными минералами высокотемпературного синтеза. Рассчитанный им групповой состав органического вещества, синтезируемого, по его мнению, на глубинах магматических очагов (50–200 км), в большой степени соответствует обнаруженному нами вулканогенному органическому веществу. Э.Б. Чекалюк характеризует глубинное вещество ("нефть") как систему соединений углерода, водорода, кислорода, серы, азота, вещественный состав которой отвечает требованиям термодинамического равновесия в контакте с природной средой в глубинных условиях.

Не ограничиваясь только собственно вулканической системой, следует сказать, что весь район, прилегающий к действующему вулкану, включая лавовые, шлаковые и фумарольные поля, а также акватории, может рассматриваться как арена активных химических процессов.¹ Даже на остывающих или уже остывших вулканических шлаковых или лавовых полях, в кусках пористого шлака или лавы можно предполагать синтез химических соединений или усложнение (или изменение) первоначально образовавшихся в эруптивном столбе соединений. В качестве примера можно указать на окислительные процессы экзотермического характера, возникающие в результате взаимодействия паровоздушной смеси с базальтом, которые могут служить, вероятно, одной из причин вторичного разогрева шлаковых конусов [59]. Шлаковые или лавовые поля достигают площади в несколько десятков квадратных километров. Примером такого химически активного вулканического поля может служить район Большого трещинного Толбачинского извержения, где несколько кратеров — несколько химических реакторов — связаны между собой в единую геохимическую систему и все вместе образуют обширную вулканически активную площадь. В марте 1976 г. она составила 50 км².

Моделью такого рода "первозданных" районов может служить, в частности, Долина Гейзеров на Камчатке. Известны также такие регионы и в Новой Зеландии и в США, в Йеллоустонском национальном парке. В гидротермальных источниках, фумаролах и других аналогичных местах присутствует исходное сырье — газы разного состава, водяные пары, катализаторы — породы, ускоряющие и направляющие химические реакции, и относительно высокие температуры.

В этом отношении интересны также кратерные озера типа кальдеры вулкана Головинна на Курильском о-ве Кунашир. В кальдере расположены два озера — Горячее и Кипящее с температурой воды 97–99°С при низких значениях pH. В источниках на одном из береговых участков оз. Кипящего на протяжении нескольких метров pH меняется от 2 до 8. Это позволяет рассматривать участок в качестве возможной модели минеральных матриц периода добиологической эволюции.

В значительной степени в описанных районах химическим взаимодействием

¹ В 1983 г. В.А. Исидоров и И.Г. Зенкевич (Институт химии ЛГУ) обнаружили в воздухе сольфатарных полей вулканов о-ва Кунашир 58 органических соединений, в том числе 39 углеводов C_3-C_{11} , 8 альдегидов и кетонов C_2-C_7 , и 2 нитрила (устное сообщение).

виям способствуют такие явления, как, например, электризация земной поверхности. При эксплозивных извержениях вулканов, в атмосфере часто наблюдаются такие электрические явления, как молнии, огни Эльма и шаровые молнии. Молнии и огни Эльма могут возникать на расстоянии до 160 км от кратера вулкана и видны на расстоянии 450 км от места извержения. Огни Эльма в виде бледно-синеватых, голубых светящихся разрядов, возникающих в случае высокого напряжения электрического поля, были замечены и около зоны пеплопада. Приведем несколько конкретных примеров. При извержении камчатского вулкана Шивелуч 12 ноября 1964 г. в пепловых тучах в районе пос. Усть-Камчатск на небольшой высоте очевидцы наблюдали большое количество горизонтальных молний длиной 8—10 м [75]. Х. Хатакеяма [93] в 1949 г. наблюдал 4-кратное увеличение атмосферно-электрического поля Земли на расстоянии в 250 км от места извержения японского вулкана Яке-яма, которое было вызвано переносом веретенообразного заряда ветром. Д.Бланшар [90] и Р. Андерсон с соавторами [89] нашли, что при контакте морской воды с расплавленной лавой происходит электризация морской воды и разделение зарядов. Это может иметь место при вхождении потоков лавы в море, например при островном извержении, когда к тому же образуется паровое наэлектризованное облако. При островном извержении вулкана Сюртсей в 1963—1964 гг. возникший электрический потенциал в 60 раз превышал его нормальное значение.

ЗРУПТИВНЫЕ СТОЛБЫ КАК ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Одним из вероятных и возможно наиболее производительных источников вулканогенных углеродсодержащих соединений из числа перечисленных выше является эруптивный столб (пеплово-газовое облако). Вулканические пеплово-газовые столбы как возможные химические реакторы впервые рассмотрены в статье Е.К. Мархинина в 1974 г. [42]. Более расширенная форма характеристики пеплово-газового вулканического столба как химического реактора приведена в книге Е.К. Мархинина "Вулканы и жизнь" [43].

Представление о том, как выглядит такой реактор в действии дает картина извержения вулкана Тятя. Извержение этого вулкана, расположенного в северной части о-ва Кунашир (Южные Курильские острова) началось 14 июля 1973 г. и продолжалось 14 дней.

В статье Е.К. Мархинина, Н.Е. Подклетнова и А.И. Збруевой [46] изложены результаты исследования продуктов извержения, а также даны некоторые количественные оценки объема и массы извергнутого материала, количества газов, совершивших работу вулканических взрывов, тепловой энергии извержения и общей кинетической энергии взрывов. К особенностям извержения относятся его чисто взрывной характер, многоочаговость, преобладание пепла среди ювенильного материала. Площадь, покрытая пеплом, составляла более 20 000 м², масс его приблизительно была равна 200 млн. т. Еще более впечатляющую картину представляло собой извержение камчатского вулкана Толбачик. Толбачинское извержение 1975—1976 гг. — крупнейшее базальтовое извержение в Курило-Камчатском вулканическом поясе за все известное нам историческое время. "Извержение вулкана Толбачик началось 6 июля 1975 г. и продолжалось почти полтора года. С июля по сентябрь 1975 г. последовательно образовалось несколько шлаковых конусов — так называемых северных конусов; были характерны сильные взрывы, сливающиеся в непрерывную продувку. Мощный пеплово-шлаково-газовый столб выбрасывал крупные бомбы

на высоту до 2–2,5 км. Изливались потоки глыбовой лавы, но пирокластика резко преобладала над лавами.

Со второй половины сентября 1975 г., после образования южного конуса, взрывная деятельность сделалась менее интенсивной, высота выбросов бомб была 400–500 м, изливались довольно жидкие лавы. Общее количество изверженного материала превысило 2 км^3 [43, с. 8].

Внешний вид реактора (система "кратер—облако"). Размеры и форма эруптивного столба в процессе извержения непрерывно меняются под влиянием таких факторов, как импульс вулканического выброса, сила ветра. Кроме того, каждое извержение имеет свои особенности. Для вулканов Курило-Камчатского региона характерен в основном пепловый тип извержения (исключением является Большое трещинное Толбачинское извержение 1975–1976 гг.). Эруптивный столб извержения вулкана Тятя на о-ве Кунашир в 1973 г., являвшегося извержением средней мощности,



Рис. 38. Схема строения пеплово-газовой тучи вулкана Тятя [19]
Объяснения в тексте

достигал в высоту 8 км и в ширину 3 км. Объем такого столба был близок к 500 км^3 . Вулканическое облако в первые недели указанного Толбачинского извержения доходило в высоту до 15 км и в ширину — до 10–20 км.

Пеплово-газовая туча, выброшенная из кратера, имеет в своей нижней части форму вертикального столба, который на высоте нескольких кило-

Таблица 14
Состав вулканических газов (об.%) [43]

Компоненты	1	2	3	4	5
CO ₂	21,4	46,2	40,9	4,6	18,2
CO	0,8	0,4	2,4	0,3	0,3
H ₂	0,9	0,016	0,8	2,8	10,4
SO ₂	11,5	7,6	4,4	4,1	21,7
S ₂	0,7	0,0	—	—	—
SO ₃	1,8	20,6	—	—	—
Cl ₂	0,1	0,0	—	—	—
F ₂	0,0	0,0	—	—	—
HCl	—	—	—	0,6	—
N ₂ + редкие	10,1	8,8	8,3	4,5	47,5
CH ₄	—	—	—	—	0,7
O ₂	—	—	—	—	—
H ₂ O	52,7	38,0	43,2	83,1	?

Примечание. 1 — Килауза, о-в Гавайи; среднее значение 10 проб газа из лавового оз. Халемаумау, взятых Джаггаром в 1917–1919 гг.; 2 — Мауна-Лоа, о-в Гавайи; среднее значение 2 проб из расплавленной лавы, взятых Шефердом в 1926 г.; 3 — Нирагонго, Африка; проба из лавового озера, взятая А. Шенью и Г. Тазиевым в 1959 г.; 4 — Суртсэй, Исландия; среднее значение 11 проб из жидкой лавы, взятых Сигвелдсоном в 1964–1967 гг.; 5 — Этна о-в Сицилия; среднее значения 2 проб из жидкой лавы, взятых А. Шенью в 1961 г.

метров приобретает горизонтальную направленность. Это подтверждается, в частности, съемкой извержения вулкана Толбачик в инфракрасной области спектра со спутника НОАА-4 (США), произведенной 18 июля 1975 г. Было установлено, что вначале эруптивный столб поднялся почти вертикально до высоты 6500 м а затем стал сдвигаться ветром в виде плоского шлейфа на расстояние до 900 км (устное сообщение Н.А. Гусева, сотр. группы авиационно-космических методов Института вулканологии).

На рис. 38 изображена схема строения пеплово-газового облака вулкана Тятя извержения 1973 г., характерная также и для эруптивных стол-

Т а б л и ц а 15
Состав газа вулкана Тятя [43]

№ проб	Содержание, об.%							
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
8	1,42	2,58	18,00	0,06	77,29	0,57	0,02	0,06
9	0,01	6,00	75,80	0,07	18,00	0,13	He обн.	He обн.

П р и м е ч а н и е. Проба 8 маар Радкевич, T-99,5°С, соотношение газ — конденсат: 1 л газа — 10 мл конденсата; проба 9 — фумарольное поле на верхнем гребне кратера Пограничник, T = 400°С, соотношение газ—конденсат: 1 л газа — 0,6 мл конденсата; пробы 8 и 9 отобраны Р.А. Шуваловым соответственно 26 и 28 июня 1973 г., анализы газов выполнены Р.В. Гусевой.

Т а б л и ц а 16
Состав магматического газа вулкана Толбачик [33]

Температура газа, °С	Содержание, об.%							Всего
	H ₂	O ₂	N ₂ + Ar	CO	CO ₂	He + Ne	углеводороды	
1040	8,50	9,60	74,40	He обн.	7,49	Сл.	0,7 · 10 ⁻³	99,99
950	0,30	9,66	82,20	0,26	7,40	0,17	0,11 · 10 ⁻¹	100,00
1065	34,60	1,50	39,28	He обн.	24,40	0,22	0,70 · 10 ⁻²	100,00
1035	25,90	2,40	55,59	0,20	16,30	Сл.	0,50 · 10 ⁻³	99,99

Т а б л и ц а 17
Исходные компоненты для органического синтеза в системе химических реакторов

Компоненты	Содержание в магматическом газе		Общее количество, т
	об.%	вес.%	
H ₂	34,03	2,88	17,28 × 10 ⁴
CH ₄ и др.	4,20	7,83	46,98 × 10 ⁴
CO	1,90	2,25	13,50 × 10 ⁴
CO ₂	23,99	44,70	267,60 × 10 ⁴
N ₂	35,64	42,26	254,16 × 10 ⁴
He + Ne	0,22	0,04	0,24 × 10 ⁴
SO ₂	0,01	0,03	0,18 × 10 ⁴

Таблица 18

Углеводородный состав магматического газа вулкана Толбачик (об. %)

Проба	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	изо-C ₄ H ₁₀
Магматический газ из жидких лав	66,17	2,56	4,06	2,10	6,39	1,28
То же	41,33	8,98	21,56	4,49	10,78	0,52
"	29,52	4,49	15,30	28,85	4,77	0,86
"	10,38	Сл.	1,61	3,80	6,43	6,73
"	22,35	1,62	2,12	2,93	5,86	4,15
Остывшая лава из жидкого потока	71,93	12,42	9,34	2,74	2,30	0,04
То же	61,29	12,88	15,07	3,27	2,62	0,20
"	69,40	6,94	14,90	2,25	2,04	0,12
Шлаковая бомба	55,37	5,70	25,00	3,50	3,80	0,24

бов других извержений [19]. Как видно на фотографии, в этом облаке можно условно выделить 3 части:

1) область истечения из жерла газово-пепловых струй и быстрого движения клубов пепла, размером 50–100 м (центральная зона), 2) область образования облачной структуры больших размеров, 3) область разрушения облачной структуры ветрами и образование газово-пеплового шлейфа. Таким образом, эруптивный столб представляет собой как бы "мягкий" химический реактор, не имеющий жестких стенок, ограничивающих его размеры.

Исходное сырье. Основные исходные реагенты для химических взаимодействий, проходящих в пеплово-газовом облаке, составляет магматический газ. Он преобладает по объему в таком облаке, хотя по весу составляет только первые проценты (основная весовая составляющая его — это пепел). Магматический газ (фактически паро-газовая смесь) состоит в основном (до ~90%) из паров воды [43] с примесью других компонентов. Он содержит такие "биоэлементы", как водород, углерод, азот, кислород, серу. В табл. 14 показан химический состав газа некоторых вулканов мира, в табл. 15 приведены данные по составу газов вулкана Тятя (1973 г.)

С большой полнотой охарактеризован состав магматического газа Толбачинского извержения 1975–1976 гг. В табл. 16 приведены результаты общего анализа четырех проб магматического газа этого извержения. Всего было отобрано 36 таких проб. Следует упомянуть, что отбор проб собственно магматических газов связан с исключительными трудностями и поэтому до сих пор известны лишь единичные случаи получения таких проб. 36 проб, упомянутых выше, были получены Е.К. Мархининым и В.А. Ураковым путем погружения отборной трубки в жидкую лаву Новых Толбачинских вулканов на глубину 20–25 см.

Анализы этих уникальных проб дали следующие результаты. Содержание воды в магматическом газе сильно колеблется и зависит от вязкости лавы. Наиболее богата водой самая жидкая лава, не успевшая дегазировать. Содержание в магматическом газе водорода, углекислого газа, метана и других углеводородов коррелируется с содержанием в нем воды. Соотношение азота, кислорода и благородных газов отлично от воздушного. В составе газов определены значительные количества сернистого ангидрида.

На основании данных о химическом составе 36 проб магматического газа Новых Толбачинских вулканов составлена табл. 17, которая дает пред-

	н-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	изо-C ₅ H ₁₂	н-C ₅ H ₁₂	изо-C ₆ H ₁₄	н-C ₆ H ₁₄	УВ с n > 6	Σ
	3,01	3,16	Сл.	Сл.	—	Σ 11,28	—	100,01
	2,25	1,17	5,75	1,08	—	Σ 2,08	—	99,98
	2,06	6,68	0,81	3,81	—	Σ 2,86	—	100,01
	4,24	8,33	5,70	4,53	—	Σ 48,25	—	100,00
	2,12	7,99	2,22	3,13	—	Σ 45,50	—	99,99
	0,23	0,25	0,09	0,09	0,15	0,34	0,08	100,00
	1,28	2,18	0,15	0,22	0,50	0,28	0,06	100,00
	0,66	1,40	0,16	0,20	1,26	0,36	0,37	100,06
	1,90	3,30	0,44	0,53	0,12	—	—	100,00

ставление о тех исходных компонентах (не считая воды), из которых в эруптивном столбе могут синтезироваться более сложные органические соединения. В последней графе таблицы указано количество (в т) каждого из компонентов, рассчитанное за весь период извержения. Углеводородный состав Толбачинского магматического газа помещен в табл. 18. Об углеводородных компонентах магматического газа дает представление также анализ магматического газа, адсорбированного лавой. Такой анализ лавы, отобранной при Толбачинском извержении 1975–1976 гг., был проведен по методике С.П. Левшуновой (ВНИГНИ). Были обнаружены следующие углеводороды (об. %): CH₄ — 71,43; C₂H₆ — 12,42; C₂H₄ — 9,44; C₃H₈ — 2,74; C₃H₆ — 2,30; изо-C₄H₁₀ — 0,04; н-C₄H₁₀ — 0,23; C₄H₈ — 0,25; изо-C₅H₁₂ — 0,09; н-C₅H₁₂ — 0,09; изо-C₆H₁₄ — 0,15; н-C₆H₁₄ — 0,34 и более тяжелых углеводородов — 0,08¹.

Как показывает изучение некоторых физико-химических условий, возникающих в вулканических столбах извержений, основной реакционной зоной является определенная часть столба, примыкающая к кратеру вулкана, в которой находится магматический газ, не смешанный с воздухом. В этой реакционной зоне парогазовая среда имеет восстановительный характер, что подтверждается составом магматического газа, содержащего свободный водород и углеводороды (см. также стр. 11).

Катализатор. Твердые пепловые частицы, наполняющие эруптивное облако, фактически выполняют роль катализатора в этом своеобразном химическом реакторе. Частицы пепла образуются в результате разрыва расплавленной магмы (вследствие расширения пузырьков газа, содержащихся в магме) при взрывном перепаде давления во время выброса магмы из кратера. По внешнему виду пепел представляет собой темно-серый (значительно реже светлый) тонкий порошок. Гранулометрический состав пепла зависит от многих факторов, связанных с его образованием (мощность взрыва, вязкость магмы и т.д.). Кроме того, при извержении происходит сильное рассеяние пепла, поэтому состав отдельных анализируемых проб в зна-

¹ Эти количественные оценки занижены, так как методика, которая применялась для анализа, предназначена для определения газов, адсорбированных породами с определенной, иногда значительной адсорбционной способностью. Естественно, что в случае вулканического пепла, обладающего ничтожной сорбцией и не являющегося практически сорбентом, количество определяемых газов будет значительно ниже действительного. Однако с качественной стороны, как показывает сравнение с данным табл. 18, оценка получается достаточно полная.

чительной степени зависит от того расстояния, которое пролетели частицы пепла от кратера. Наиболее крупные частицы оседают вблизи кратера. Составить точную картину гранулометрического состава пепла практически нельзя. Проанализированный нами ювенильный пепел состоял в основном из мелких частиц, размеры которых не превышали в среднем 0,1 мм. По данным П.С. Долгановой и Г.С. Шутовой [48], фракционный состав пепла вулкана Тятя, собранного во время извержения в 1973 г., составил (вес.%): >1 мм — 0,58; 1—0,5 мм — 0,71; 0,5—0,25 мм — 10,08; >0,25 мм — 88,63, всего 100 (среднее из 4 проб, отобранных на расстоянии 12—16 км от кратера).

Состав неорганической части вулканических пеплов, бомб и шлаков

В этом разделе представлены данные о составе неорганической части тех проб продуктов вулканических извержений, в которых впоследствии изучалось органическое вещество (см. табл. 7). Неорганическая часть этих образцов анализировалась в СахКНИИ и Институте вулканологии ДВНЦ АН СССР. Полученные результаты оформлены в виде таблиц. Сведения о химическом составе по данным силикатного анализа помещены в табл. 19. Формы железа и серы в пепле вулканов Тятя и Алаид можно видеть в табл. 20. Состав микроэлементов показан в табл. 21. Он опреде-

Таблица 19
Химический состав пеплов

№ пробы	Наименование вулканов	Содержание, в вес. %					
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO
29 803	Вулкан Тятя (средняя проба)	53,75	1,07	16,81	4,24	6,84	0,21
327	Вулкан Тятя	53,84	0,61	17,75	4,83	5,54	0,17
203	Вулкан Толбачик (I конус)	49,54	1,02	13,22	3,71	6,09	0,16
1 010	Вулкан Толбачик (II конус)	49,94	0,96	12,99	2,93	6,84	0,16
29 804	Вулкан Алаид (средняя проба)	49,89	1,11	17,75	4,83	5,54	0,17

Таблица 20
Формы железа и серы в вулканических пеплах

Наименование образца	Fe _{вал}	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Fe _{пиритное}
Пепел вулкана Тятя (средняя проба)	8,27	5,31	2,96	—
Пепел вулкана Алаид (средняя проба)	9,25	5,62	3,63	—

лся по несколько измененному методу полуколичественного анализа М.М. Клера [29], основанного на принципе эмиссионного спектрального анализа. В изученных пеплах найдены в микроколичествах (от 2 · 10⁻⁴ до 9 · 10⁻²%) элементы: Be, Sc, Pb, Ga, V, Cu, Co, Ni, Zr, Cr, Sr, Ba, J, Jb. В ряде проб пеплов разных вулканов в СахКНИИ было проведено определение таких "биоэлементов", как углерод, азот и сера. Ниже приведены данные по содержанию азота, который определялся по методу Кьелдала. При этом были получены следующие результаты (содержание в вес.%): вулкан Безымянный (проба 651) 0,30, вулкан Агунг 0,28, вулкан Шивелуч (проба 480) 0,29, вулкан Шивелуч (проба 481) 0,39, вулкан Алаид (средняя проба) 0,18, вулкан Тятя (средняя проба) 0,26, вулкан Ключевской 0,38. Как видно из приведенных данных, содержание азота в пробах пеплов, извергнутых разными вулканами Камчатки, Курильских островов и Индонезии, отличается в незначительной степени и находится в данном случае в пределах 0,26—0,39 вес.%. В водной вытяжке из трех образцов пепла вулкана Тятя обнаружены следующие ионы: Ca⁺², Mg⁺², Na⁺, K⁺, SO₄⁻², Cl⁻, HCO₃⁻. Приведенный в этом разделе аналитический материал позволяет сделать вывод, что в состав пепла и других изученных вулканических объектов входят в основном те же элементы и химические соединения, которые определяются в обычных широко распространенных горных породах. С количественной стороны эти анализы также представляют обычную для геологического материала картину. Силикатные продукты извер-

Содержание, в вес. %

MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S _{общ}	H ₂ O	Потери при прокаливании	Сумма
3,71	8,89	2,70	0,48	0,04	0,02	0,35	0,57	99,68
3,52	9,13	3,11	0,81	0,13	0,27	0,11	0,52	100,34
10,02	12,48	2,39	1,02	0,20	He опр.	0,18	He опр.	100,03
10,70	12,35	2,28	0,93	0,21	He опр.	0,16	He опр.	100,45
3,52	9,13	3,11	0,81	0,13	0,27	0,11	0,52	100,34

Легкорастворимые		FeO	Fe ₂ O ₃	S _{вал.}	S _{сульфатн.}	S _{спиритная}
Fe ⁺³	Fe ⁺²					
0,17	0,55	6,84	4,24	0,02	0,02	—
0,30	0,78	7,24	5,20	0,03	0,03	—

Таблица 21

Содержание микроэлементов в продуктах вулканических извержений (в вес.%)

Элементы	Пробы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Be	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,0002
Sc	0,0017	0,0013	Не обн.	0,0016	0,0010	0,0016	0,0030	0,0025	0,0019
Pb	0,001	0,0015	0,001	0,0012	0,001	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,001
Ga	0,0021	0,0025	0,0019	0,0023	0,0008	0,0006	0,0006	0,0020	0,0020
V	0,018	0,024	0,030	0,033	0,04	0,03	0,025	0,020	0,03
Cu	0,0044	0,0067	0,078	0,0073	0,09	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,0082
Co	0,0010	0,0025	0,002	0,0022	Не обн.	0,0070	0,0010	0,0008	0,0016
Ni	0,0039	0,0063	0,006	0,0067	0,001	0,025	0,002	0,001	0,009
Zr	0,0078	0,0083	0,0094	0,012	0,001	Не обн.	0,002	0,0023	0,0055
Cr	0,0035	0,015	0,014	0,018	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,012
Sr	0,09	0,035	0,030	0,032	0,025	0,028	0,043	0,024	0,07
Ba	0,043	0,010	0,022	0,036	0,016	0,01	0,006	0,004	0,031
Y	0,002	0,001	0,001	0,002	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,003
Yb	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,0002

Примечание. As, Te, Sb, Au, Ta, Ti, Sn, Nb, W, Ge, Jn, Bi, Mo, Cd, Ag, Zn, Hf, La, Ce, Hg, U в пробах не обнаружены.

1 — пепел вулкана Безымянного, Камчатка проба № 651, 2 — пепел вулкана Агунг, Индонезия, о-в Бали, 3 — пепел вулкана Шивелуч, Камчатка, проба № 480; 4 — пепел вулкана Шивелуч, проба № 481; 5 — пепел вулкана Алаид, Северные Курильские острова, о-в Атласова; 6 — пепел вулкана Тятя, Южные Курильские острова, о-в Кунашир, проба отобрана при извержении 1973 г.; 7 — шлак вулкана Тятя; 8 — бомба вулкана Тятя; 9 — пепел вулкана Ключевского, Камчатка.

жения (пеплы, бомбы, шлаки) вулканов Тятя, Толбачик и Алаид представлены базальтами и андезито-базальтами, содержащими двуокись кремния в пределах 49–54 вес.%. Основные минералы базальтов — плагиоклаз, моноклинный и ромбический пироксены, оливин, магнетит, вулканическое стекло.

Удельная поверхность и сорбционная способность пеплов

Удельная поверхность пепловых частиц невелика. По результатам изучения 16 проб пепла вулкана Толбачик, проведенного в лаборатории адсорбции Московского государственного университета (устное сообщение Ю.С. Никитина), удельная поверхность этих пеплов, найденная по адсорбционно-вакуумному методу и с помощью тепловой десорбции, не превышает 0,16 м²/г; для одного образца пепла она составила всего приблизительно 0,03 м²/г (метод адсорбции криптона). Эти значения в сотни раз меньше, чем, например, данные по величине удельной поверхности таких естественных адсорбентов, как глины и диатомиты.

По ориентировочной оценке пористости, основанной на насыпном весе и смачивании водой, объем пор составляет 0,4–0,9 см³/г. Эти результаты позволяют сделать вывод, что поры пеплов очень крупные — они достигают величины в несколько микрон и даже десятков микрон. В изученных образцах почти нет пор меньше чем 0,5–1 микрон. К тому же количество пор в частицах пепла невелико. Эти данные подтверждаются и оптической микроскопией пеплов.

На рис. 39 показаны микрофотографии пепловых частиц вулкана Толбачик, собранных 26 июля 1975 г. во время извержения этого вулкана

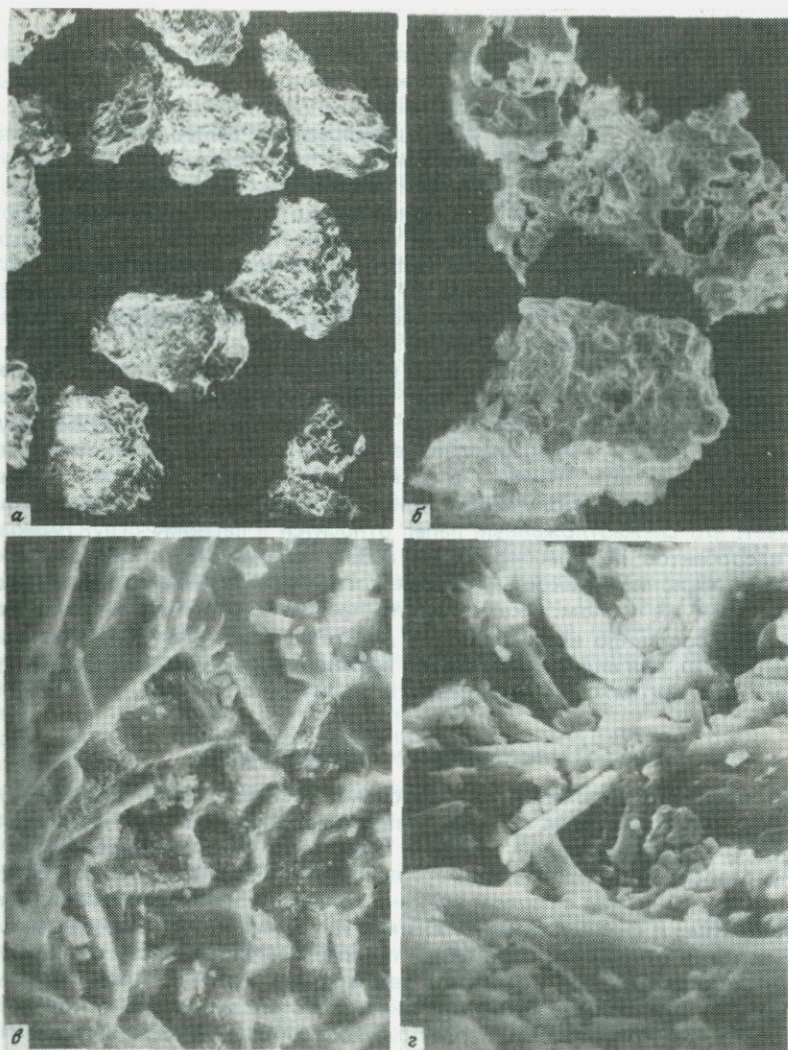


Рис. 39. Микрофотографии пепла вулкана Толбачик
Увеличение: а — X70; б — X211; в — X2110; г — X6330

(на Северном прорыве у I конуса). Микрофотографии сняты на сканирующем электронном микроскопе с различной степенью увеличения — от 70 до 6330 раз. Присутствие в частицах пепла небольшого количества пор, да еще к тому же крупного размера, находится в полном соответствии с наблюдаемой невысокой удельной поверхностью пепла и его низкой адсорбционной способностью. Кроме того, как это показано в ранних работах академика И.В. Гребенщикова [14], низкая адсорбционная способность силикатов может объясняться образованием коллоидной кремневой кислоты на их поверхности. Условия в вулканическом эруптивном столбе, в котором примерно 90% парогазовой фазы составляет горячий водяной

пар, благоприятствуют образованию такой пассивирующей пленки геля на частицах пепла, представляющих собой силикатные образования.

Вопрос о сорбционной способности ювенильных пеплов заслуживает внимания в связи с их функцией как катализаторов, а также с биохимической точки зрения, как возможной минеральной матрицы при химической (добиологической) эволюции углеродсодержащих соединений. Активная роль ювенильных пеплов как катализаторов химических реакций в эруптивном столбе в определенной степени связана с их адсорбционной способностью (во время извержения она может в некоторой степени увеличиваться, благодаря явлению электризации поверхности частичек пепла). Сорбционные свойства вулканического пепла на примере пепла вулкана Тятя, собранного при его извержении в 1973 г., изучались В.К. Гороховым [13]. Данные по составу неорганической части этого пепла приведены в таблицах 17–19, гранулометрический состав описан выше.

Исследовалась сорбция паров воды и бензола. Сорбция паров воды изучалась изопиестическим методом при температуре 25°С. Для этого фракция пепла крупностью от 0,25 мм до 0,5 мм высушивалась при 120°С до постоянного веса и выдерживалась в эксикаторе над серной кислотой при каждом заданном значении давления водяного пара до установления равновесия (20 сут). Полученная при этом адсорбционная изотерма показывает, что свежеотложенный пепел относится к первому структурному типу адсорбентов по классификации А.В. Киселева [28] и обладает ничтожной сорбционной емкостью. Кроме того, была изучена сорбция паров бензола этим же пеплом. Оказалось, что предельно сорбируемое количество бензола составило всего 0,006 см³/г. Эта величина в 5–50 раз меньше, чем, например, для андезито-базальтов Барановского древнечетвертичного вулкана, подвергшихся выветриванию в различной степени.

Каталитическая активность пеплов

При проверке каталитической способности пеплов было найдено, что в водных растворах пепел показал невысокую каталитическую активность. Однако его каталитическое действие имеет определенное своеобразие — оно направлено на реакцию полимеризации. Это подтверждается лабораторными экспериментами с пеплом вулкана Толбачик, проведенными совместно советскими и французскими учеными. Изучалась каталитическая активность пепла в отношении спонтанной полимеризации цианистого водорода в водных растворах при комнатной температуре и pH 8,7. При этом было получено на 10% больше тетрамера цианистого водорода, чем в контрольном опыте, не содержащем пепла (устное сообщение В.А. Отрощенко, Институт биохимии АН СССР). Результаты проведенного нами исследования состава вулканогенного углеродсодержащего вещества, экстрагированного с частичек пепла, также свидетельствуют о полимеризующем влиянии пепла.

Как уже упоминалось, обнаруженные в вулканических пеплах аминокислоты, аминокислоты, многочисленные аминокислоты, неустойчивого строения, а также углеводы находятся преимущественно в химически связанной, вероятно полимерной форме. Такое своеобразие каталитической активности может вызываться действием примесей микроэлементов.

Был проведен также эксперимент по проверке каталитической способности ряда изверженных пород, и в том числе пепла вулкана Тятя. Условия этого опыта: смесь CO : N₂ (1 : 1), давление 50 ати, объемная скорость 500 ч⁻¹, температура 350°С, количество катализатора — 100 г. Было

получено 11 углеводородов состава до C_6 и другие продукты. Этот эксперимент, по словам автора, "утверждает сам факт каталитического синтеза органических соединений на породах вулканического происхождения" [78, с. 93].

Образование значительного количества сложных органических соединений во время извержений при невысокой сорбционной и каталитической активности пепла может быть объяснено большой общей поверхностью его частичек. Например, при извержении вулкана Толбачик площадь частиц пепла, извергнутого за период 1975—1976 гг., составила около 100 млн. км² [43, с. 122]. Эта цифра характеризует ту реакционную площадь вулканореактора, где могут взаимодействовать исходные молекулы и осесть образовавшиеся химические продукты. К тому же микрофотографии пепловых частиц (см. рис. 39) показывают, что их поверхность, покрытая крупными порами, имеет неровный характер и представляет, таким образом, вполне благоприятную арену для протекания каталитических реакций. Обнаружение свободных радикалов в органическом веществе ювениального пепла вулкана Тятя подтверждает наличие в пеплово-газовой туче условий, благоприятных для химических реакций.

Температура. Температура в пеплово-газовом облаке неодинакова в различных ее частях. В той части его, которая пополняется новыми изверженными массами и примыкает в верхней части вулканического конуса (назовем ее центральной зоной), температура достигает $\sim 1000^\circ\text{C}$. Эта центральная зона периодически пререзается потоками раскаленных частиц магмы. Высота таких столбов составляет 1—2 км. По мере подъема пеплово-газового облака и расширения его вследствие падения давления, т.е. по мере удаления от центральной зоны и соприкосновения с окружающей атмосферой, температура парогазовой среды в ней падает. В краевых зонах она приобретает температуру окружающего воздуха. По данным наблюдений на космических спутниках США на расстоянии 50 км от вулкана Толбачик при его извержении в 1975—1976 гг. температура шлефа составила минус 25°C . В каналах молний и прилегающих к ним зонах, образующихся в эруптивных столбах, кратковременно (на время 10^{-4} сек) возникают температуры до $30\,000^\circ\text{K}^1$. При этом те газы, которые находятся в каналах молний или прилегающих зонах, должны фактически переходить в плазменное состояние.

Давление. В эруптивном столбе давление и температура не одинаковы в разных частях столба. Начальное давление, т.е. давление в начальный момент выбрасывания магмы и газов из кратера, по данным разных авторов, достигает сотен и даже тысяч атмосфер. Затем оно уменьшается по мере расширения объема столба и удаления от центральной части до атмосферного в краевых частях.

Имеются сведения об образовании при таком перепаде давления ударных [95] и ультразвуковых волн, т.е. факторов, значительно ускоряющих некоторые химические реакции. В частности, по данным В.И. Гольданского и его сотрудников (Институт химической физики АН СССР), ударные волны в значительной степени ускоряют образование биополимеров.

Ударно-воздушные волны, возникающие во время крупных извержений, характеризуются большой мощностью. Например, тротильный эквивалент взрыва при извержении вулкана Кракатау в 1883 г. составил 100—150 Мт,

¹ По данным Ю.Н. Живлюка и С.А. Мандельштама [18], температура в каналах атмосферных молний находится в близких пределах — от 16 000 до 25 000° С. При изучении спектров излучения этих молний были обнаружены нейтральные и ионизированные атомы и молекулы следующих элементов: азота, кислорода, водорода, аргона, ртути, а также циан-группа.

а извержения вулкана Безымянный на Камчатке в 1956 г. — 8 Мт. Известно несколько типов вулканических ударно-воздушных волн. Так, во время Толбачинского извержения 1975—1976 гг. было выделено пять типов; некоторые из них могут возникать при сверхзвуковом истечении пеплово-газовой смеси и детонации взрывоспособных газов, другие связаны с процессами, происходящими на больших глубинах магматического канала [83]. Помимо этого, во время электрических разрядов в каналах молний развивается высокое давление [88].

Электрические разряды. Во время извержения вулканическая пеплово-газовая туча практически перманентно прорезается в различных направлениях молниевыми электрическими разрядами. Линейные молниевые разряды во время извержений происходят только внутри или на периферии вулканического облака. Длина молний в вулканическом облаке в отличие от грозовых облаков меньше и составляет от 8—10 м до 1—2 км¹. Такие молнии между частями вулканического облака I и II (см. рис. 38) имеют вертикальную направленность, а между частями II и III — горизонтальную. На рис. 40 показано пеплово-газовое облако вулкана Толбачик с различным направлением молниевых разрядов. Сетка электрических разрядов, которая образуется при этом, изображена на рис. 41 и 42. Образование этих разрядов объясняется возникновением статического электричества, главным образом в результате трения пепловых частиц. А. Штергер [107] считает причиной таких молний электризацию при образовании пепла, трении его во время выброса из кратера и адсорбции им ионов (электризованные частицы обладают увеличенной способностью сорбировать неорганические ионы). При слабой вулканической деятельности (фумарольной активности, слабых газовых взрывах) преобладают химические и термические процессы электризации, а при эксплозивной деятельности — трибоэлектрический эффект.

Для извержения вулкана Тятя расчеты показывают [19], что энергия зарядов в областях облака I—II и II—III (см. рис. 38), составляющая соответственно $3 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^6$ эрг, на несколько порядков ниже, чем в грозовых тучах. Поэтому электризованные частицы пепла размером $\sim 0,1$ мм, находящиеся в поле подобных зарядов, будут испытывать незначительные ускорения и движение частиц, в том числе и их выброс из реакционной зоны будут определяться главным образом другими факторами.

На основании аналогии с электрическими явлениями, приводящими к образованию электрических пробоев в зонах II и III вулканического облака, А.Н. Земцов с соавторами [19] приходит к выводу, что в центральной зоне I, при электрическом пробое образуется плазма, состоящая из компонентов пеплово-газового облака. Расчеты подтверждают такую возможность. Подсчитано, что в канале каждой молнии (при условии установления термодинамического равновесия) образуется около 100 кг смеси нейтральных и диссоциированных молекул, нейтральных атомов и ионов вещества пепла. При этом в 1 см³ в течение времени разряда (0,0002 с) у таких элементов, как С, Cl, F, N, O, S, H, на один нейтральный атом будет приходиться 200—300 однократно ионизированных атомов, а у таких элементов, как Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ti, Si — $2 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^4$, часть атомов подвергается при этом двукратной ионизации.

Для всего извержения вулкана Тятя, которое продолжалось 319 ч и в течение которого наблюдалось более миллиона разрядов, общее коли-

¹ По М. Юману длина проводящего канала молнии в атмосфере составляет 1000—5000 м, ширина 10—30 см [88].



Рис. 40. Химический вулканоактор (извержение камчатского вулкана Толбачик) с молниевым разрядом

чество реакционно-активной массы пепла по минимальной оценке составляет $10^2 \text{ кг} \times 10^6 = 10^8 \text{ кг}$, или 100 тыс. т.

Таким образом, большое количество ионизированных частиц и их высокий энергетический уровень делают зону I наиболее реакционно-активной областью эруптивного столба. Размеры этой химически активной зоны зависят от характера извержения и его масштаба.

В случае извержения вулкана Тятя в 1973 г. в соответствии с расчетом А.Н. Земцова с соавторами на высоте 400 м над кромкой кратера доля молекул вулканических примесей в воздухе составляет всего 40%. На высоте 1 км температура газов уже падает до температуры окружающего воздуха, а доля молекул вулканического газа в воздухе становится пренебрежимо мала, к тому же большую часть их составляет водяной пар. Таким образом, на основании указанных выше расчетов в эруптивном столбе наиболее вероятная область образования сложных органических соединений — это несколько сот метров нижней высокотемпературной зоны, где концентрация вулканических газов достаточно велика. Исходными данными для таких расчетов были: масса единичного выброса — 300 т, начальное давление в канале жерла — 140 атм., объем камеры жерла, в котором происходят взрывы — 1000 м^3 , начальная температура газа на высоте до 400 м над кромкой кратера — 1000°C ; температура газа после его расширения (в 40 раз) — 160°C .

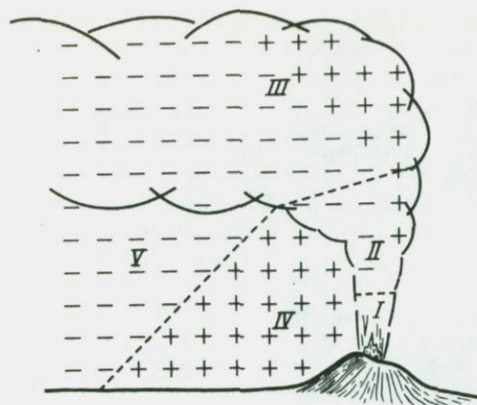


Рис. 41. Электрическая структура пепловой тучи вулкана Толбачик (по О.П. Руленко и П.И. Токареву) [74]

I — область квазиламинарного течения пеплово-газовых струй; II — область разрушения квазиламинарного течения; III — область преимущественно горизонтального движения пеплово-газовой тучи; IV — область выпадения из тучи крупной фракции вулканического материала; V — область выпадения мелкой фракции. Значками плюс и минус показано распределение электрических зарядов

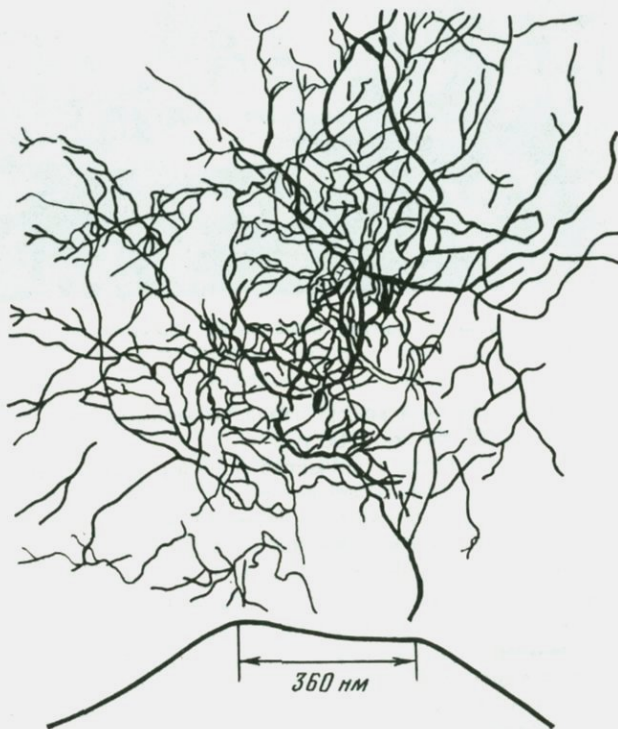


Рис. 42. Проекция некоторых молний на горизонтальную плоскость Шлаково-пеплово-газовая туча вулкана Толбачик (12—15 июля 1975 г.) Зарисовка О.П. Руленко с фотографии

Имеются сведения, что при извержении других вулканов давление в канале жерла может быть в несколько десятков раз выше. Естественно, что при этом верхние пределы реакционной области в зоне I значительно увеличатся и вся эта зона будет занимать больший объем.

Все сказанное выше свидетельствует о том, что в эруптивном столбе, образующемся во время вулканического извержения, создаются условия для синтеза сложных органических соединений, а вулканы представляют, таким образом, генераторы углеродсодержащего вещества. Такие генераторы, имеющие в качестве исходного сырья вулканические парогазовую смесь и пепел, как флюидизированный катализатор с большой общей поверхностью, работают в широком диапазоне температур и давлений. Основная особенность химического реактора такого типа — его пульсирующее действие, способствующее периодическому выбрасыванию продуктов реакции из высокотемпературной реакционной зоны. Пульсация вызывается главным образом периодическими взрывами, происходящими при выкидывании магмы из кратера вулкана.

Определенную (но не главную) роль в этом процессе играет сброс высоких давлений развивающихся в канале молний, которые возникают в пеплово-газовом облаке. Основной движущей силой этого пульсирующего, довольно ритмичного процесса, является газовая фаза. Когда давление газов превышает давление вязкого магматического расплава, происходит взрывное извержение. Давление, создаваемое магматическим расплавом на лежащую выше кровлю вулкана в момент взрыва достигает 4500 кг/см^2 [15].

Вследствие взрывной пульсации частицы пепла в эруптивном столбе находятся в непрерывном движении и в то же время они перманентно омываются реакционным магматическим газом. Такая картина до некоторой степени напоминает флюид-процесс, который нашел широкое применение в нефтеперерабатывающей промышленности в качестве эффективной системы для каталитического крекинга. В этой системе используется микросферический катализатор, который находится в потоке паров или воздуха во взвешенном состоянии даже при относительно небольшой скорости потока. Микрочастицы контакта не оседают под влиянием силы тяжести, а находятся в постоянном движении, витании. Такое состояние системы газ — твердое тело в некотором отношении подобно жидкости, поэтому его называют "кипящим", псевдооживленным, или флюидизированным. Для поддержания псевдооживленного состояния необходимо, чтобы сила тяжести уравновешивала подъемную силу, создаваемую потоком газа или пара. Подъемная сила увеличивается с повышением скорости газа, в связи с чем при расширении реактора твердые частицы должны оседать, а при сужении, наоборот, подниматься вместе с газом. В нашем случае расширение эруптивного столба и вулканические взрывы при извержении способствуют периодическому оседанию пепловых частиц и их удалению из вулканического облака.

ХИМИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ВУЛКАНОГЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химизм процессов, приводящих к образованию большого количества разнообразных химических соединений в пеплово-газовом облаке и на других стадиях вулканического процесса должен рассматриваться отдельно для каждой из основных групп этих соединений. В этом разделе описан предполагаемый химизм образования двух таких групп — углеводов и азотсодержащих соединений — аминокислот и оснований нуклеиновых кислот.

Сведения о химизме образования органических соединений в вулканических процессах, накопленные к настоящему времени, немногочисленны. Специально этот вопрос не изучался, а полученные аналитические данные относятся главным образом к исходным и конечным продуктам химических реакций и не касаются их промежуточных продуктов. Поэтому для представления о химизме таких реакций использованы схемы, которые объясняют образование этих групп соединений в условиях лабораторных экспериментов, до некоторой степени моделирующих условия вулканических процессов. В специфических, высокотемпературных условиях вулканореактора образуются своеобразные химические соединения. В первую очередь такие условия отражаются на физических свойствах, в частности на утяжелении состава. Во всех проанализированных пробах (экстрактах) полностью отсутствуют фракции, которые можно условно назвать средними, т.е. промежуточными между газовой и легколетучей частями с одной стороны, и тяжелыми углеродистыми, гетероатомными соединениями с другой. Иначе говоря, отсутствуют химические соединения, выкипающие примерно в пределах от 60 до 280°C, причем это не может вызываться потерями вследствие применения методики выделения органического вещества низкокипящими экстрагентами.

Углеводороды

К особенностям химического состава относится обогащение тяжелой части вулканогенной органики соединениями циклической структуры, в значительной степени стойкого, ароматического характера, с высоким содержанием углерода вплоть до углистых образований с большим молекулярным весом. Преобладание ароматических структур над парафиновыми может быть объяснено стремлением системы перейти в состояние с наименьшей свободной энергией и с термодинамической стороны подтверждает разложение парафинов в зоне высоких температур вулканического облака.

Наличие в магматическом газе наряду с насыщенными углеводородами C_1-C_6 также и олефинов, таких, как этилен, пропилен, бутилен (см. табл. 18), подтверждает протекание крекинга в вулканическом процессе. Им может быть вызвано отсутствие средних фракций парафинов в вулканогенном веществе. Учитывая определенное каталитическое действие частичек пепла и восстановительную обстановку в пеплово-газовом облаке, можно предположить, что наряду с термическим крекингом в вулканическом процессе протекает и каталитический крекинг, а возможно, и реформинг (гидроформинг) указанных средних фракций.

Как известно, реформинг при высоких температурах в результате реакции изомеризации и циклизации парафиновых углеводородов с последующими процессами замыкания их в цикл и дегидрогенизации приводит к значительной циклизации и ароматизации легких и средних фракций насыщенных углеводородов. Степень ароматизации при этом может быть весьма значительной. Так, при реформинге бензиновой фракции (н.к. — 147,5°C) сахалинской нефти содержание ароматических углеводородов возросло с 9,2 до 72 вес. % [20].

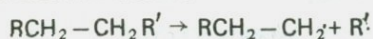
Собственно в пеплово-газовом столбе вулканического извержения могут происходить те же процессы, связанные с термическим и каталитическим действием, которые составляют основу современной нефтеперерабатывающей промышленности, а именно: термический крекинг, каталитический крекинг, пиролиз и реформинг нефтепродуктов и углеводородных газов.

По аналогии с процессами нефтепереработки можно предположить, что в эруптивном столбе термическое расщепление углеводородов метанового

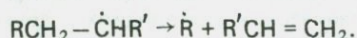
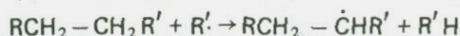
ряда начинается в высокотемпературных зонах и продолжается в зонах эруптивного столба с более низкой температурой. Так, пиролиз углеводородных газов (низших метановых углеводородов) с образованием олефинов проходит в интервале 850—680°C. Значительная скорость термического расщепления углеводородов метанового ряда (менее стабильных, чем низшие гомологи метана) имеет место еще при температурах 550—480°C и продолжается даже при температуре 400°C.

Наиболее важной реакцией при термических процессах является расщепление углеводородов по углерод—углеродным связям. В результате получаются смеси насыщенных и ненасыщенных компонентов. Циклические углеводороды при этих же условиях отщепляют боковые цепочки, а нафтеновое кольцо, кроме того, раскрывается с образованием олефинов.

В отсутствие катализатора эти реакции протекают через стадию образования свободных радикалов и имеют цепной характер. Цепь может зародиться при поглощении кванта энергии или при столкновении молекулы со стенкой вулканического жерла или с твердой частицей в пеплово-газовом столбе:

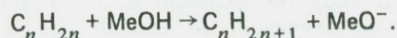


и продолжается:

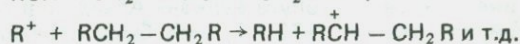
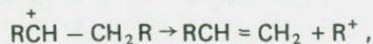


При этом могут протекать и побочные реакции меньшего значения, такие, как реакции радикально-цепного алкилирования и полимеризации (наличие свободных радикалов в вулканическом пепле подтверждено экспериментально).

При каталитическом крекинге расщепление углеводородов осуществляется на алюмосиликатах, типичных катализаторах ионных реакций. Как видно в табл. 19, пепловые частицы в значительной степени состоят из алюмосиликатов. В их присутствии реакции расщепления протекают не по свободно-радикальному механизму, как при термическом крекинге, а по ионному, через промежуточную стадию положительно заряженных карбониевых ионов. Источником этих ионов могут быть олефины, которые образуются при термическом распаде углеводородов и в небольшом количестве присутствуют в магматическом газе, и протоны, генерируемые катализаторами кислотного типа:



Образующиеся ионы карбония легко распадаются, развивая ионно-цепной процесс распада парафинов:



Судя по содержанию в магматическом газе углеводородов состава C_3 в отдельных случаях в вулканическом процессе, помимо крекинга, мог иметь место и пиролиз газа. Это подтверждается тем, что в магматическом газе из жидких лав вулкана Толбачик (см. табл. 18 — две верхние строки) содержание пропилена близко к пиролизному. Как известно из опыта нефтепереработки, во фракции C_3 газа пиролиза (700—800°C) содержа-

ние пропилена составляет 70–80%, в то время как для газов крекинга (500°C) оно составляет только около 35% [37].

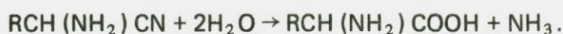
Очевидно, что в результате быстрого, в ряде случаев почти мгновенного выброса вулканогенного органического вещества из реакционной сферы эруптивного столба, пиролиз и крекинг относятся не ко всему этому веществу, а только к какой-то его части.

Аминокислоты

Механизм синтеза аминокислот, образующихся в лабораторных опытах, имитирующих условия добиологического периода на Земле, изучался рядом исследователей. Основываясь на полученных ими результатах, можно предположить разные направления, ведущие к абиогенному получению α -аминокислот. Однако наиболее вероятен путь, предложенный Штрекером в 1881 г. На первом этапе из альдегида и нитрила в присутствии аммиака получается промежуточный продукт — аминитрил:



При действии воды этот аминитрил образует аминокислоты:



Исходные продукты для синтеза по этой схеме — альдегиды, аммиак и синильная кислота — обнаружены в вулканических эксгаляциях и других продуктах вулканических извержений. Наличие альдегидов в вулканических пеплах подтверждается, например, восстановлением реактива Фелинга. Аммиак — компонент газовых смесей вулканических извержений, в том числе извержений вулканов Тятя и Толбачик. Это подтверждается, в частности, тем, что основной катион в конденсатах паров вулкана Тятя — аммоний. Анализ проб магматического газа из жидких лав на Южном прорыве вулкана Толбачик показал содержание в нем 1% аммиака. Примерно такое же количество аммиака найдено и в пробах газа на Северном прорыве этого вулкана. Кроме того, возгоны солей аммония на этих прорывах весьма обильны и, наряду с возгонами хлористого натрия, преобладали над возгонами других соединений [43, с. 117]. Образование аминокислот, как это стало известно из работы М.А. Маргулиса с соавторами [40], в условиях плазменного реактора может происходить и без аммиака путем внедрения свободного азота в углеродную цепочку. В случае эруптивного столба таким является ювенильный азот, входящий в состав магматического газа (вывод о сходстве условий в эруптивном столбе с режимом плазменного реактора сделан по нашим данным, см. также [19]).

Цианистый водород в вулканических эксгаляциях был обнаружен Л.М. Мухиным, В.Н. Васильевым и В.В. Пономаревым [51, 52] в 1974 г. При исследовании состава газов с температурой около 900°C, выделяющихся из трещины на вершине шлакового конуса вулкана Алаид (о-в Атласова, прорыв Олимпийский извержения 1972 г.), ими были определены значительные концентрации синильной кислоты (до миллиграммов на литр отобранного газа). Анализ осуществлялся двумя способами — переводом цианистого водорода в хлорциан с последующим определением его через глутаконовый диальдегид, образующий полиметиновый краситель с 5,5-диметил-1,3 — циклогександиолином и по образованию берлинской лазури после поглощения отобранного газа раствором едкого натра.

Начиная с 1977 г. автор проводил поиск синильной кислоты и ее производных на о-ве Кунашир в гидротермальных источниках, фумарольных

Т а б л и ц а 22

Содержание FeO и Fe₂O₃ в ядрах бомб (вес. %) [30]

Центр ядра			Измененная форма		
FeO	Fe ₂ O ₃	FeO/FeO + + Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO/FeO + + Fe ₂ O ₃
3,34	6,07	0,36	3,99	4,83	0,45
4,20	5,39	0,44	4,88	4,28	0,53
4,57	4,10	0,53	5,32	3,80	0,58
5,12	4,28	0,54	5,95	3,58	0,62

газах вулкана Менделеева и кальдеры вулкана Головина. Проведенные в указанных районах анализы не показали наличия синильной кислоты или ее производных в исследованных пробах. В 1980 г. обследовался вулкан Тятя (совместно с инж. В.А. Ураковым). При анализе газов, выделявшихся из кромки шлакового конуса, в нескольких местах было найдено производное синильной кислоты — хлористый циан. Температура в местах забора проб газов превышала 500°C (на глубине 40 см). Хлористый циан был идентифицирован при помощи известной реакции, основанной на расщеплении четвертичной пиридиновой соли (в синтезе которой участвовал хлористый циан) и образовании окрашенного производного глутаконового диальдегида — полиметинового красителя. Содержание хлористого циана составляло десятые доли миллиграмма на литр газа. В 1982 г., в результате совместной работы автора и Г.А. Карпова (Институт вулканологии), с использованием этой же реакции в газовых выделениях в "Долине смерти" (район кальдеры вулкана Узон на Камчатке) было обнаружено летучее соединение, содержащее циан-группу (вероятно, цианистый водород или хлористый циан). Обнаружение хлористого циана подтверждает факт синтеза нитрилов в условиях вулканического процесса. Кроме того, в результате гидролиза хлористого циана горячим водяным паром — основным компонентом магматической парогазовой смеси, может образоваться и синильная кислота, участвующая в синтезе аминокислот по Штрекеру. Как известно, синтезу аминокислот благоприятствует восстановительная атмосфера. В центральной зоне пеплово-газового облака восстановительная атмосфера создается магматическим газом, содержащим водород и углеводороды. О восстановительных условиях вулканического процесса, в частности и пеплово-газового облака, свидетельствует и экспериментальная работа Г.Н. Ковалева и Ф.Ш. Кутыева [30]. Они показали, что на поверхности ядра вулканических бомб происходит восстановление окисного железа в его закисную форму (табл. 22). Результаты анализа, описанные в гл. I, свидетельствуют о том, что большая часть аминокислот и аминокислот находится в связанной форме (см. табл. 7), что вообще характерно для абиогенных процессов. Вулканический пепел, как это было установлено в совместных советско-французских экспериментах, обладает селективным катализирующим действием, направленным на образование полимерных соединений (с. 104). Наличие части вулканогенных аминокислот и аминокислот в свободной форме может быть объяснено кислотным гидролизом в эруптивном столбе первоначально полимерных форм этих соединений. В эруптивном столбе существуют все условия для такого гидролиза: магматический газ, в котором витают частицы пепла, примерно на 90 об. % представляет собой горячий водяной пар, подкисленный парами галоидоводородных кислот, в основном, хлористоводородной

кислоты. Периодически (при некоторых извержениях почти непрерывно), в результате вулканических взрывов—выбросов, происходит своего рода продувка — удаление образовавшихся продуктов реакции, что препятствует их возможному разложению при длительном пребывании в зоне высоких температур эруптивного столба. В то же время, как показывают описанные выше модельные эксперименты, для реакционных взаимодействий в условиях, приближенных к режиму вулканических извержений, достаточно одной секунды.

Азотсодержащие компоненты нуклеиновых кислот

В пепле вулкана Тятя были обнаружены три фракции соединений, которые по результатам оптического спектрального исследования могут быть отнесены к нуклеотидному материалу. Среди них идентифицирован урацил (или его аналог). Урацил мог образоваться по схеме, разработанной Дж. Оро [100] для условий первобытной Земли (рис. 43). Исходным

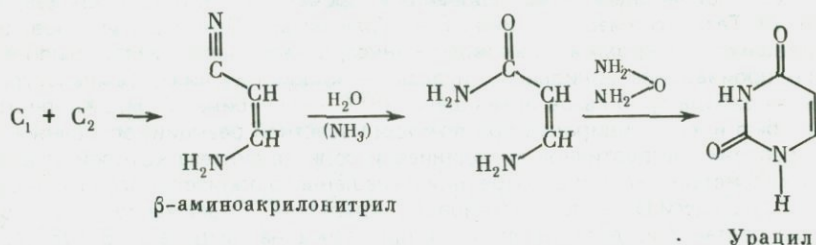


Рис. 43. Схема синтеза урацила в условиях примитивной Земли по Дж. Оро [100]

соединением в этой схеме является β-аминоакрилонитрил. Включенные в схему углеродистые фрагменты (C₁ и C₂) были обнаружены спектроскопическими методами в кометах. Образование фрагментов, содержащих углерод, т.е. осколков молекул, свободных радикалов и других реакционноспособных групп в экстремальных условиях вулканического процесса, в том числе и извержения, весьма вероятно. В частности, наличие свободных углеродистых радикалов в вулканическом пепле доказано экспериментально.

ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ВУЛКАНОРЕАКТОРОВ

Количественные показатели, характеризующие производительность вулканических реакторов, приведенные в этом разделе, позволяют составить представление о масштабах вулканического органического синтеза.

Химический реактор "Вулкан Тятя" (на примере извержения 1973 г.)

Общее содержание органического углерода в пепле: $2 \cdot 10^8 \text{ т} \times 0,07 \times 10^{-2} = 1,4 \cdot 10^5$, или 140 тыс. т, где $2 \cdot 10^8$ — количество извергнутого пепла, в т; 0,07 — содержание в пепле C_{орг}, по данным ВНИГНИ и ВНИГРИ, в вес. %. Общее содержание в пепле углеродистого вещества, экстрагированного органическими растворителями (тяжелые углеводородные и гетероатомные соединения): $2 \cdot 10^8 \text{ т} \times 0,07 \cdot 10^2 = 1,4 \cdot 10^5$, или 140 тыс. т, где $2 \cdot 10^8$ — количество извергнутого пепла, в т; 0,07 — содержание в пепле углеродистого вещества [(неочищенного от элементарной

серы¹, выделенного экстракцией органическими растворителями в СахКНИИ (в вес. %)] .

Общее содержание в пепле углеродистого вещества, экстрагированного водосодержащими средами (предбиологические соединения)² :

Аминокислоты (в свободной и связанной форме)	— 40 т ³
Аминосакхара	— 16 т (по данным табл. 7)
Пиримидины	— 150 т (по нашим данным, см. с. 62)
Порфирины (основания и комплексы)	— 8 т (по нашим данным, см. с. 43)
<hr/>	
Всего 214	

Система химических реакторов "Новые Толбачинские вулканы"

При извержении вулкана Толбачик в 1975—1976 гг. действовала система из нескольких вновь образованных кратеров. Общее содержание органического углерода в пепле: $1,18 \cdot 10^9 \text{ т} \times 0,12 \cdot 10^{-2} = 1,54 \cdot 10^6 \text{ т}$, где $1,18 \cdot 10^9 \text{ т}$ — количество извергнутого пепла, в т; $0,12$ — содержание $C_{орг}$ в пепле в вес. % (по данным ВНИГРИ) .

Как видно, общий вес сложных органических соединений, извергнутых Новыми Толбачинскими вулканами с пеплом, превышает 1,5 млн. т.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПИРОКЛАСТИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

Для представления о количестве органического вещества, содержащегося во всем пирокластическом материале — (пепле, бомбах, шлаке), определялось содержание $C_{орг}$ в вулканических бомбах, представляющих собой выброшенные вулканом остывшие куски расплавленной магмы (не разорвавшиеся под влиянием содержащихся в них газов). $C_{орг}$ находился в пределах от 0,04 до 0,09 вес.% при среднеарифметическом показателе $C_{орг}$, равном 0,07 вес% (по данным ВНИГРИ) . Отсюда общее количество $C_{орг}$ за все время извержения составило $2,72 \cdot 10^9 \text{ т}$ (количество пирокластического материала) $\times 0,07 \cdot 10^{-2} = 1,9$ млн. т. Учитывая, что помимо углерода вулканогенные органические соединения содержат и ряд других элементов, можно считать, что общий вес сложных органических соедине-

¹ Расчет на несодержащее серу вещество показывает более низкое общее содержание углеродистого вещества. По данным ВНИГРИ (содержание этого вещества, найденного в одной пробе — 0,023 вес. %) , составляет $2 \cdot 10^8 \text{ т} \times 0,023 \cdot 10^{-2} = 0,32 \cdot 10^5$, Уравнивание показателей содержания $C_{орг}$ (0,07 вес. %) и экстрагированного органического вещества (0,07 вес. %) может быть объяснено высокой цикличностью вулканогенных структур в сочетании с методической неточностью анализа.

² Этот показатель рассчитан как сумма значений для отдельных предбиологических соединений. В виду того что состав их еще не полностью расшифрован, действительное содержание предбиологических компонентов несколько больше.

³ Это количество аминокислот определено расчетом по результатам анализа с помощью аминоксализатора Биотроник (см. табл. 7) . Расчет количества аминокислот по данным анализа на аминоксализаторе Дюрум (с последующим исследованием выявленных аминоксидинений) показал более низкое общее содержание в пепле аминокислот — около 8 т. Однако наряду с аминоксидиниями было обнаружено много других аминоксидинений, количество которых в несколько раз превышало массу аминокислот.

ний в пирокластическом материале Новых Толбачинских вулканов превышает 2 млн. т. Что касается содержания предбиологических соединений в продуктах извержения системы Новых Толбачинских вулканов, то в настоящее время имеются сведения только о содержании в пепле аминокислот и других аминокислот, составляющих: $1,18 \cdot 10^9$ т $\times 0,08 \cdot 10^{-5} \times 10^{-2} = 94,4$ т, где $1,18 \cdot 10^9$ т — количество извергнутого пепла; $0,8 \times 10^{-5}$ — содержание свободных и связанных аминокислот и других аминокислот в пепле (по данным анализа на аминокислотном анализаторе Биотроник — см. табл. 7). Следует отметить, что приведенные количественные расчеты являются ориентировочными. Получение более точных сведений в данном случае связано в первую очередь с представительностью отдельных проб, на основании которых делается вывод о всей массе пепла.

ПРОТОПЛАНЕТНОЕ ОБЛАКО КАК ВОЗМОЖНЫЙ ПЕРВОИСТОЧНИК ВУЛКАНОГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Протопланетное облако можно рассматривать как возможный первоисточник некоторых органических соединений, обнаруженных в продуктах вулканических извержений. Определенная часть этих соединений, без сомнения, синтезируется в условиях вулканического процесса.

Космические углеродсодержащие соединения вошли в состав планетезималей, послуживших материалом для образования планет земного типа и астероидов. Каждое из этих небесных тел имело затем свою историю, свой эволюционный путь органического вещества. Для астероидов и образующихся из них метеоритов этот путь был тесно связан с термическими изменениями. Он был относительно кратким вследствие небольшой массы астероидов. Вероятно, поэтому органическое вещество метеоритов сохранило в большой степени первоначальный состав и структуру. То же, в несколько иной степени, может быть отнесено и к "глубинному" вулканогенному органическому веществу. Здесь фактором, смягчающим пиролитическое воздействие высоких температур, являлось высокое давление, характерное для земных недр. В дальнейшем, возможно под воздействием механизма зонной плавки, в соответствии с известной гипотезой академика А.П. Виноградова [5] протопланетное углеродсодержащее вещество попало в верхние геосферы и было выброшено на поверхность земли при вулканическом извержении. Эту точку зрения подтверждает сравнение химических показателей, характеризующих вулканогенное и метеоритное (углистые хондриты) углеродистое вещество. (См. схему).

Показатели	Вулканогенное вещество	Метеоритное вещество ¹
Общая химическая структура	Основную часть углеродсодержащего вещества представляют конденсированные ароматические и тяжелые гетероатомные структуры	Основную часть углеродсодержащего вещества составляет органическое вещество полимерного характера, имеющее конденсированные ароматические структуры
Состояние вещества	Смесь соединений различного состояния — аморфного, кристаллического и типа графитизированного порошка	Смесь соединений различной кристалличности — от аморфного до частично графитизированного

¹ Состав метеоритного вещества приведен по данным Г.П. Вдовыкина [4].

Показатели	Вулканогенное вещество	Метеоритное вещество ¹
Сходство с гуминовыми соединениями	Сходство высокомолекулярного (мол. вес выше 10 000) органического вещества с земными гуминовыми кислотами (в т. ч. из осадков Охотского моря) и меланинами	Сходство высокополимерного органического вещества с земными гуминовыми соединениями
Степень окисленности	Невысокая	Высокая
Наличие хлора		Присутствует
ИК-спектры	$C=C$ CH_2 CH_3 CO $COCH_3$	$C=C$ CH CH_2 CH_3 OH CO $C-Cl$ $COOH$
ЭПР-радикалы	Обнаружены ЭПР-свободные радикалы	Обнаружены ЭПР-свободные радикалы
Общая химическая характеристика	Органическое вещество с повышенным молекулярным весом, отчасти полимерное с конденсированными ароматическими структурами, содержит свободные радикалы и тонкодисперсную битумобразную часть (в основном): маслянистые, смолистые и асфальтеновые компоненты	Полимерное органическое вещество с конденсированными ароматическими структурами, содержащее свободные радикалы и 10% тонкодисперсных битумобразных соединений, маслянистых, смолистых и асфальтеновых компонентов с общим составом: C — 38%, H — 8,5%, гетероатомов — 53%.

Т а б л и ц а 23
Сравнительный состав метеоритного
и вулканогенного углеродсодержащего вещества

Метеориты (углистые хондриты) [4]	Пепел и бомбы вулканов Тятя и Толбачик
Углеводороды	
n-парафины	
Циклоалканы	
Бензолы	
Нафталины	Не опр.
Аценафтенy	Структура типа аценафтена
Аценафтилены	Гибридная полиаценовая структура с двумя бензольными и одним гидрированным кольцом
Фенантроны	Не обн.
Антрацен	То же
Пирены	"
Хризены	"
Перилен	"
Бензпирены	
3,4-бензпирен	Нафтобензпирены
1,12-бензперилен	
Коронен	Коронен (следы)
Ароматические кислоты (в т. ч. ванилиновая, оксibenзойная)	Ароматические кислоты (в т. ч. бензойная кислота (?), альдегид-ванилин)
Жирные кислоты	Не опр.
Аминокислоты	
Углеводы	
S-соединения	
N-соединения, циклические	
Аденин	} Продукты, родственные аденину или гуанину (возможно продукты их термической деструкции), гуанин
Гуанин	

В табл. 23 приведена сравнительная химическая характеристика углеродсодержащего вещества, выделенного из ювенильных вулканических пеплов и бомб и из метеоритов. Видно, что вулканогенное и метеоритное углеродистое вещество имеют много общего с качественной стороны, как по общим характеристикам, так и по отдельным индивидуальным соединениям. Основное их различие — степень окисленности органических соединений, в вулканогенном веществе она ниже вследствие восстановительных условий в эруптивном столбе. Среднее содержание органического углерода в наиболее распространенных метеоритах — хондритах — А.П. Виноградов [4] оценивает в 0,04%, эта же величина упоминается и в других источниках. Для вулканогенного органического вещества (на примере пеплов вулканов Тятя и Толбачик) этот критерий составляет — 0,04—0,07%.

Сравнение изотопного состава углерода вулканогенного и метеоритного вещества также показывает их сходство [35]. Изучение изотопии некоторых элементов метеоритов и Земли то же свидетельствует об их большом сходстве. Это позволяет сделать вывод, что в завершающих этапах гетерогенной аккумуляции земной мантии участвовало вещество, аналогичное углистым хондритам. Такое заключение подтверждает возможность попадания космического углеродсодержащего вещества в земные недра.

Не исключено, что тяжелые вулканогенные углеродистые соединения возникают на разных стадиях вулканического процесса и на поверхность земли поступают продукты, образовавшиеся разными путями.

ГЛАВА III

РОЛЬ ВУЛКАНИЗМА В ПРОЦЕССЕ НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ

В настоящее время известны две принципиально различные гипотезы происхождения нефти, при этом среди специалистов преобладают сторонники ее органического происхождения. Нефть, по их мнению, является результатом жизнедеятельности организмов былых геологических эпох. Иного взгляда придерживается небольшая группа ученых, считающих, что нефть в своей основе имеет неорганическое происхождение, т. е. образуется, минуя стадию живого, непосредственно в результате химических природных процессов. Это точку зрения высказали в свое время А. Гумбольдт и Д.И. Менделеев, а в наши дни Н.А. Кудрявцев, А.И. Кравцов, Э.Б. Чекалюк, В.Ф. Порфирьев, П.Н. Кропоткин и другие. В частности, Л.Н. Капченко [27] считает, что оптимальные условия для синтеза углеводородов (представляющих в большинстве нефтей их основную часть — Н.П.) создаются в зоне магматических очагов. Пути миграции этих углеводородов, образующих в дальнейшем залежи нефти, служат трещины и поры пород. Наиболее перспективны для поисков нефти и газа закрытые структуры, в пределах которых на большой глубине проявились магматические и гидротермальные процессы.

Вопросы генезиса нефти, имеющие большое теоретическое и практическое значение, широко освещены в литературе. Упомянем здесь только о книге М.К. Калинин [25], который критически рассматривает вопросы неорганического происхождения нефти, в основном с геологических позиций. Следует отметить, что с химической стороны возможность неорганического природного синтеза многих соединений, входящих в состав нефтей, не встречает возражений. Об этом писали академик Н.Д. Зелинский и А.Ф. Добрянский.

Полученные за последнее время результаты исследования космического углеродсодержащего вещества и данные по составу рассеянного в земной коре органического вещества позволяют сделать заключение о распространенности в природе абиогенного синтеза углеродсодержащих соединений. В связи с этим следует назвать работы Н.А. Петерилье, Н.С. Бескровного, И.В. Гринберга, В.Н. Флоровской, Г.П. Вдовыкина, С. Понамперума и К. Перинг [102].

Ниже рассматриваются результаты определения углеводородов, выделенных из пепла вулканов, указанных в табл. 3. Одним из характерных критериев биогенности углеводородов в органической геохимии принято считать наличие таких "биологических метчиков", как изо-парафины (изопреноиды) состава C_{19} и C_{20} — пристан и фитан. На схеме (рис. 44) показано их предполагаемое образование из хлорофилла. К числу таких биогенных критериев относят и следующую закономерность: преобладание в гомологическом ряду n -парафинов соединений с нечетным числом атомов углерода.

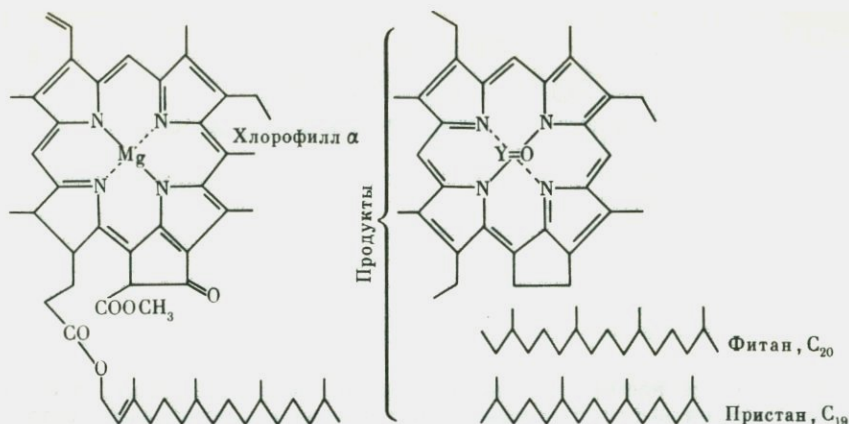


Рис. 44. Схема образования пристана и фитана при распаде хлорофилла

Такой вывод базируется, в частности, на работах Р. Кларка [91], который всесторонне изучил результаты анализов *n*-парафинов из биологических материалов и пришел к выводу, что во многих организмах концентрации *n*-парафинов с нечетным числом атомов углерода в молекуле значительно превышают их концентрации с четным числом атомов углерода в молекуле.

Эта закономерность наглядно иллюстрируется на известном примере глинистых сланцев [85], где *n*-парафин C_{17} , C_{29} , C_{31} явно преобладают над остальными гомологами. Как видно из рис. 45, на котором показаны газожидкостные хроматограммы хлороформенного экстракта (точнее той части его, которая растворяется в горячем *n*-гексане) пепла пяти вулканов, фитан и пристан почти не обнаружены (найлены следовые количества). Эти же хроматограммы свидетельствуют и об отсутствии какого-либо преобладания нечетных *n*-парафинов. Распределение углеводородных пиков на этих хроматограммах напоминает кривые Гаусса, характерные для абиогенных смесей.

Наряду с углеводородными соединениями в продуктах вулканических извержений обнаружены и гетероатомные системы с молекулярным весом (по данным гель-фильтрации на сефадексе) более 10 000. Общее содержание высокоциклических и других тяжелых вулканогенных соединений, включающих также полициклические арены (содержащие до семи колец в молекуле), находится в основном в пределах 0,06–0,08% от веса ювенильного пепла (считая на вещество, неочищенное от элементарной серы). На основании этих данных, по расчетам Е.К. Мархинина [42, с. 78], ежегодно образуется около 10^6 т вулканогенного углеродсодержащего вещества, что за период 3,5 млрд. лет. составляет около 10^{15} т. Эта величина вполне сопоставима с показателем количества органического вещества в осадочных породах, отложенных за последние 3–4 млрд. лет.

Результаты, полученные при изучении вулканогенного органического вещества, а также крупные масштабы вулканических процессов, дают достаточно оснований для дополнения существующих представлений о круговороте углерода в условиях земной природы.

Иначе говоря, следует учитывать вероятность попадания в осадочную толщу Земли тяжелых углеводородов и сложных гетероатомных соединений, которые большими массами и одновременно извергаются вулка-

нами. Е.К. Мархинин в 1974 г. отмечал, что вулканогенные углеводороды могут "вместе с пеплом поступать в бассейны накопления осадков" [42]. Вполне очевидно, что нельзя исключить участие упомянутых вулканогенных химических соединений и в процессах формирования нефтей, имея в виду начальные периоды образования нефтематеринского вещества. Главным образом это относится к нефтям, формирование которых происходило в районах активной или повышенной вулканической деятельности. "На различном удалении от вулканов, нередко на расстоянии 10–20 км, в благоприятных структурах — при наличии надежных нефтеводоупоров (в условиях гидрогеологической закрытости) в проницаемых породах возникают скопления нефти или углеводородных газов" [12, с. 165]. Такие районы известны в Японии и Южной Италии. В Японии месторождения нефти и газа, соседствующие с вулканами, приурочены к миоценовым отложениям. "В восточной части о-ва Сицилия, западнее вулкана Этна, встречены небольшие скопления горючего газа и следы нефти, вскрытые скважинами на глубине 500–870 м в песчано-глинистых отложениях неогена. Южнее, в юго-восточной части острова (Рагуза), имеется месторождение тяжелой нефти. Оно приурочено к битуминозным карбонатным отложениям мезо–кайнозой. Эти отложения залегают также и в основании вулкана Этна, в лавах которой присутствуют жидкие углеводороды и твердые парафины" [12, с. 169]. Битумы найдены и в молодых лавах отдельных районов Советского Союза — Армении, Грузии (Эльбрус) и други. "В различных районах Советского Союза, на Везувии и Этне в Италии, а также в других областях современного и древнего вулканизма в породах обнаруживаются не только органический углерод, но также битумы и углеводородные газы... Эти продукты представляют собой остатки гораздо больших количеств битумов и углеводородных газов, содержавшихся в магме до ее соприкосновения с атмосферой. В каналах древних вулканов иногда наблюдается графит или твердые битумы..., являющиеся продуктом термометаморфизма нефтяного органического вещества. В отпрепарированных эрозией жерловинах древних вулканов обнаружены нефть, углеводородные газы..." [12, 171].

Ранее автор обращал внимание на сходство в составе ароматических углеводородов ряда нефтей Тихоокеанского геодинамического пояса, а именно нефтей Камчатки и Сахалина, некоторых нефтей Японии, Тайваня и Индонезии [60, с. 136], М.К. Калинин [24, с. 25] объясняет этот факт влиянием магмы и температурных полей на процесс формирования нефтей, характером обломочного материала, слагающего продуктивные и, возможно, производящие толщи, который обладает свойствами природного сорбента. О.А. Радченко [70] отмечает, что нефти западного Тихоокеанского кайнозойского пояса имеют специфику, резко отличающую их от нефтей других поясов. Упомянутые нефти характеризуются невысоким удельным весом, исключительно легким фракционным составом и особым составом углеводородов. Среди них отсутствуют типично метановые и метанонафтеновые (с преобладанием первой составляющей) разности, которым отвечает структурный тип I_1 (по принятой ГОСТ СССР классификации нефтей.— Н.П.).

В настоящее время в свете обнаруженного в вулканическом процессе abiогенного синтеза сложных органических соединений естественно объяснить эту специфичность состава наряду с термическим влиянием, такими особенностями вулканогенного углеродсодержащего вещества как высокое содержание циклических структур в вулканогенной части нефтематеринского вещества (подробнее см. гл. II). В качестве примера таких нефтей, содержащих, по-видимому, в своем составе определенную часть вулканогенных химических соединений, можно привести нефть о-ва Сахалин.

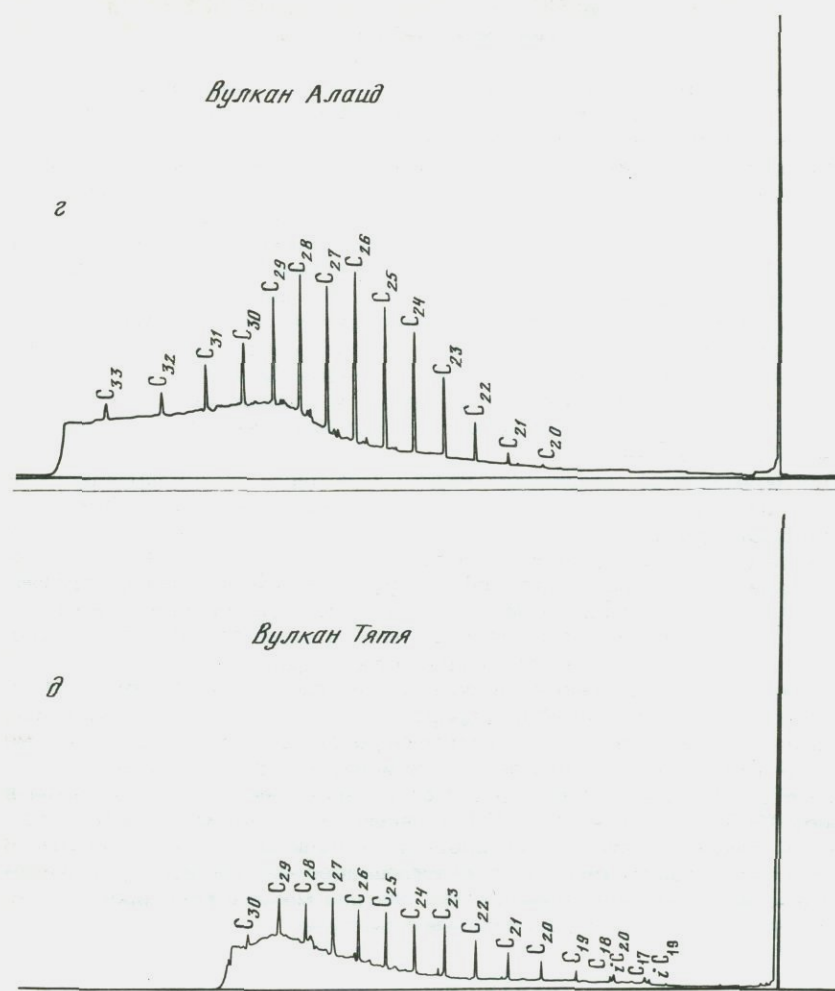
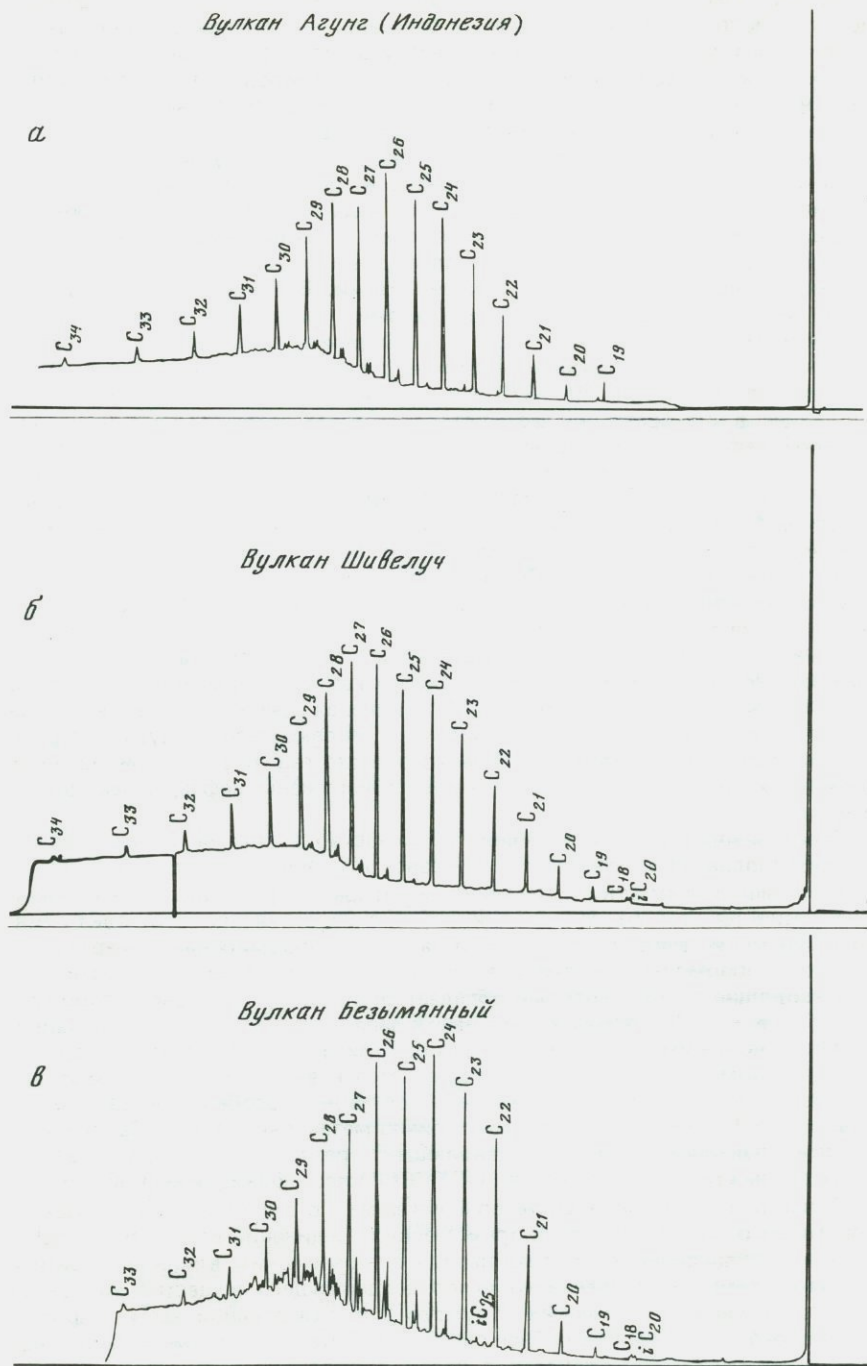


Рис. 45. Газожидкостные хроматограммы насыщенных углеводородов вулканических пеплов

Вулканы: а — Агунг (о-в Бали, Индонезия, 1963 г.); б — Шивелуч, проба 481 (Камчатка, 1964 г.); в — Безымянный (Камчатка, 1956 г.); г — Алаид (о-в Атласова, Северные Курильские острова, 1972 г.); д — Тятя (о-в Кунашир, Южные Курильские острова, 1973 г.)

Условия газожидкостной хроматографии: колонка — 30 м × 25 мм, стационарная фаза — апезон L, газ-носитель — Н₂, начальная температура 150 °С, скорость нагрева 2°С в мин, скорость записи 200 мм/ч

НЕФТИ С ЧАСТИЧНО АБИОГЕННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ (на примере нефтей Сахалина)

Нефтеносность о-ва Сахалин приурочена к территории, которая в палеозойское время входила в состав геосинклинальной зоны, подвергавшейся интенсивным тектоническим и вулканическим воздействиям. В особенно интенсивной форме вулканическая деятельность имела место в верхнем мелу, в нижнем и среднем миоцене. Затем последовал более спокойный период. Окончательный переход всей этой территории к континентальному режиму относится лишь к постплиоценовому времени (в третичном разрезе преобладают морские терригенные фации). Влияние вулканических процессов на формирование состава этой нефти, в том числе на повышение цикличности углеводородной части, подтверждается результатами изучения состава сахалинских нефтей, проведенного автором в СахКНИИ в период 1955—1962 гг. и описанного в монографии "Нефти Сахалина" [6].

Сахалинские нефти имеют своеобразный и разнообразный состав, они значительно различаются как по месторождениям, так и по пластам в отдельных месторождениях.

Для большинства сахалинских нефтей характерен легкий фракционный состав при высоких значениях структурных индексов по всем фракциям дистилляционной кривой и сравнительно пологом ходе кривой структурных индексов. Углеводородный состав сахалинских нефтей, в полном соответствии с их характеристикой по структурным индексам, отражает преобладание циклических компонентов над метановыми, причем во фракциях до 300° ведущими являются нафтены, а выше возрастает роль ароматических углеводородов вплоть до их преобладания.

В связи с рассмотрением вопроса о специфических по своему составу сахалинских нефтях, уместно привести экспериментальный материал, указывающий на возможную генетическую связь этих нефтей с такими природными объектами указанного региона, как пепел вулкана Тятя и донные осадки Охотского моря. Этот материал, полученный автором в период 1968—1974 гг. в СахКНИИ, приведен ниже. Помимо углеводорода, указаны также отдельные кислород- и азотсодержащие компоненты. В решении вопросов геохимии нефти неуглеводородные составляющие имеют определенное и немалое значение, так как они могут в некоторой степени характеризовать исходные реликтовые структуры.

САХАЛИНСКАЯ НЕФТЬ

Углеводороды

Рисунок 46 представляет собой хроматограмму, полученную при анализе образца сахалинской нефти эхабинского месторождения на газожидкостном хроматографе (лаборатория проф. А.А. Петрова, Институт геологии и разработки горючих ископаемых).

Несмотря на геологически молодой возраст эхабинской нефти, хроматограмма не показывает преобладания n-парафинов с нечетным числом атомов углерода. Эта хроматограмма сахалинской нефти (исключая ее легкую часть) имеет много общего с хроматограммами насыщенных углеводородов вулканических пеплов и бомб (см. рис. 45). Обращает внимание относительно высокое содержание в эхабинской нефти "биологических метчиков" — изопреноидов пристана и фитана, которые почти отсутствуют в вулканических продуктах. В морских осадках акваторий, прилегающих к Сахалину, обнаружены такие растительные пигменты, как β -каротин

Рис. 46. Газо-жидкостная хроматограмма сахалинской (эхабинской) нефти (возраст 10–15 млн. лет)



(см. рис. 49), молекула которого состоит из восьми изопреноидных звеньев, лютеин и виолоксантин, также имеющие изопреноидные звенья в своей цепи [63]. Не исключено, что пристан и фитан могли образовываться из этих пигментов. Вероятно, пристан и фитан в сахалинских нефтях имеют биологическое происхождение (если исключить возможность их абиогенного синтеза).

Нафтеновые кислоты

Среди кислородсодержащих соединений, входящих в состав сахалинских нефтей, нафтеновые кислоты (так же как и для многих других нефтей) составляют значительную часть. Для исследования были выбраны две пробы так называемых нефтеростовых веществ (НРВ), которые производились в промышленных масштабах и представляли собой в основном Na-соли смеси нафтеновых кислот. Эти пробы были получены из тяжелой катанглийской нефти и товарной эхабинской (основная нефть Сахалина), являющейся смесью легких нефтей. Катанглийское НРВ было отобрано в зимний период 1969 г. на Хабаровском нефтеперерабатывающем заводе из резервуара, в котором находилась производственная партия НРВ. Эхабинское НРВ было выделено из отходов после защелачивания дизельного топлива (полученного из товарной эхабинской нефти), дополнительно обработанных на опытной установке в СахКНИИ. Всего из указанных отходов было получено 3,5 т НРВ. По внешнему виду оно представляло собой подвижную, коричневую жидкость со специфическим запахом.

Для выделения нафтеновых кислот проводили нейтрализацию их 10%-ным водным раствором NaOH. При этом происходило и удаление фенольных соединений — контроль за этим процессом осуществлялся с помощью бумажной хроматографии. Для удаления примеси углеводородов нафтеновые кислоты очищались петролейным эфиром. Проба с азотнокислым свинцом показала, что в очищенных нафтеновых кислотах почти отсутствуют жирные кислоты. Выход очищенных нафтеновых кислот составил ~30% для катанглийского НРВ и ~16% — для эхабинского.

Очищенные нафтеновые кислоты катанглийской нефти имели удельный вес (d_{4}^{20}) 0,9912, показатель преломления (n_D^{20}) 1,4875 и молекулярный

Т а б л и ц а 24
Характеристика фракций нафтеновых кислот
(НРВ) сахалинской нефти

№ фракции	Наименование	Молекулярный вес	Содержание, вес. %		Эмпирическая формула	Формула ряда
			С	Н		
I	<i>Катанглийское НРВ:</i> Омыленный остаток первой перегонки метиловых эфиров	313	72,11 72,38	10,99 11,09	$C_{18,8}H_{34,6}O_{3,2}$	$C_nH_{2n-3}O_{3,2}$
II	Омыленный остаток второй перегонки метиловых эфиров	337	77,84 77,91	11,16 11,18	$C_{21,9}H_{37,7}O_{2,3}$	$C_nH_{2n-6,1}O_{2,3}$
III	<i>Эхабинское НРВ:</i> Омыленный остаток перегонки метиловых эфиров	385	77,85 77,93	11,05 11,06	$C_{25,1}H_{42,6}O_{2,6}$	$C_nH_{2n-7,6}O_{2,6}$

Примечание. При расчете эмпирических формул содержание кислорода определено по разности.

вес 280, а эхабинской нефти d_4^{20} 0,9758, n_D^{20} 1,4816 и молекулярный вес 237. В этой работе удельный вес определялся в пикнометре, показатель преломления — на рефрактометре ИРФ-22 типа Аббе с ультратермостатом и молекулярный вес — криоскопически, по бензолу. Анализ элементарного состава очищенных нафтеновых кислот показал следующее содержание элементов: для катанглийского НРВ С — 75,28; 75,52%, Н — 10,71; 10,87%; О (по разности) — 13,83%, и для эхабинского НРВ С — 74,15; 74,42%, Н — 10,80; 10,96%; О (по разности) — 14,86%. Основываясь на этих данных и величине молекулярного веса можно вывести следующие усредненные эмпирические формулы; для нафтеновых кислот катанглийской нефти — $C_{17,6}H_{30,2}O_{2,4}$, и для этих же кислот товарной эхабинской нефти — $C_{14,7}H_{25,7}O_{2,2}$. Соответственно эти кислоты принадлежат к ряду $C_nH_{2n-5}O_{2,4}$ и к ряду $C_nH_{2n-3,7}O_{2,2}$.

Из части очищенных нафтеновых кислот этерификацией метиловым спиртом были получены их метиловые эфиры. По внешнему виду они представляют собой светло-желтую жидкость с характерным запахом. Метиловые эфиры нафтеновых кислот НРВ катанглийской нефти имели удельный вес (d_4^{20}) 0,9748 и показатель преломления (n_D^{20}) 1,4772, а эхабинской нефти соответственно, — 0,9467 и 1,4693.

Полученные эфиры катанглийской НРВ дважды перегонялись в вакууме при ост. давлении 1 мм. рт. ст.

Показатели преломления узких фракций (в пределах 55,0–151,0°С) этих метиловых эфиров для катанглийской нефти были от 1,4625 до 1,4901, а для эхабинской нефти (в пределах 73,0–153,0°С) — от 1,4558 до 1,4848. С целью изучения тяжелой части остатки, полученные при вакуум-перегонке эфиров, были омылены кипячением в течение двух часов с 0,5 спиртовым раствором NaOH и нейтрализованы 0,5 н. водным раствором HCl.

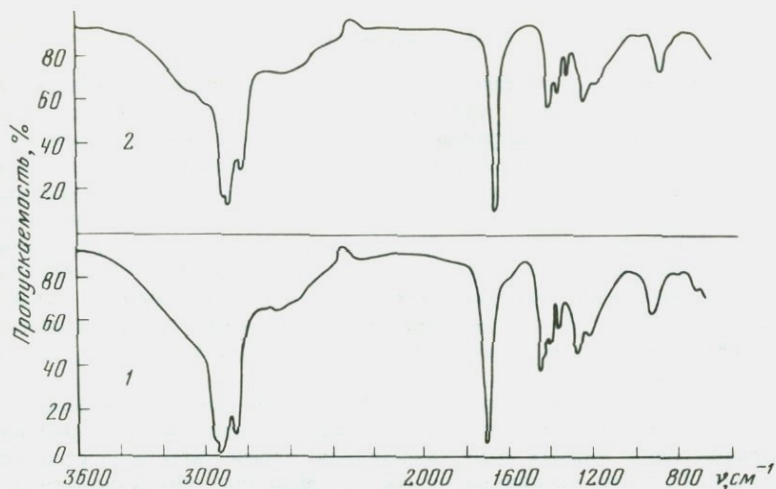


Рис. 47. ИК-спектры нафтеновых кислот сахалинской нефти
 1 — очищенные нафтеновые кислоты эхабинской нефти (табл. 24, фракция III);
 2 — нафтеновые кислоты катанглийской нефти (табл. 24, фракция I)

Характеристика полученных при этом нафтеновых кислот приведена в табл. 24.

Как видно в таблице, из тяжелой части сахалинского НРВ выделены три фракции нафтеновых кислот (усредненного состава) — $C_{18,8}$, $C_{21,9}$ и $C_{25,1}$. Эти фракции нафтеновых кислот, а также охарактеризованные выше очищенные кислоты катанглийского и эхабинского НРВ, изучались при помощи ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20.

Спектры снимались с призмой NaCl и LiF в виде тонкого слоя между пластинками. Наиболее характерные ИК-спектры представлены на рис. 47. Они подтверждают наличие карбонильной группы, входящей в систему предельного характера ($1710-1715\text{ см}^{-1}$), связанной гидроксильной группы ($950-955$, $1245-1250$, $1295-1300\text{ см}^{-1}$) и валентные колебания в интервале ($2500-3110\text{ см}^{-1}$), а также метиловой (845 см^{-1}), метиленовой и метильной групп ($1380-1385$, $1420-1425$, $1465-1470\text{ см}^{-1}$ и валентные колебания в интервале $2500-3110\text{ см}^{-1}$).

Описанные выше исследования позволяют сделать следующие выводы о химической природе изученных кислот.

1. Нафтеновые кислоты сахалинской нефти катанглийского месторождения имеют общую эмпирическую формулу $C_{17,6}H_{30,2}O_{2,4}$ и принадлежат к ряду $C_nH_{2n-5}O_{2,4}$, а нафтеновые кислоты сахалинской нефти эхабинского месторождения имеют общую эмпирическую формулу $C_{14,7}H_{25,7}O_{2,2}$ и принадлежат к ряду $C_nH_{2n-3,7}O_{2,2}$.

2. Среди исследованных кислот обоих месторождений найдены три группы нафтеновых кислот с эмпирической формулой $C_{18,8}H_{34,6}O_{3,2}$, $C_{21,9}H_{37,7}O_{2,3}$ и $C_{25,1}H_{42,6}O_{2,6}$.

3. Нафтеновые кислоты катанглийской нефти имеют более высокий молекулярный вес и большую степень цикличности, чем эти кислоты из товарной эхабинской нефти.

4. В целом нафтеновые кислоты сахалинской нефти представляют собой циклические, углеродсодержащие структуры, состоящие в среднем из трех насыщенных колец каждая.

Фенологен

При исследовании химического состава смолистых веществ кислого характера, выделенных из сахалинских нефтей эхабинского, охинского, парамайского и других месторождений, было обнаружено, что эти кислые смолы при деструктивной вакуумной перегонке образуют фенолы. Отдельные фракции кислых смол при этом представляют собой почти чистые фенолы. Было найдено, что фенолы образуются и при нагревании кислых смол со спиртовым раствором NaOH. Например, в продуктах омыления спиртовой щелочью кислых смол нефтей эхабинского и катанглийского месторождений было найдено значительное количество фенолов (от 0,08%, считая на нефть). В крекинг-бензине, полученном из мазута товарной эхабинской нефти, были идентифицированы о-и п-крезолы; 1,3,5-; 1,2,4-, и 1,3,4-ксиленолы [71].

Очевидно, что источник этих фенолов следует искать в кислых смолах нефти, в ее фенольной части. Ниже описано выделение и исследование фенольной части кислых смол сахалинской нефти катанглийского месторождения. Судя по разнородному составу фенолов, образующихся из фенольной части кислых смол, она представляет собой многокомпонентную смесь.

Выделение фенологена

Объектом изучения служила проба катанглийской нефти, отобранная из резервуара-хранилища в товарном парке Набиле летом 1970 г. Характеристика тяжелой катанглийской нефти была опубликована [60, с. 63]. 10 кг этой нефти были обработаны 25%-ным водно-спиртовым раствором H_2SO_4 для удаления азотсодержащих оснований (соотношение вода : спирт 1 : 2). Как показали предварительные опыты, при этом удаляется около 30% первоначально содержащегося азота. Экстракция оснований проводилась обработкой нефти на холоду раствором NaOH. После отделения водного слоя, содержащего основания, кислые смолы извлекались 10%-ным водно-спиртовым раствором NaOH с последующей нейтрализацией раствором H_2SO_4 . После того как проба простояла в течение ночи, всплыло темное масло. Для удаления нафтеновых кислот масло промыли три раза небольшим количеством 10%-ного водного раствора Na_2CO_3 , затем подкисленной водой и экстрагировали эфиром. Выход фенологена составил 56,50 г. По внешнему виду он представляет собой вязкую, темноокрашенную массу с очень характерным тонким запахом; растворяется на холоду в хлороформе, спирте, ацетоне, эфире.

Путем реакции гидролитического расщепления, как одного из методов установления структуры фенологена, было проведено его омыление и выделена оставшаяся часть фенологена.

Омыление фенологена

Навеску 4,50 г фенологена прокипятили с 0,5 н. спиртового раствора NaOH с последующей нейтрализацией раствором HCl. Выделившееся масло экстрагировали эфиром. Получили вязкую темноокрашенную массу. Выход продукта омыления фенологена составил 3,90 г.

Результаты элементарного анализа: фенологен — 84,55% C; 10,85% H, омыленный фенологен — 74,22% C; 10,79% H. Дальнейший анализ проводился по методике Тихоокеанского Института биоорганической химии ДВНЦ АН СССР (ТИБОХ), разработанной для исследования гуминовых кислот [55]. При этом получены следующие показатели соответственно

для фенологена и омыленного фенологена (все в мг-экв на 1 г анализируемого вещества): общая кислотность — 5,12 и 5,94 (баритовым методом), содержание карбоксильных групп — 1,19 и 1,30 (ВЧ-титрованием), содержание карбонильных групп — 1,69 и 1,68 (с $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ — по Фритцу), содержание хиноидных групп — 0,39 и 0,48 (биамперометрическим титрованием), содержание гидроксильных групп (по разности между суммарным содержанием карбоксильных и гидроксильных групп — см. табл. 30, и содержанием карбонильных групп) — 3,96 и 4,88. ИК-спектры фенологена и омыленного фенологена (рис. 51) снимались на спектрофотометре UR-20 с призмой NaCl и LiF в виде тонкого слоя между пластинками. ИК-спектры: 1290, 1380, 1460, 1595, 1705 cm^{-1} (деформационные колебания) и в интервале 2400—3300 cm^{-1} (валентные колебания). Полученные спектры имеют сходный характер и подтверждают наличие в анализируемых соединениях алкильных радикалов, карбоксильной и карбонильной групп, а также гидроксильных групп, связанных водородной связью с кислородом хиноидного типа.

Суммируя полученные экспериментальные данные, можно сделать следующие выводы. В сахалинских нефтях присутствуют соединения, которые в определенных условиях (термическая деструкция, гидролитическое расщепление) образуют одноатомные фенолы, обладающие свойством антиокислителей. Эти соединения представляют собой относительно высокомолекулярную циклическую систему ароматического характера, имеющую в качестве заместителей алкильные радикалы, кислые функциональные группы (карбоксильные, карбонильные, хиноидные и гидроксильные) и замещенные фенокси-группы. Замеченное образование фенолов происходит без значительного изменения основной структуры исходных соединений, за счет омыления или отщепления указанных фенокси-групп. На основании этого исходное соединение (фенологен) можно рассматривать как эфир. Судя по тому, что при омылении практически не меняется содержание карбоксильных групп, и лишь увеличивается содержание гидроксильных групп, фенологенные молекулы имеют в основном характер простого эфира.

Аминокислоты

В качестве объекта исследования была выбрана проба эхабинской нефти. Образец этой нефти, которая представляет собой смесь легких нефтей Сахалина, являющихся основными сахалинскими нефтями, был составлен в Сахалинском отделении ВНИИГРИ в 1972 г. из пластовых проб. Физико-химическая характеристика нефтей сахалинских месторождений опубликована [60].

Для выделения аминокислот 100 г нефти кипятили с 80%-ным водным раствором спирта. После охлаждения и отстаивания в течение ночи декантировали водно-спиртовую эмульсию нефти. Оставшуюся основную массу нефти многократно промыли порциями 80%-ного спирта до отсутствия аминокислот в промывных водах (по нингидрину). Эмульсию и промывные воды соединили. Отстоявшийся, прозрачный объединенный фильтрат очищали с помощью катионита, эфира и активированного угля.

Аминокислотный состав, полученный путем такой вытяжки, был исследован с помощью одномерной восходящей хроматографии на бумаге (Filtrac № 4, ГДР), в системе растворителей *n*-бутанол-уксусная кислота—вода (4 : 1 : 5) — 3 раза, и затем в системе этих же растворителей (4 : 1 : 1) — 2 раза. При проявлении нингидрином были найдены четыре "свободные" аминокислоты (хроматограмма показана на рис. 48): цистин, глутаминовая кислота, треонин и аланин.

В исследованном образце обнаружены две аминокислоты, обладающие высокой термической стабильностью — глутаминовая кислота и аланин. Несмотря на то что следы глутаминовой кислоты найдены и в холостой пробе, присутствие глутаминовой кислоты и аланина в исследованной пробе не вызывает сомнения вследствие очень высокой интенсивности окраски пятен на хроматограмме. Была идентифицирована также аминокислота, обладающая невысокой термической стабильностью — треонин. Цистин присутствует в анализируемой пробе в следовых количествах. Следует отметить, что наличие цистина в осадочных отложениях некоторые исследователи объясняют микробиологической контаминацией.

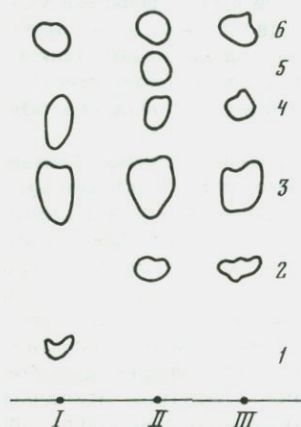


Рис. 48. Сравнительная бумажная хроматограмма аминокислотного состава

I — эхабинская нефть Сахалина; II — донные осадки Охотского моря; III — пепел вулкана Тятя; 1 — цистин; 2 — аспарагиновая кислота; 3 — глутаминовая кислота; 4 — треонин; 5 — неидентифицировано; 6 — аланин

Во избежание внесения аминокислот в анализируемую пробу весь анализ проводился весьма тщательно, с учетом всех правил работы с аминокислотами. Известно, что в растительных и животных организмах встречается более двадцати аминокислот. Однако в процессе диагенеза количество и состав аминокислот меняются. Небольшое число аминокислот¹, найденных в сахалинской нефти, можно рассматривать, как указание на то, что процесс преобразования органического вещества, приводящий, в частности, к формированию относительно молодых нефтей Сахалина, происходит весьма интенсивно. Это может быть связано с тем, что нефти Сахалина формировались в зоне активного вулканизма. Указанная связь с вулканизмом прослеживается и у исходного вещества нефти. Например, на бумажной хроматограмме рис. 48 видно, что состав аминокислот сахалинских нефтей (см. на рис. 48 усл. обозн. I) весьма близок к составу аминокислот, обнаруженных в пепле курильского вулкана Тятя (см. на рис. 48 усл. обозн. III)¹. Аминокислоты этого же диапазона в средней пробе донных осадков Охотского моря (как один из этапов нефтеобразования) также близки по составу к аминокислотам сахалинских нефтей и вулканического пепла (см. на рис. 48 усл. обозн. II).

В Сахалинской области, вероятно, не было такого активного воздействия на современные залежи как в других вулканически активных районах Тихоокеанского пояса — в верхнем миоцене и плиоцене признаки вулка-

¹ При применении более чувствительных методов анализа в пепле вулкана Тятя было найдено большее количество аминокислот. Однако в условиях этого опыта полученные данные с полным основанием можно считать сравнительными.

низма в нефтяных районах Сахалинской области отсутствуют. О.А. Радченко пишет: "возможно, скопления нефти претерпели термическое воздействие до формирования теперешних залежей, очевидно, в Тихоокеанском прогибе, окаймляющем Сахалин с востока" [70].

ДОННЫЕ ОСАДКИ ОХОТСКОГО МОРЯ

В этом разделе описаны результаты химического исследования средних проб современных донных осадков (были изучены органические пигменты и гуминовые кислоты), отобранных во время экспедиционных работ СахНИИ на судах "Байкал" (1969 г.) и "Оха" (1970 г.) в Охотском море [61, 62, 63].

Пробы отбирались с помощью трубок ударного действия. Наибольшая высота полученных колонок грунта составила 280 см.

Анализировались 3 средние пробы, составленные из 34 образцов. Пробы составлялись квартованием.

Общая характеристика исследованных проб приведена в табл. 25. В ней указаны район и глубина отбора пробы, координаты станций, влажность и удельный вес образца. Пробы отбирались в нескольких местах, на разной высоте колонки в соответствии с геологической характеристикой.

Влажность определялась обычным методом путем высушивания навески в бюксе до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 120°С, удельный вес — при помощи металлического цилиндра известного объема.

Как видно в табл. 25, в ней охарактеризованы 34 пробы донных осадков, полученных на станциях в Охотском море, в том числе в местах с повышенным тепловым потоком [77] и в районе Курило-Камчатского желоба. Про-

Таблица 25
Общая характеристика средних проб
донных осадков

№ средней пробы	Район отбора	№ станции	Координаты станций		Глубина, м	Влажность, %	Уд. вес, г/см ³
			северная широта	восточная долгота			
1	Охотское море (16 образцов)	1	43° 03'6"	144° 04'0"	1100— ~3250	29,8— ~79,95	1,13— ~1,20
		2	47° 41'0"	143° 30'5"			
		3	47° 11'5"	144° 13'0"			
		4	46° 39'5"	145° 02'0"			
		5	48° 38'7"	151° 24'0"			
		6	50° 08'3"	153° 46'8"			
2	Охотское море, тепловая аномалия (5 образцов)	7	45° 56'0"	146° 10'0"	3280	64,1— ~66,5	—
3	Курило-Камчатский желоб (13 образцов)	8	45° 29'0"	146° 56'5"	1017— ~3340	32,6— ~70,7	
		9	42° 20'0"	144° 12'5"			
		10	41° 59'0"	142° 03'5"			
		11	41° 53'0"	141° 57'0"			

Таблица 26
Состав макроэлементов средних проб
донных осадков
(в вес. %, считая на воздушно-сухое вещество)

№ средней пробы	Содержание элементов, %					
	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg
1	28,60	0,25	4,38	2,40	0,06	0,42
2	27,80	0,31	5,69	2,55	0,03	1,33
3	27,05	0,40	5,50	2,82	0,12	1,58

Таблица 27
Состав микроэлементов средних проб донных осадков
(вес. %, считая на воздушно-сухое вещество)

№ средней пробы	Содержание элементов, %					
	Be	Sc	Pb	Ga	V	Cu
1	0,0002	0,0012	0,0016	0,0010	0,0063	0,0042
2	0,0003	0,0010	0,0023	0,0012	0,0092	0,0051
3	0,0002	Не обн.	0,0018	0,0010	0,0055	0,0026

Примечание. Не обнаружены следующие микроэлементы: As, Te, Sb, Ru, Re, Hg, U, La, Pt, Au, Ta, Tl, Sn, Nb, W, Ge, In, Bi, Mo, Cd, Ag, Zn, Th, Hf, Ce, Ir, Os, Pd, Rh; содержание влаги в средних пробах — см. табл. 26.

Таблица 28
Содержание связанной двуокиси углерода,
органического углерода и общего азота
в средних пробах донных осадков
(вес. %, считая на воздушно-сухое вещество)

№ средней пробы	Содержание			C _{орг} /N _{общ}
	CO ₂	C _{орг}	N _{общ}	
1	0,79	0,49	0,26	1,89
2	0,26	0,84	0,56	1,49
3	0,60	0,84	0,50	1,68

Примечание. Содержание влаги в средних пробах донных осадков — см. табл. 26.

бы отбирались с глубин до 3280 м. Влажность осадков колебалась в широких пределах — от 29,8 до 79,95%, удельный вес от 1,13 до 1,20 г/см³.

В табл. 26 приведен состав макроэлементов исследованных средних проб, вычисленный на основании результатов силикатного анализа этих проб, произведенного по методике, широко используемой для определения состава горных пород [67]. Здесь же приведены величины потерь при про-

Содержание элементов, %					Потери при прокаливании, %	Влажность, %
Ca	Na	K	P	S		
2,38	2,96	1,33	0,05	0,44	8,87	7,82
0,94	2,72	1,68	0,03	0,57	8,32	7,26
2,14	3,23	1,32	0,03	0,71	8,83	5,66

Содержание элементов, %							
Co	Ni	Zr	Cr	Sr	Ba	Y	Yb
0,0006	0,0020	0,0058	0,0045	0,0140	0,0260	Не обн.	Не обн.
Не обн.	0,0023	0,0092	0,0084	0,0180	0,0230	0,0002	0,0002
Не обн.	0,0016	0,0074	0,0026	0,0130	0,0150	0,0003	Не обн.

каливании и влажность проанализированных проб. Наиболее высокое содержание приходится на долю кремния (от 27,05 до 28,60%).

Шесть металлов — алюминий (4,38–5,69%), железо (2,40–2,82%), кальций (0,94–2,38%), натрий (2,72–3,23%), калий (1,32–1,68%) и магний (0,42–1,58%) составляют среднюю по величине содержания группу элементов. В наименьшем количестве в осадках присутствуют титан (0,25–0,40%), марганец (0,03–0,12%), сера (0,44–0,71%) и фосфор (0,03–0,05%).

Помимо макроэлементов, в составленных средних пробах были найдены также микроэлементы, которые определялись путем эмиссионного анализа на спектрографе ИСП-30 приближенно-количественным методом Клера [29]. Полученные результаты показаны в табл. 27. Как видно в таблице, содержание микроэлементов в указанных пробах незначительно, всего найдено 15 микроэлементов.

В табл. 28 помещены результаты определения химически связанной двуокиси углерода и органического углерода путем мокрого сжигания по методу Кнопа [67, с. 350] и общего содержания азота по известному методу Кьельдаля. Содержание двуокиси углерода в осадках находится в пределах 0,26–0,79%.

Органический углерод распределен в исследованных образцах также равномерно, как и двуокись углерода — его содержание составляет от 0,49 до 0,84% (среднее содержание 0,72%).

Общее содержание азота в средних пробах различается незначительно — и составляет от 0,26 до 0,56%. Отношение содержания органического угле-

рода и общего азота ($C_{орг}/N_{общ}$), показательное для степени метаморфизма органического вещества, колеблется в пределах от 1,68 до 1,89. Всего в изученных морских донных отложениях найдено 27 элементов — 11 макроэлементов, 14 микроэлементов, а также углерод и азот.

Органические пигменты

Для извлечения пигментов 50–500 г каждой из трех средних проб морских осадков экстрагировались на холоду смесью ацетона и спирта (3 : 1) в течение пяти часов. Затем остатки были отфильтрованы и промыты на фильтре этой же смесью ацетона и спирта до бесцветного стёкла. Растворитель из фильтрата был частично удален выпариванием в вакууме. В результате были получены семь экстрактов светло-коричневого цвета, объемом от 20 до 40 мл каждый.

Дальнейшее исследование экстрактов проводилось путем хроматографии на бумаге и оптического анализа элюатов, полученных вымыванием соответствующих пятен на хроматограммах. Хроматографирование и определение оптической плотности проводилось на фотоэлектроколориметре ФЭК-М-56. Полученные результаты представлены в табл. 29.

Как видно в этой таблице, в исследованных морских осадках найдены только желтые пигменты — каротиноиды; каротин и ксантофиллы — лютеин и виолоксантин. Зеленые пигменты (хлорофиллы) в осадках не обнаружены. Каротин присутствует во всех пробах, его количество находится в пределах от 1,8 до 10,5 мг на 1 г воздушно-сухого вещества осадка; в наибольшем количестве каротин содержится в осадках Курило-Камчатского желоба (10,5 мг) и в районе повышенного теплового потока Охотского моря (9,6 мг). Относительно высокое содержание каротина в изученных современных осадках Охотского моря, вероятно, является одним из факторов, повлиявших на образование значительного количества толуола и ксилолов в сахалинских нефтях, которые, по-видимому, генетически связаны с осадками Охотского моря. На рис. 49 показана возможная схема образования ароматических углеводородов из β -каротина.

Лютеин обнаружен в отложениях Курило-Камчатского желоба в количестве 9,1 мг на 1 кг воздушно-сухого вещества и в следовых количествах

Таблица 29
Содержание желтых пигментов
в донных морских осадках
(в мг на г воздушно-сухого вещества)

№ средней пробы	Место взятия пробы	Наименование пигментов		
		каротин	лютеин	виолоксантин
1	Охотское море	1,8	Сл.	Не обн.
2	Охотское море, район повышенных тепловых потоков	9,6	Не обн.	То же
3	Курило-Камчатский желоб	10,5	9,1	11,9

Примечание. Указанное в таблице содержание пигментов является среднеарифметической величиной четырех определений.

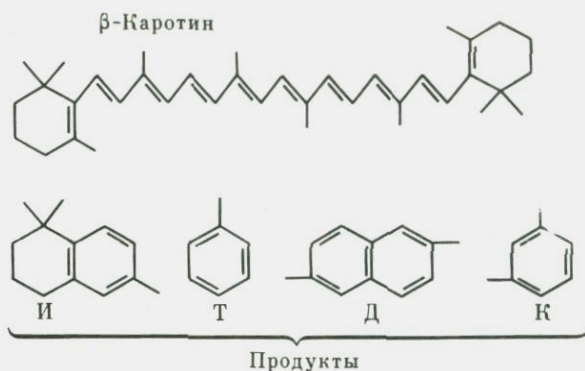


Рис. 49. Схема образования ароматических углеводородов при распаде β-каротина (по Эрдману)

в осадках Охотского моря. Виолуксантин найден только в Курило-Камчатском желобе в количестве 11,9 мг (на 1 г воздушно-сухого вещества)¹.

По данным табл. 29 видно, что по составу и содержанию каротиноидов из всех указанных в таблице образцов выделяются донные отложения Курило-Камчатского желоба и района повышенных тепловых потоков Охотского моря. В Курило-Камчатском желобе в отличие от остальных указанных в таблице районов найдено три желтых пигмента — каротин, лютеин и виолуксантин, причем каротин в наибольшем по отношению к другим образцам количестве.

Район повышенных тепловых потоков Охотского моря также характеризуется относительно высоким содержанием каротина, в 5–6 раз превышающим количество его в районах этого же моря, не имеющих тепловой аномалии. Такое отличие в составе донных отложений можно объяснить особым, специфическим характером метаморфизма осадочного органического вещества, вызванного длительным воздействием повышенных температур в районах тепловых аномалий и, вероятно, соответствующим процессом и в Курило-Камчатском желобе, где также отмечаются повышенные тепловые потоки [77].

Гуминовые кислоты

Выделение гуминовых кислот

Гуминовые кислоты были выделены из средней пробы современных осадков Охотского моря. Образцы осадков были получены во время экспедиционных работ СахКНИИ на судах "Байкал" (1969 г. и "Оха" 1970 г.). Характеристику этой средней пробы, составленной из 16 образцов, можно видеть в таблицах 25–29 (порядковый номер этой пробы в указанных таблицах — 1). Для выделения гуминовых кислот 150 г воздушно-сухого порошка средней пробы исследуемого донного осадка экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета в течение 60 ч. Дебитуминизированный таким путем осадок залили 2250 мл 2%-ного водного раствора NaOH и выдержали два часа на водяной бане при температуре 60–65° С и при периодическом взбалтывании суспензии. Образовавшийся темный раствор сдкантировали, а оставшийся осадок еще дважды экстрагировали в этих же усло-

¹ Определение содержания органических пигментов в элюатах проводилось научным сотрудником СахКНИИ С.В.Крышной.

виях. Растворы после трех экстракций объединили, профильтровали и нейтрализовали 10%-ным водным раствором HCl (до кислой реакции по конго). Отфильтровали хлопья, выделившиеся при отстаивании, промыли их на фильтре подкисленной водой и высушили в вакууме при температуре 80° С до постоянного веса. Выход гуминовых кислот составил 1,1 г. Выделенные гуминовые кислоты исследовались далее по методике ТИБОХа [55]. Результаты определения функциональных групп и общей кислотности помещены в табл. 30. На спектрофотометре UR-20 был снят ИК-спектр гуминовых кислот (см. рис. 51). Проба снималась с призмой NaCl и LiF в виде тонкого слоя между пластинками. ИК-спектр: —COOH, (1500, 1710 см⁻¹), —OH (1040, 3280 см⁻¹), CH₂— и CH₃ (1450—1470, 2870, 2930, 2970 см⁻¹).

Омыление гуминовых кислот

1 г гуминовых кислот кипятили на водяной бане с 50 мл 2%-ного водного раствора NaOH в течение двух часов. Затем отогнали большую часть спирта, добавили в воду и нейтрализовали 10%-ным водным раствором HCl (до кислой реакции по конго). Выделившийся темный осадок промыли эфиром. Продукт омыления довели до постоянного веса в вакууме при температуре 80° С. Выход продуктов омыления был 0,4 г. ИК-спектр (см. рис. 51) омыленных гуминовых кислот имеет сходный характер с ИК-спектром гуминовых кислот.

Сравнение аналитических данных, полученных для гуминовых кислот и продуктов их омыления позволяет прийти к заключению, что в результате омыления не затрагивается основная структура этих кислот. Омыленный продукт имеет более высокое содержание углерода и обладает более высокой общей кислотностью, в основном вследствие увеличения содержания гидроксильных групп. Можно предположить, что гуминовые кислоты содержат богатый углеродом радикал, связанный с основной структурой простой эфирной связью, например типа феноксигруппы.

Исследованные гуминовые кислоты средней пробы донных проб Охотского моря представляет собой химическую систему, содержащую следующие функциональные группы; карбоксильную, карбонильную, хиноидную и гидроксильную. В состав этой системы входит также ароматический радикал типа феноксигруппы.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТИ, ОСАДКОВ И ПЕПЛА

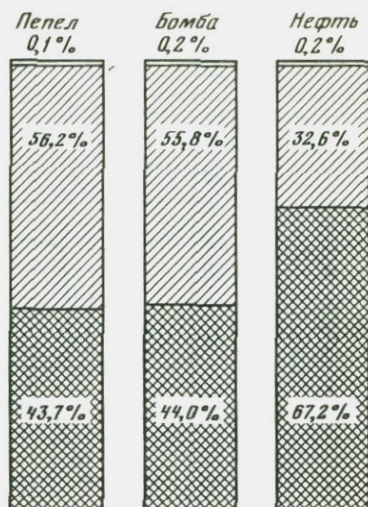
На диаграмме (рис. 50) показана сравнительная химическая характеристика органического вещества, содержащегося в нефти (сахалинская нефть Восточно-Эхабинского месторождения) и в продуктах вулканических извержений (бомба и пепел вулкана Тятя). Очевидно, что химический состав сахалинской нефти и состав продуктов вулканического извержения сопоставимы. Более высокое содержание тяжелой части в нефтях может быть результатом своеобразия методики анализа, примененной при изучении сахалинских нефтей.

Для сравнительной химической характеристики компонентов сахалинской нефти (нафтеновые кислоты, фенологен-составляющие кислых смол), донных осадков Охотского моря (гуминовые кислоты) и пепла курильского вулкана Тятя (ацетоновый экстракт)¹ была применена методика

¹ Экспериментальная работа была выполнена в лаборатории О.Б. Максимова в ТИБОХé при участии С.А. Мохневой.

Рис. 50. Сравнительный химический состав органического вещества пепла, вулканической бомбы и сахалинской нефти

1 — аминокислоты и другие водорастворимые соединения; 2 — насыщенные и ароматические углеводороды, смолы (растворимые в горячем хлороформе); 3 — полициклические арены и тяжелые гетероатомные системы, смолы и асфальтены (растворимые в горячей спиртобензольной смеси)



ТИБОХа [55]. При этом определение функциональных групп этих объектов проводилось по следующим методикам: карбоксильные группы — высокочастотным титрованием (и Са-ацетатным методом), сумма карбоксильных и гидроксильных групп — высокочастотным титрованием (гидроксильные группы определялись по разности), общая кислотность — баритовым методом, карбонильные группы — по Фритцу с солянокислым гидроксиланом, хиноидные группы — амперометрическим титрованием.

Кроме того, в некоторых пробах было проведено определение содержания углерода и водорода, и сняты ИК-спектры (рис. 51). ИК-спектры фенологена сахалинской нефти, гуминовых кислот донных осадков Охотского моря и продуктов омыления фенологена и гуминовых кислот снимались с применением призм из NaCl и LiF в виде тонкого слоя анализируемого вещества между пластинками. ИК-спектры ацетонового и спиртобензольного экстрактов пепла вулкана Тятя снимались с призмой из KBr в виде запрессованных таблеток, а хлороформенного экстракта этого же пепла — в виде раствора в хлороформе. На рис. 51 видно, что ИК-спектры имеют общий характер.

Результаты описанного выше исследования суммированы в табл. 30 в форме, предназначенной для сравнительного анализа. Из таблицы следует, что по характеристике, полученной в результате ИК-спектроскопии (с учетом данных газожидкостной хроматографии) и по содержанию функциональных кислородсодержащих групп, фенологен сахалинской нефти, гуминовые кислоты донных осадков Охотского моря и ацетоновый экстракт пепла курильского вулкана имеют близкие показатели. При сравнении изотопного состава углерода пепла вулкана Тятя и гуминовых кислот донных осадков Охотского моря, с одной стороны, и углерода во фракциях сахалинской нефти — с другой отмечается общий характер изменения изотопного состава углерода.

На основании описанного экспериментального материала можно предположить существование следующей генетической цепочки: пепел курильского вулкана Тятя → донные осадки Охотского моря → сахалинская нефть. В более общем виде эта зависимость между вулканическими пеплами,

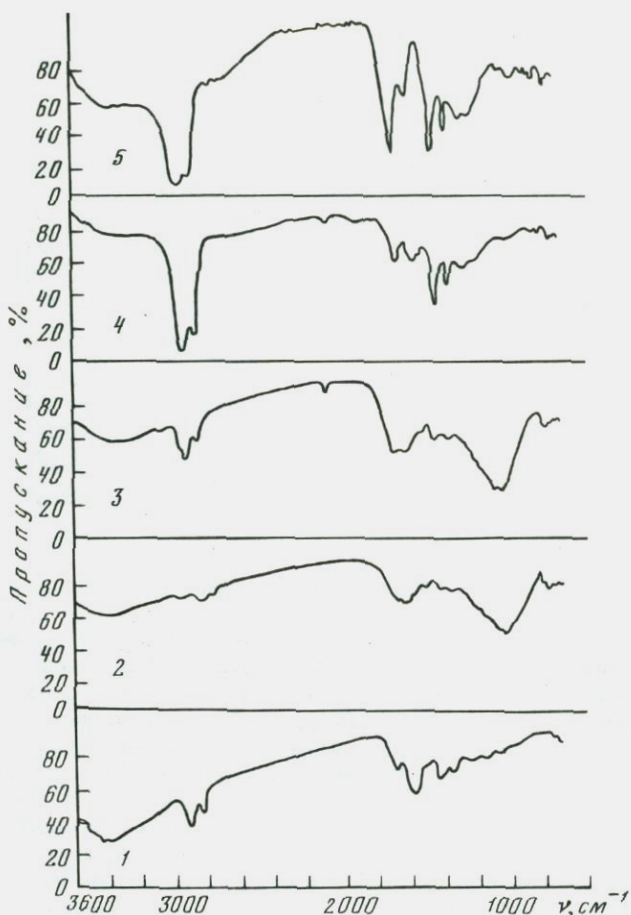


Рис. 51. Сравнительные ИК-спектры

1 — ацетоновый экстракт пепла вулкана Тятя; 2 — гуминовые кислоты донных осадков Охотского моря; 3 — омыленные гуминовые кислоты донных осадков сахалинской нефти; 4 — фенологен сахалинской нефти; 5 — омыленный фенологен сахалинской нефти

морскими осадками и нефтью (включая и терригенную биоорганику) для системы "вулкан—океан" может быть изображена в виде следующей схемы:



Т а б л и ц а 3 0
Сравнительная химическая характеристика компонентов нефти, морских осадков
и вулканического пепла

Наименование объекта	Содержание элементов, вес. %		Характеристика по ИК-спектрам	Содержание функциональных групп, мг-экв/г						
	С	Н		карбоксильные группы		карбоксильные группы + гидроксильные группы	гидроксильные группы	общая кислотность	карбоксильные группы	хиноидные группы
				ВЧ-титрование	Са-ацетатный метод					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Нафтенновые кислоты сахалинских нефтей	72,11 72,38	10,99 11,09	Структура с углеводородными группами: CH , CH_2 , CH_3 и с кислородсодержащей группой COOH	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Фенологен сахалинской нефти	84,55	10,85	Система ароматического характера с заместителями: алкилами, группами COOH , CO , OH , фенокси, хиноидными	1,19	1,19 1,10	5,15	3,96	5,12	1,69	0,32 0,46
Омыленный фенологен сахалинской нефти	74,14 74,30	10,70 10,88	Характер спектра тот же. Более ярко выражены группы: COOH , CO , OH (с внутримолекулярной водородной связью)	1,30	1,23 1,33	6,18	4,88	5,94	1,68	0,46 0,50
Гуминовые кислоты морских осадков	Не опр.	Не опр.	Система ароматического характера с группами: COOH , CO , OH , хиноидной	1,86	1,83 1,88	6,92	4,06	6,88	1,25	0,40 0,52 0,52
Омыленные гуминовые кислоты морских осадков	То же	То же	Характер спектра тот же. Больше COOH -групп и алкильных радикалов	1,68	1,49 1,66	9,96	8,28	9,91	1,09	1,28 1,47

Таблица 30 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Экстракт пепла вулкана Тятя 1: Хлороформен- ный	79,01 79,05	10,02 10,17	Смесь насыщенных и ароматических углеводородов и, в основном, смол, содержащих кислородные соединения типа эфиров бензойной кислоты или с кетонной группировкой $\begin{array}{c} \quad \quad \\ -C=C-C-C \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad O \end{array}$	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Ацетоновый	Не опр.	Не опр.	О-производные ароматических углеводородов с COOH- и CO-группами. Возможны сопряженные циклы	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же
Спиртобен- зольный	То же	То же	Многокомпонентная гетероатомная смесь в основном полициклических ароматических соединений с заместителями — низшими алкилами, а также группами COOH, фенольными, CO, NH. Возможны ароматические хиноидные системы, соединения с внутримолекулярной водородной связью, соединения типа ароматических кислот, кетонов, сложных эфиров, фенолов.	"	"	"	"	"	"	"

ПРИРОДА КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ

Несколько слов о биогенной или абиогенной природе компонентов, составляющих нефть.

Считая, что накопленный материал доказывает биологическую природу некоторых компонентов нефти, нельзя не отметить наличие в нефти многих углеродсодержащих соединений, не имеющих очевидных двойников среди биогенных продуктов. Причем число таких соединений по мере изучения состава нефтей возрастает (например, неопентан, адамантан).

Уместно напомнить слова геохимика В.Г. Мейнштейна: "Основным недостатком большинства абиотических теорий происхождения соединений углерода в породах, является, по-видимому, неспособность этих теорий предложить правдоподобный источник абиотических реагентов и катализаторов" [54]. Очевидно, что в данном случае этот недостаток не имеет места. Приведенный в этой книге материал вполне определенно указывает на вулканический процесс, как на источник "абиотических реагентов и катализаторов".

Положение, сложившееся в настоящее время в вопросе происхождения нефти, М.К. Калинин характеризует следующими словами: "К представлениям об абиогенном происхождении нефти наметились три подхода. Многие исследователи считают, что после открытия процесса образования углеводородов в современных осадках и установления в нефтях унаследованных от органических остатков соединений биогенное происхождение нефти столь очевидно, что не стоит тратить время и средства для критики представлений об абиогенном происхождении ее. Эти представления в конечном счете сами отпадут, будучи опровергнуты всем комплексом фактических данных. Другие исследователи считают, что поскольку при решении вопроса о генетической связи нефти и газа с определенными осадочными отложениями в некоторых регионах наталкиваются на трудности, то, наряду с биогенным, возможно также образование нефти абиогенным путем. Наконец, по мнению третьих, господствовавшая в течение долгого времени гипотеза биогенного происхождения, возникшая очень давно, является консервативной и должна уступить место новой, прогрессивной" [25, с. 3].

Нам представляется правильным следующее представление о природе нефтей, которое в основном относится к нефтям, сформировавшимся в районах активной вулканической деятельности. Такие нефти могут иметь двойственную природу, т.е. наряду с биогенным материалом содержать определенное (пока не установленное) количество абиогенного вещества, поставляемого на поверхность Земли в результате вулканических процессов. Это положение имеет не только чисто теоретическое, но и практическое значение; учитывается, что правильное направление поисково-разведочных работ на нефть и газ зависит от точки зрения на условия их образования.

Взгляд на нефть, как на смесь органических соединений, имеющую двойственный генезис, в принципе не является новым. Например, Дж. Эглингтон пишет: "Кероген, нефть и битумы содержат большой ряд соединений, главным образом сложных углеводородов, строение которых лишь частично сходно со структурой биоллипидов, предположительно являющихся источником их образования" [87].

Более определенно говорит о двойственном происхождении соединений, составляющих нефть, Р. Робинсон [104], который относительно нефтяных углеводородов считает, что они могут быть как биогенными, так и абиогенными. Он полагает, что доказательства биогенеза бесспорны, но они

относятся только к части нефтяных компонентов. По его мнению, сырая нефть подобна смеси, которую можно ожидать в результате гидроформинга соединений, полученных при синтезе по Фишеру—Тропшу. Автор полностью разделяет эти представления Р. Робинсона.

Весьма четко такого рода взгляды сформулированы академиком А.И. Опариним: "Конечно, чем древнее исследуемые породы, тем результаты абиогенных процессов должны были бы выявляться отчетливее. Так, например, Р. Робинсон, изучая образцы нефти, полученной из различных месторождений, обратил внимание на то, что сырая нефть более древнего происхождения содержит вещества, очень далеко стоящие от биохимических соединений, но легко возникающие абиогенным путем. Однако это положение еще далеко не всем представляется в достаточной степени убедительным и именно отсутствие надежных критериев биогенного или абиогенного происхождения природных органических веществ обуславливает острые споры между сторонниками минерального и биологического происхождения нефти.

Конечно, ни одна ни другая, крайняя в этом отношении точка зрения, не может считаться приемлемой. Понятно, что вошедшие в состав осадочных пород синтезированные органические вещества, претерпев ряд изменений в процессе геохимического распада и вторичного синтеза, дают начало образованию источников нефти. Но нельзя отрицать и того, что в сложных условиях земной коры происходили (да и сейчас происходят) многочисленные абиогенные синтезы, основанные на минеральных, каталитических процессах, исходным сырьем для которых являлись и являются как неорганические формы углерода, так и продукты распада современной и древней органики.

По мере развития жизни биогенные процессы приобретали все больший и больший удельный вес в синтезе органических веществ, но в более древние периоды существования Земли, особенно до возникновения жизни, абиогенные процессы имели монопольное значение и только позже они были заслонены биосинтезом" [57, с. 330].

ГЛАВА IV

РОЛЬ ВУЛКАНИЗМА В ВОЗНИКНОВЕНИИ ЖИЗНИ

Роль вулканизма в формировании биосферы и в возникновении жизни в широком плане освещена в специальной монографии [43]. В этой главе рассматривается только одна из сторон этой проблемы — вопрос о роли вулканизма в возникновении жизни в связи с образованием вулканогенного органического вещества.

Начиная с древнейших времен, вопрос о происхождении жизни на Земле привлекает к себе внимание человека. Помимо научного и познавательного значения, этот вопрос имеет и большое мировоззренческое значение.

В наши дни все более четко вырисовываются контуры большой и сложной теории возникновения и развития жизни. Эта теория, основанная на материалистическом и диалектическом подходе к явлениям природы, рассматривает жизнь как явление, относящееся не только к планете Земля, но и ко Вселенной в современном понимании этого слова.

Основоположник этой теории, впервые опубликовавший ее ведущие положения еще в 1924 г. [56] — академик А.И. Опарин.

Ниже в краткой форме излагаются ее основные положения, относящиеся к начальному, добиологическому этапу эволюции, с включением в ее отдельных периодов, связанных с ролью вулканических процессов.

Жизнь на Земле в соответствии с этой теорией является в своей основе одной из форм эволюции углерода в природе. Говоря в общей форме — химическая основа жизни углерод-органическая, а более конкретно — белково-нуклеиново-водная.

Первоисточник углеродистых и ряда других химических соединений, необходимых для возникновения живого — комплекс физических и химических процессов, которые, по-видимому, широко и непрерывно протекают во Вселенной. Эти процессы для Солнечной системы суммированы Г.В. Войткевичем:

“1. Происхождение Солнечной системы связано с происхождением химических элементов: вещество Земли с веществом Солнца и других планет в далеком прошлом находилось в условиях ядерного синтеза.

2. Последним этапом ядерного синтеза было образование тяжелых химических элементов, включая уран и трансураниевые элементы...

3. Естественно, что Земля и планеты возникли из того же вещества, что и Солнце. Исходный материал для построения планет был первоначально представлен разобщенными ионизированными атомами. Это был в основном звездный газ, из которого при охлаждении возникли молекулы, жидкие капли, твердые тела-частицы.

4. Конденсация солнечного газа в зависимости от гелиоцентрического расстояния привела к фракционированию химических элементов и дала химически различные продукты, что отразилось на составе планет и метеоритов...” [9].

В конце остывания первичной газовой туманности в результате каталитических реакций из элементов образовались химические, в том числе углеродсодержащие соединения. Атмосферы звезд, скопления газопылевой материи (небула), кометные сгустки и межзвездное пространство содержат в себе обильное количество углерода и его соединений, это подтверждается современными спектральными и радиоастрономическими данными. В конце 30-х годов в спектре некоторых горячих звезд были обнаружены линии поглощения, принадлежащие циану (CN), метиновой группе (CH) и ионизированной метиновой группе (CH^+). В 1963 г. было открыто межзвездное поглощение гидроксильной группы (OH), а в 1968 г. были найдены молекулы воды, аммиака, формальдегида (CH_2O), окиси углерода (CO), синильной кислоты (HCN). За пять лет, с 1968 г. по 1973 г., было обнаружено более двадцати новых молекул, в том числе метилацетилен (CH_3CCH) и ацетальдегид (CH_3CHO). За исключением водорода (H_2) и CO, линии которых были обнаружены в УФ-спектрах звезд, все остальные соединения были идентифицированы по их радиолиниям. В 1974 г. в атмосфере кометы Когоутека открыты радиолинии молекул синильной кислоты, метилциана (CH_3CN) и метилового спирта (CH_3OH).

В табл. 31 перечислены углеродсодержащие соединения, обнаруженные в межзвездном пространстве до 1975 г. Как видно в таблице, наиболее сложными молекулами из числа найденных в межзвездном пространстве является молекула цианацетилена.

К 1982 г. в межзвездном пространстве уверенно обнаружено 49 химических соединений, в том числе с 13 атомами (например, цианпентаацетилен). Указанные органические соединения могут возникать, существовать и эволюционировать при температуре от 3000°K (что характерно для углеродистых звезд) до $1,8^\circ\text{K}$ (в пылевых облаках). На основании современного уровня знаний можно прийти к заключению, что условия для синтеза углеродсодержащих соединений существовали уже на стадии протопланетной дискоидальной солнечной небулы и абиогенные углеродистые соединения содержались в протопланетном облаке. Земля могла еще в процессе своего образования получить некоторое количество органических соединений с мелкими телами — планетезималями, которые образовались аккумуляцией частиц "пыли" исходного протопланетного облака. Планетезимали включали все нелетучие вещества первичного пылевого облака (силикаты и их гидраты, металлы — в том числе железо, их окислы, сульфаты, карбиды и частички самородного углерода), а также некоторое количество воды (в форме гидратов аммонийных солей) и органических веществ (углеводородов).

Дальнейшее объединение планетезималей привело к образованию планет земного типа. Зима, благодаря внутренней энергии, разделялась на ядро, мантию и кору. Этот механизм объясняется вторичным расплавлением за счет радиоактивного нагрева и нагрева от экзотермического эффекта завершения формирования земного ядра [57].

Таким образом, Земля уже при своем формировании получила запас образовавшихся еще в космосе абиогенных органических молекул со структурами различной сложности.

По данным Б.Ю. Левина [38], эти органические соединения, вошедшие в состав Земли, при ее аккумуляции первоначально составили, вероятно, 0,01% ее общей массы. В дальнейшем какая-то часть этих соединений подвергалась изменениям во время разогревания Земли и протекания других внутриземных процессов (термодинамические расчеты показывают, что органические соединения в значительной степени защищены от термического разложения высокими давлениями земных недр,

Таблица 31
Молекулы, обнаруженные
в межзвездном пространстве [85]

Молекулы	Автор, год	Молекулы	Автор, год
H ₂	G.R. Caruthers, 1970	H ¹³ C ¹⁴ N	"
¹⁶ OH	S. Weinred at al., 1963	OCS	K.B. Jefferts, at al., 1971
¹⁸ OH	A.E.E. Rogers at al., 1966	H ¹² C ¹⁶ O	L.E. Snyder at al., 1969
SiO	R.W. Wilson at al., 1971	H ¹³ C ¹⁶ O	B. Zuckerman at al., 1969
H ₂ O	A.C. Cheung at al., 1969	H ₂ ¹² C ¹⁶ O	F.F. Gardner at al., 1971
NH ₃	" 1968	HNCO	"
¹² CH ⁺	T. Dunham, 1937	H ₂ CS	M.W. Sinclair at al., 1971
¹³ CH ⁺	V.J. Bortolot, 1969	HCOOH	B. Zuckerman, 1971
CH	T. Dunham, 1937	HC≡C—C≡	B.E. Turner, 1971
CN	W.S. Adams, 1938	≡N	
C ¹⁶ O	A.M. Smith at al., 1970	CH ₃ OH	J.A. Ball et al., 1970
¹³ C ¹⁶ O	" , 1971	CH ₃ C≡N	P.M. Solomon at al., 1971
¹² C ¹⁸ O	A.A. Penzias at al., 1971	HCONH ₂	R.H. Rubin at al., 1971
CS	"	CH ₃ C≡CH	L.E. Shyder at al., 1971
H ¹² C ¹⁴ N	L.E. Snyder at al., 1971	CH ₃ CHO	J.A. Ball at al., 1971
		HNC	L.E. Snyder at al., 1971

см., например [86]). Образовавшиеся при этих процессах летучие продукты выделялись в основном при вулканических извержениях из земных недр и создавали доактуалистическую атмосферу нашей планеты и ее гидросферу. Одновременно в результате вулканических процессов из верхних геосфер Земли могло выбрасываться органическое вещество, захваченное из протопланетного облака и в какой-то степени измененное. По мнению С. Фокса, "не исключено, что обнаруживаемые на современной Земле ювенильные органические вещества возникли путем абиогенного превращения простых органических молекул, поступивших из протопланетного облака" [85, с. 39]. Летучие продукты в основном были представлены такими газами, как CO₂, CO, CH₄, N₂, NH₃, H₂ и парами воды. Эта парогазовая смесь могла служить в дальнейшем исходным продуктом для синтеза ряда предбиологических соединений, как в условиях вулканического процесса (например, в пеплово-газовом облаке), так и на поверхности Земли. Источником энергии, необходимой для взаимодействия компонентов доактуалистической атмосферы, явились наряду с их собственной внутренней энергией также внешние источники. К ним относятся в первую очередь коротковолновые ультрафиолетовые лучи, непоглощенные озоновым экраном атмосферы, а также радиоактивные излучения некоторых элементов земной коры и электрические разряды в земной атмосфере (в том числе и при вулканических извержениях). Как показывает опыт, даже простое нагревание, реакционной смеси способствует образованию биологически важных соединений. В условиях примитивной Земли такие локальные разогревы могли иметь широкое распространение, например в районах вулканической деятельности. Кроме того, ударные волны (возникающие при вулканических извержениях, падении метеоритов) также стимулировали синтетические процессы. Естественно предположить, что такой синтез особенно интенсивно происходил в районах активной вулканической деятельности, где на различных этапах вулканического процесса в пеплово-газовых тучах вулканических

извержений и других местах могли проходить крупномасштабные органические реакции. В дальнейшем из относительно небольшого числа предбиологических соединений образовались биологические полимеры — макромолекулы, также с использованием этих же форм энергии и свойств природных катализаторов.

В итоге химическая эволюция привела к образованию на Земле фазообособленных систем, которые вследствие естественного отбора превратились в предшественников жизни — “пробионтов”, а затем в первичные живые организмы. Это усложнение абиогенных простейших органических соединений происходило под влиянием различных факторов окружающей среды, одним из которых могла быть адсорбция органических соединений на поверхности минералов и горных пород. В связи с этим В.А. Отрощенко пишет: “95% современной земной коры состоит из пород вулканического происхождения, среди которых наиболее распространенными являются базальты. Разнообразие химического и минерального состава вулканических пород, а также различия в молекулярной структуре органических соединений, по-видимому, обеспечивали различия в процессах адсорбции. В результате могло происходить дифференцирование органических молекул на минеральной поверхности. Таким образом, различия в процессах адсорбции могли предопределить образование органическими соединениями химически дифференцированных фазообособленных систем” [58]. Весьма вероятно, что соединения синтезированные на минералах (или осевшие на них), были защищены от последующего разрушения именно в результате сорбции их минералами.

На основании изложенного вполне четко вырисовывается роль вулканических процессов как природных генераторов органических соединений, поставляющих в течение геологической истории Земли на ее поверхность значительные количества предбиологических соединений. Это создавало предпосылки для начала эволюционного перехода от неживого к живому, в первую очередь в районах активной вулканической деятельности. Строго говоря, такой эволюционный процесс не имеет ни начала, ни конца, он также бесконечен, как и материя. Он связан с космическим явлением — происхождением элементов, их взаимодействием в протопланетном облаке, в условиях земных недр и т.п. Но относительно земной поверхности, ограничивая это явление земными рамками, правомерно говорить о вулканическом извержении как о предполагаемом начале жизнеобразующего процесса.

В главе I этой книги вулканическое предбиологическое вещество охарактеризовано с химической стороны. Здесь уместно упомянуть о биохимическом значении отдельных компонентов этого вещества.

Как известно, живая материя состоит на 90% из таких элементов, как углерод, водород, азот и кислород. Кроме того, к этим “биоэлементам” относят серу и фосфор. Все эти шесть элементов содержатся в вулканогенном углеродсодержащем веществе и составляют его основную массу. Среди углеродсодержащих компонентов вулканогенного вещества, найдены представители основных групп соединений, необходимых для жизнедеятельности — нуклеиновых кислот и белков.

Образование систем типа нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) явилось решающим шагом в процессе протобиогенеза. Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) представляют собой цепочки нуклеотидов — с небольшим числом разноименных составляющих — это аденин, тимин, гуанин, цитозин, моносахар, дезоксирибоза и фосфат. В отличие от ДНК в рибонуклеиновых кислотах (РНК) тимин замещен урацилом, дезоксирибоза — рибозой. Итого в состав нуклеиновых кислот входит 8 компонентов:

5 оснований, 2 сахара и 1 фосфат. Белковая молекула, хотя она имеет высокий молекулярный вес, состоит, аналогично только из двадцати аминокислот. Из этих 28 компонентов, составляющих по образному выражению С. Поннамперумы "основу жизни", в вулканических продуктах идентифицировано 18. Среди азотсодержащих циклов нуклеотидного типа обнаружен урацил (или соединение, близкое ему по составу). Возможно, это аналог (или производное) урацила; не исключено, что это соединение является продуктом термической деструкции гуанина или аденина. Помимо урацила, найдены тимин и гуанин (подробнее см. гл. II).

Вулканогенные аминокислоты представлены пятнадцатью α -аминокислотами белкового типа. Кроме того, в вулканогенном веществе обнаружено еще шесть соединений, состав которых нерасшифрован — возможно, среди них имеются и аминокислоты. Наряду с аминокислотами в свободной форме в вулканогенном материале содержится (по-видимому, полимерное) вещество, которое при кислотном гидролизе образует основную массу вулканогенных аминокислот (см. табл. 7). Образование похожего полимерного соединения замечено и при лабораторных абиогенных синтезах. Не исключено, что упомянутые полимерные системы, синтезированные в экстремальных условиях вулканического процесса и осевшие на ювенильном пепле, являлись примитивными кодирующими формами белков ("предкод"). На возможную кодирующую роль полимеров указывает, в частности, С. Фокс, который считает к тому же, что "предкод развивался в соответствии с гипотезой "белки сначала"; впоследствии возник современный механизм кодирования, и считывание информации с нуклеиновых кислот стало первых этапов в жизненном цикле клетки" [85, с. 276].

Помимо аминокислот, обнаружено большое число (около 50) вулканогенных аминосоединений, возможно близких по строению к некоторым белковым аминокислотам (рис. 28—30). Число таких свободных аминосоединений резко возрастает при кислотном гидролизе, что, в свою очередь, свидетельствует о присутствии в вулканогенных химических продуктах полимерных аминосоединений, не являющихся полимерами аминокислот, но близких к ним.

Помимо компонентов нуклеиновых кислот и белков, в продуктах вулканических извержений — ювенильных пеплах и вулканических бомбах, найдены порфирины и металлопорфирины [31—33]. Порфирины относятся к той группе соединений, которые могли абиогенно синтезироваться в период химической эволюции. Соединения этой группы входят в состав пигментной системы фотосинтезирующих организмов и принимают участие в фотохимических и окислительных превращениях энергии в живой клетке.

При синтезе порфиринов в пеплово-газовой вулканической туче частицы пепла помимо каталитического действия могут играть и роль минеральных матриц. Возможно, это относится и к другим соединениям, например абиотическим нуклеиновым кислотам (известно, что фосфаты могут быть матрицами при синтезе нуклеиновых кислот [105]).

В результате работ, проведенных под руководством проф. И.А. Егорова (Институт биохимии АН СССР), было установлено наличие в вулканических пеплах абиогенных комплексов протопорфиринов с аминокислотами. Это позволило авторам настоящей работы предположить, что такие соединения могли возникнуть в период добиологической эволюции и представляли собой промежуточные звенья между абиогенно-синтезированными молекулами аминокислот и порфиринов, с одной сто-

роны, и пигмент-белковыми комплексами живых систем — с другой [32, с. 1486].

Полученные современные сведения позволяют предположить, что макромолекулы, близкие к биополимерам земного типа, являются основной структурной организацией живой материи и в условиях других планет [72]. Мнение об универсальности углеродной основы жизни поддерживается рядом исследователей и подтверждается расчетами квантовой химии, хотя в принципе возможны живые системы на иной химической основе.

Возникновение жизни на Земле в результате ряда физических и химических процессов, связанных на определенном этапе с вулканическими явлениями, не могут быть, вероятно, уникальным явлением для Вселенной. В связи с этим следует обратить внимание на распространенность вулканизма в Солнечной системе. За последние годы получены данные, свидетельствующие о вулканической деятельности на Луне, Марсе, Венере, Меркурии, в системе Юпитера. Особенно впечатляющие свидетели вулканической деятельности обнаружены на Марсе. В его низких северных широтах расположено множество вулканических куполов. Среди них четыре гигантских вулканических щита, крупнейший из которых находится в области Никс Олимпика. Здесь возвышается громадный вулканический конус с поперечником основания в 500 км. Никс Олимпика значительно крупнее, чем величайшая на Земле 225-километровая вулканическая постройка на Гавайских островах с главным кратером Мауна-Лоа. На спутнике Юпитера — Ио, автоматическая межпланетная станция США "Вояджер-1" в 1979 г. запечатлела киносъемкой 8 несомненно действующих вулканов с выбросом продуктов извержения на высоту до 400 км над поверхностью Ио. При этом было замечено, что некоторые вулканы расположены на Ио в центре свежих лавовых образований. Изучение планет Солнечной системы и их спутников только начинается и несомненно ближайшее будущее принесет дальнейшие доказательства широкой распространенности вулканических явлений в космосе.

Наличие жизни на планетах без звезд как мощного источника энергии и в межзвездной среде маловероятно.

"Сложилось мнение, — пишет А.Г. Камерон, что планетные системы имеют очень широкое распространение не только в нашей Галактике, но и во всей Вселенной, что в значительной части этих планетных систем существуют планеты, пригодные для жизни, что общие геохимические условия этих планет сходны с геохимическими условиями на Земле и что развитие жизни и, возможно, разумных существ является весьма распространенным явлением" [26]. К этому следует добавить, что только в нашей Галактике, по-видимому, не меньше 10^{11} планетных систем [66]. Х. Шепли [106] считает, что существует примерно 10^8 планет, почти во всех отношениях похожих на Землю, и не исключено, что на них есть жизнь. Ряд ученых придерживается противоположного мнения.

Очевидно, что вулканизм представляет собой явление космического масштаба и модель возникновения жизни на Земле, связанная с вулканизмом, может иметь, по-видимому, в значительной степени универсальный для Вселенной характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитический материал, полученный в период 1973—1981 гг. при изучении химического состава углеродсодержащего вещества, выделенного из продуктов вулканических извержений, свидетельствует о наличии в ювенильных пеплах и вулканических бомбах нелетучих органических соединений разных классов.

Данные о содержании органического вещества в продуктах вулканических извержений, на которых базируется основной вывод о присутствии этого вещества в вулканических продуктах, суммированы ниже. С помощью метода экстракции были получены следующие результаты (вес.%, считая на породе):

1. Лаборатория физико-химических методов анализа СахКНИИ. Все проанализированные пробы пепла семи вулканов Тихоокеанского геодинамического пояса (табл. 7) содержат органическое вещество в пределах 0,042—0,24, преимущественно от 0,06 до 0,08 (без очистки от вулканической серы).

2. Битуминологическая лаборатория ВНИГНИ Министерства геологии СССР. Проба пепла вулкана Тятя — 0,023 (очищено от вулканической серы).

3. Лаборатория космической биохимии Института биохимии АН СССР. Пробы пепла вулкана Тятя и Толбачик — соответственно 0,053 и 0,032 (без очистки от вулканической серы).

Независимо от экстракции о наличии органического вещества можно судить по содержанию в породе органического углерода, т.е. углерода, входящего в состав органических соединений ($C_{орг}$). Приводимые ниже результаты анализа (в вес.%, считая на породе) свидетельствуют о наличии $C_{орг}$ в ювенильном пепле и вулканических бомбах.

1. Лаборатория физико-химических методов анализа СахКНИИ. $C_{орг}$ обнаружен в 20 пробах пепла вулкана Алайд (извержение 1972 г.). Содержание $C_{орг}$ колеблется от 0,05 до 0,14.

2. Битуминологическая лаборатория ВНИГНИ Министерства геологии СССР. Содержание $C_{орг}$ в пробе вулкана Тятя для двух параллельных определений составило 0,04 и 0,07.

3. Битуминологическая лаборатория ВНИГРИ Министерства геологии СССР. Содержание $C_{орг}$ в пробах пепла вулкана Тятя и Толбачик, было соответственно 0,07 и 0,12. В бомбах вулкана Толбачик (3 образца) этот показатель равен 0,045, 0,07 и 0,09.

Весьма сложной задачей является выяснение генезиса соединений, образующих это углеродистое вещество, имеют ли они биогенное или абиогенное происхождение, являются ли остатками или фрагментами какой-либо живой материи или синтезируются абиогенным путем в вулканическом процессе. Задача осложняется отсутствием надежных критериев, позволяющих судить об абиогенности или биогенности соединения, а в нашем

случае затрудняется еще и содержанием ряда соединений в микро- и ультрамикроколичествах. Наиболее убедительный аргумент в пользу абиогенности этих соединений (помимо значительного числа упомянутых в тексте факторов, косвенно свидетельствующих об их абиогенности) — это аналогия в физических и физико-химических условиях природного вулканического извержения и лабораторных опытов по абиогенному синтезу предбиологических соединений. Образование вулканогенного органического вещества связано с единым по своему характеру высокопроизводительным процессом. Пути синтеза этого вещества могут быть различными. Оно может возникать в магматическом очаге, в пузырьках магмы и в пустотах вулканических бомб, в пеплово-газовом эруптивном столбе.

Изучение эруптивного столба привело к заключению, что он представляет собой генератор углеродистых соединений с флюидизированным катализатором, своеобразный плазменно-химический реактор.

Значительное сходство химического состава вулканогенного органического вещества с органическим веществом метеоритов — углистых хондритов — позволяет рассматривать в качестве одного из вероятных источников вулканогенных углеродистых соединений протопланетное облако, из которого это вещество (или некоторые его исходные составляющие) могло попасть в тело Земли, а позднее в верхние геосферы, возможно, благодаря механизму "зонной плавки", в соответствии с известной гипотезой академика А.П. Виноградова.

Не исключено, что на поверхность Земли в процессе вулканического извержения поступает углеродсодержащее вещество, образовавшееся из разных источников, указанных выше.

По своей химической структуре и свойствам органические соединения, обнаруженные в продуктах вулканической деятельности, могут быть разделены на две группы. Основную массу (~99,8%) составляют тяжелые углеводороды и гетероатомные системы относительно высокого молекулярного веса. Среди углеводородов идентифицированы: парафины с прямой цепочкой состава $C_{15}-C_{36}$, парафины с разветвленной цепочкой $C_{18}-C_{26}$, моноциклическая ароматика, ароматические полициклические углеводороды (пирен, флуорантен, 3,4-бензпирен, 1,12-бензперилен, коронен, гибридные углеводородные структуры типа аценафтена). Найдены также представители других групп: ароматические альдегиды, асфальтены, высококипящие гетероатомные соединения, включающие, помимо углерода и водорода, серу, азот, кислород, хлор. В значительно меньшем количестве (~0,2%) содержатся более простые и более низкокипящие соединения, которые условно названы предбиологическими¹. К ним относятся аминокислоты, аминсахара, углеводы, азотсодержащие циклические компоненты нуклеиновых кислот (пиримидинового и пуринового ряда), порфирины и некоторые другие.

В целом вулканогенное органическое вещество можно охарактеризовать как многокомпонентную смесь в основном высококипящих органических соединений сложной структуры.

Представление о степени изученности углеродсодержащих структур, обнаруженных в продуктах вулканических извержений — пепле и бомбах, дает табл. 32, в которой суммированы все последние полученные данные. В этой таблице перечислены идентифицированные органические соедине-

¹ По своему значению для химической добиологической эволюции углеводороды также могут быть отнесены к биологически важным соединениям, если рассматривать их как основу сложных преджизненных систем, которые могли образоваться в результате постоянно протекающих в природе химических процессов.

Таблица 32
Сложные органические соединения, найденные
в продуктах вулканических извержений
(сводная таблица)

Наименование соединения	Примечание
<i>Аминокислоты</i>	
Аспарагиновая кислота	Обнаружены в ювенильном пепле вулканов Тятя и Толбачик и в шлаковых бомбочках вулкана Толбачик. Идентифицированы с помощью аминоксализаторов
Треонин	
Серин	
Глутаминовая кислота	
Пролин	
Аланин	
Глицин	
Валин	
Изолейцин	
Лейцин	
Фенилаланин	
Гистидин	
Тирозин	
Лизин	
Аргинин	
<i>Аминосахара</i>	
2-амино-2-деокси-D-глюкоза	Обнаружены в гидролизате водно-спиртового экстракта пепла вулкана Тятя
2-амино-2-деокси-D-галактоза	
<i>Углеводы</i>	
Глюкоза	Идентифицированы в ювенильном пепле вулканов Тятя и Толбачик путем хроматографии на бумаге
Арабиноза	
<i>Углеводороды</i>	
Парафиновые углеводороды с прямой цепочкой атомов углерода (нормального строения, общая формула C_nH_{2n+2})	Идентифицированы с помощью газожидкостной хроматографии в ювенильном пепле и бомбах вулканов Тятя и Толбачик
+ $C_{15}H_{32}$	
+ $C_{16}H_{34}$	
+ $C_{17}H_{36}$	
+ $C_{18}H_{38}$	
+ $C_{19}H_{40}$	
+ $C_{20}H_{42}$	
+ $C_{21}H_{44}$	
+ $C_{22}H_{46}$	
+ $C_{23}H_{48}$	
+ $C_{24}H_{50}$	
+ $C_{25}H_{52}$	
+ $C_{26}H_{54}$	
+ $C_{27}H_{56}$	
+ $C_{28}H_{58}$	
+ $C_{29}H_{60}$	
+ $C_{30}H_{62}$	
+ $C_{31}H_{64}$	
+ $C_{32}H_{66}$	
+ $C_{33}H_{68}$	
+ $C_{34}H_{70}$	
+ $C_{35}H_{72}$	
+ $C_{36}H_{74}$	

Т а б л и ц а 32 (продолжение)

Наименование соединения	Примечание
Парафиновые углеводороды с разветвленной цепочкой атомов углерода (изостроения, общая формула C_nH_{2n+2})	Идентифицированы с помощью газофиджидкостной хроматографии в ювенильном пепле и бомбах вулканов Тятя и Толбачик
Изо- $C_{18}H_{38}$	
Изо- $C_{19}H_{40}$	
Изо- $C_{20}H_{42}$	
Изо- $C_{21}H_{44}$	
Изо- $C_{22}H_{46}$	
Изо- $C_{23}H_{48}$	
Изо- $C_{24}H_{50}$	
Изо- $C_{25}H_{52}$	
Изо- $C_{26}H_{54}$	
Ароматические (полициклические) углеводороды	Идентифицированы по методу люминесцентной спектроскопии в ювенильном пепле вулканов Тятя, Алаид и Толбачик, и в бомбе вулкана Толбачик
Пирен	
Флуорантен	
3,4-бензпирен	
1,12-бензперилен	
Перилен	
Коронен	
	<i>Основания нуклеиновых кислот</i>
Урацил	Идентифицированы с помощью тонкослойной и ионообменной хроматографии в пепле вулканов Тятя и Толбачик
Тимин	
Гуанин	
	<i>Азотсодержащие циклы</i>
Ксантин	Идентифицированы с помощью ионообменной хроматографии в пепле вулканов Тятя и Толбачик
	<i>Неидентифицированные соединения</i>
Порфирины	В пепле вулкана Тятя по методу флуоресцентной и фосфоресцентной спектроскопии обнаружены порфирины, как в виде комплекса с металлами и аминокислотами, так и в виде свободного основания. В бомбе вулкана Толбачик — в виде комплекса с металлами
Аминокислоты, свободные	При анализе пепла вулкана Тятя на хроматограмме аминокислотных анализаторов найдено шесть нерасшифрованных пиков (соединений)
Аминокислоты, связанные	В результате гидролиза водных экстрактов пепла вулканов Тятя и Толбачик значительно увеличивается содержание аминокислот. Это свидетельствует о наличии в пеплах связанных аминокислот (возможно, пептидов)
Аминосакхара, связанные	Обнаружены в пепле вулкана Тятя. С помощью аминокислотного анализатора в гидролизате (водно-спиртового экстракта) этого пепла найдено два аминосахара
Аминосоединения, свободные и связанные	При анализе на высокочувствительном аминокислотном анализаторе экстрактов и гидролизатов пепла вулканов Тятя и Толбачик наряду с аминокислотами обнаружено значительное число аминосоединений

Т а б л и ц а 32 (окончание)

Наименование соединения	Примечание
Насыщенные углеводороды	В части хлороформенного экстракта (вытяжка n-гексаном) бомбы вулкана Тятя методом газофиджидкостной хроматографии обнаружено, помимо идентифицированных углеводородов (см. выше в этой таблице), также 110 соединений неизвестного состава (вероятно, в основном типа изопарафинов)
Нафтенновые углеводороды	В хлороформенном экстракте пепла вулкана Тятя при помощи масс-спектрометрии найдены соединения, содержащие от одного до пяти нафтенновых циклов
Автоматические (моноклические) углеводороды	В хлороформенном экстракте пепла вулкана Тятя при помощи масс-спектрометрического анализа обнаружены производные бензола
Гибридные углеводородные структуры	В ацетоновом экстракте пепла вулкана Алаид по методу люминесцентной спектроскопии обнаружена гибридная полиаценовая структура с двумя бензольными кольцами и одним гидрированным (возможно, пятичленным) кольцом. В пепле вулкана Толбачик по этому же методу найдена углеводородная гибридная структура типа аценафтена
Соединения типа ароматических альдегидов	При экстракции пепла вулканов Тятя и Алаид замечен аромат ванилина и горького миндаля, вероятно, вызванный присутствием ванилина и бензойного альдегида
Асфальтены	В хлороформенном экстракте пепла вулкана Тятя по масс-спектрометрическому методу найдены высокомолекулярные, полициклические гетероатомные соединения (асфальтены)
Высококипящие гетероатомные соединения кислого характера	В ацетоновом экстракте, полученном из пепла вулкана Тятя, с помощью газофиджидкостной хроматографии найдено более двадцати нерасшифрованных пиков (соединений или групп соединений), содержащих по данным ИК-спектрометрии, группы CN_2 , CH_3 , $C=C$ и $C=O$ (в составе кислот неопределенного характера)
Высококипящие гетероатомные соединения	В спирто-бензольном экстракте пеплов семи вулканов Тихоокеанского кольца обнаружены высококипящие соединения (выкипающие выше $400^\circ C$), содержащие атомы углерода, водорода, кислорода, серы и хлора. По данным ИК-спектрометрии, эта смесь соединений содержит группы CH_2 , CH_3 , $C=C$ и $C=O$ (в кислотах с внутримолекулярной, водородной связью, хинонах, кетонах, сложных эфирах)
Гетероатомные соединения с молекулярным весом выше 10 000	Найдены в пепле вулкана Тятя после экстракции его смесью бензол-метанолом (9:1), обработки полученного экстракта щелочью и разделения щелочной вытяжки на сефадексе. Данные э.п.р. позволяют предположить их сходство с меланинами и гуминовыми кислотами.

ния (60 индивидуальных химических соединений) и группы соединений нерасшифрованного или неполностью расшифрованного состава (14 групп). Каждая из групп состоит из нескольких индивидуальных компонентов, в некоторых группах число таких компонентов более 20. Общее число индивидуальных химических соединений в продуктах вулканических извержений по минимальной оценке превышает 200. Как видно в таблице, значительная часть вулканогенного органического вещества требует расшифровки — идентификации. Это относится к соединениям, находящимся как в свободной, так и в связанной форме.

Следует отметить, что для группы предбиологических вулканогенных соединений характерно наличие связанных гидролизующихся соединений. Изучение химической природы связей в этом вулканогенном веществе представляет большой научный интерес, так как может способствовать выяснению путей химической эволюции, приводящей к образованию преджизненных структур. Указанная таблица, таким образом, является своего рода руководством для дальнейшего изучения вулканогенного органического вещества.

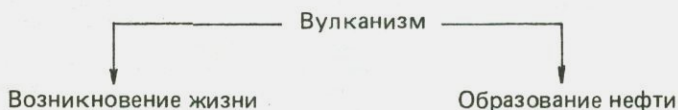
Масштабы образования органических соединений в вулканическом процессе характеризуются следующим показателем. За одно извержение средней силы (например, типа извержения вулкана Тятя в 1973 г.) на земную поверхность поступают десятки тысяч тонн нелетучего углеводородного и гетероатомного вещества.

С геохимических позиций явление образования вулканогенных углеродсодержащих соединений должно рассматриваться как один из этапов на эволюционном пути углерода в природе. Поступление большого количества вулканогенного органического вещества в биосферу (которое ежегодно составляет около 10^6 т) позволяет рассматривать вулканизм как мощный природный фактор, который мог оказать значительное влияние на такие процессы, как нефтеобразование и возникновение жизни.

В связи с этим можно предположить, что нефти, формировавшиеся в вулканически активных районах, имеют двойственную химическую природу, т.е. содержат, наряду с биогенными компонентами, некоторую (пока количественно не определенную) часть и небиеогенных, точнее вулканогенных соединений.

Если рассматривать жизнь как один из этапов эволюции углерода, то на основании указанного фактора можно уточнить источник соединений, положивших начало этапу химической эволюции на Земле, которая привела к возникновению жизни. Явление образования предбиологических соединений в больших масштабах в связи с вулканическими процессами позволяет предположить, что именно в районах активного вулканизма берет начало процесс добиологической эволюции на Земле [43]. Такой взгляд можно рассматривать как дальнейшее развитие материалистической теории происхождения жизни, разрабатываемой школой академика А.И. Опарина.

В заключение следует отметить, что взаимосвязь таких природных явлений, как вулканизм, возникновение жизни и образование нефти, можно схематически изобразить в следующем виде:



В несколько расширенном виде эта зависимость между объектами изображается следующей схемой:



1. *Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А.* Спектрофлуорометрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеониздат, 1981. 216 с.
2. *Бибикова Е.В., Курнозова Т.И., Макаров В.А.* Свинцово-изотопное изучение базальтов Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. — Вулканология и сейсмология, 1979, № 2, с. 77–84.
3. *Бондарев В.Б., Поршнев Н.В.* Количественный анализ продуктов термического синтеза, моделирующего вулканическое извержение, газохроматографическим методом (система $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$). — ДАН СССР, 1980, т. 252, № 2, с. 455–458.
4. *Вдовыкин Г.П.* Углеродистое вещество метеоритов. М.: Наука, 1967. 270 с.
5. *Виноградов А.П.* Зонная плавка как метод изучения некоторых радикальных процессов в Земле. — Геохимия, 1962, № 3, с. 269–270.
6. *Виноградов А.П., Кропотова О.И., Устинов В.И.* Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$. — Геохимия, 1965, № 6, с. 643–651.
7. *Виноградов А.П., Кропотова О.И., Вдовыкин Г.П., Гриненко В.А.* Изотопный состав различных фаз углерода высокоуглеродистых метеоритов. — Геохимия, 1967, № 3, с. 267–273.
8. *Войткевич Г.В.* Химическая эволюция Солнечной системы. М.: Наука, 1979. 46 с.
9. *Войткевич Г.В.* Основы теории происхождения Земли. М.: Недра, 1979. 136 с.
10. *Воронцов-Вельяминов Б.А.* Очерки о Вселенной. М.: Наука, 1964. 552 с.
11. *Галимов Э.М., Кодина Л.А., Генералова В.Н.* Внутримолекулярное распределение изотопов углерода как критерий биологического и небиологического происхождения органических соединений. — Геохимия, 1976, № 1, с. 11–16.
12. *Германов А.И.* О возможном участии органического вещества в геохимических процессах, совершающихся в областях новейшего и современного вулканизма. — Тр. Лаб. вулканол. АН СССР, 1961, вып. 19, с. 165–182.
13. *Горохов В.К.* Сорбционные свойства свежего вулканического пепла. — Бюл. вулканол. станций, 1977, № 53, с. 90–91.
14. *Гребенщиков И.В.* Химические реакции на поверхности силикатов и их значение для техники. — Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, 1937, № 1, с. 12–24.
15. *Гуценко И.И.* Пеплы северной Камчатки и условия их образования. М.: Наука, 1965. 136 с.
16. *Гуценко И.И.* Извержения вулканов мира. М.: Наука, 1979. 476 с.
17. *Т. Дэвни, Я. Гергей.* Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1976. 237 с.
18. *Живлюк Ю.Н., Мандельштам С.Л.* О температуре молний и силе грома. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1961, т. 40, вып. 2, с. 483–487.
19. *Земцов А.Н., Тронь А.А., Мархин Е.К.* Об электрических разрядах в пеплово-газовых тучах, возникающих при вулканических извержениях. — Бюл. вулканол. станций, 1976, № 52, с. 19–23.
20. *Зыкин Б.Н., Подклетнов Н.Е.* О рациональных способах использования сахалинской нефти. — Изв. СО АН СССР. Сер. обществ. наук, 1970, № 6, вып. 2, с. 112–116.
21. *Ильницкий А.П., Белицкий Г.А., Шаббад Л.М.* О канцерогенном полициклическом углеводороде бенз (а) -пирене в выбросах вулканов. — ДАН СССР, 1975, т. 225, № 1, с. 214–216.
22. *Ильницкий А.П., Гельдис В.Ю., Мищенко В.С., Шаббад Л.М.* О роли вулканов в формировании природного уровня канцерогенных веществ. — ДАН СССР, 1977, т. 234, № 3, с. 717–721.

23. *Ильницкий А.П., Виноградов В.Н., Рябчин В.К., Мищенко В.С., Гвильдис В.Ю., Чернышкин В.И., Белицкий Г.А., Шабд Л.М.* Опыт ретроспективного изучения канцерогенного углеводорода бенз(а)-пирена в биосфере. — ДАН СССР, 1979, т. 245, № 1, с. 254—257.
24. *Калинко М.К.* Проблемы нефтегазоносности Востока СССР/Под ред. А.А. Трофимука. М.: Наука, 1967. 25 с.
25. *Калинко М.К.* Неорганическое происхождение нефти в свете современных данных: (критический анализ). М.: Недра, 1968. 336 с.
26. *Камерон А.Г.* Теория происхождения и природа Вселенной. — В кн.: Основы космической биологии и медицины/Под ред. О.Г. Газенко, М. Кальеин. М.: Наука, 1975, т. 1, 45 с.
27. *Капченко Л.Н.* О естественном синтезе углеводородов в земной коре. — Тр. ВНИГРИ, 1963, вып. 212, с. 41—56.
28. *Киселев А.В.* Удельная поверхность адсорбентов разной структуры. — В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 164 с.
29. *Клер М.М.* Приближенно-количественный спектральный анализ минерального сырья, основанный на ослаблении интенсивности спектральных линий на три порядка: Краткое руководство. М.; Госгеолтехиздат, 1959. 58 с.
30. *Ковалев Г.Н., Кутыев Ф.Ш.* Оценка температурных условий в мощных пеплово-газовых струях Толбачинского извержения 1975 г. (Камчатка) по структуре вулканических бомб. — ДАН СССР, 1977, т. 237, № 5, с. 1171—1174.
31. *Колесников М.П., Егоров И.А.* Порфирины в ювенильном вулканическом пепле. — ДАН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 219—222.
32. *Колесников М.П., Егоров И.А.* Абиогенный синтез молекулярных комплексов из аминокислот и порфиринов в связи с проблемой добиологической эволюции. — ДАН СССР, 1978, т. 238, № 6, с. 1483—1486.
33. *Колесников М.П., Воронова Н.И., Егоров И.А.* Металлопорфирины и перилен в продуктах извержения вулканов. — ДАН СССР, 1979, т. 247, № 3, с. 749—752.
34. *Коржинский Д.С.* Проблема спилитов и гипотеза трансвапоризации в свете новых океанологических и вулканологических данных. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1962, № 9, с. 12—17.
35. *Кравцов А.И., Бобров В.А., Кропотова О.И., Мерхинин Е.К., Подклетнов Н.К.* Изотопный состав углерода газов и органических соединений в ювенильном материале вулканической Курило-Камчатской вулканической дуги. — Геохимия, 1979, 10, с. 1554—1559.
36. *Кринов Е.Л.* Метеориты. — В кн.: БСЭ. 3-е изд. с. 149—151.
37. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1971. 56.
38. *Левин Б.Ю.* Органические соединения в Солнечной системе. — В кн.: Проблемы происхождения нефти. Киев: Наук. думка, 1966, 220 с.
39. *Левин Б.Ю., Симоненко А.Н.* Земля среди пыли и камней. — Природа, 1973, № 4. 7 с.
40. *Маргулис М.А., Грундель Л.М., Гарина Е.Л.* Плазмохимический синтез аминокислот с использованием азота. — Дан, СССР 1980, т. 251, № 3, с. 639—641.
41. *Мархинин Е.К.* Роль вулканизма в формировании земной коры. М.: Наука, 1967, 238 с.
42. *Мархинин Е.К.* Предбиологические соединения в пепле вулкана. — Природа, 1974, № 8, 78 с.
43. *Мархинин Е.К.* Вулканы и жизнь. М.: Мысль, 1980. 200 с.
44. *Мархинин Е.К., Подклетнов Н.Е.* Явление образования предбиологических соединений при извержении вулкана Толбачик. — Дан, СССР, 1977, т. 235, № 5, с. 1205—1212.
45. *Мархинин Е.К., Подклетнов Н.Е.* Углеводороды и другие сложные органические соединения в вулканических продуктах. — Геология и геофизика, 1978, № 12, 21—31.
46. *Мархинин Е.К., Подклетнов Н.Е., Збруева А.И.* Аминокислоты, углеводороды и другие органические соединения в ювенильном вулканическом пепле. — Дан., СССР, 1975, т. 222, № 6, с. 1438—1440.
47. *Мархинин Е.К., Ураков В.А., Подклетнов Н.Е.* Компоненты магматического газа, исходные для синтеза предбиологических систем. — Дан СССР, 1978, т. 241, № 1, с. 231—234.
48. *Мархинин Е.К., Долганова П.С., Радкевич Р.О., Шутова Г.С.* Пеплы вулканов Алайд (извержение 1972 г.) и Тятя (извержение 1973 г.) — В кн.: Магмообразование и его отражение в вулканическом процессе. — М.: Наука, 1977, с. 57—59.
49. *Мархинин Е.К., Ураков В.А., Подклетнов Н.Е., Пономарев В.В.* Газы

- базальтовых лавовых рек Тобачинского трещинного извержения 1975—1976 гг. — В кн.: Геологические и геофизические данные о Большом трещинном Толбачинском извержении 1975—1976 гг. М.: Наука, 1978, с. 112—116.
50. *Мархинин Е.К., Анискеев Ю.А., Гранник В.М., Грабков В.К. и др.* Извержение вулкана Тятя на Курильских островах в июле 1973 г. — Геология и геофизика, 1974, № 10, с. 20—31.
 51. *Мухин А.М., Пономарев В.В.* Синтез и эволюция органического вещества в вулканах и гидротермах. — В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической деятельности. М.: Наука, 1977, с. 104—110.
 52. *Мухин Л.М., Васильев В.Н., Пономарев В.В.* Обнаружение цианистого водорода и его производных в районах активного вулканизма. — Дан СССР, 1974, т. 215, № 5, 1253—1254.
 53. *Мухин Л.М., Бондарев В.Б., Калиниченко В.И., Сафонова Э.Н., Петренко Ю.С.* Синтез органических соединений в условиях моделирующих вулканическую деятельность. — Дан СССР, 1976, т. 226, № 5, с. 1225—1228.
 54. *Мейншейн В.Г.* Углеводороды — насыщенные, ненасыщенные и ароматические. — В кн.: Органическая геохимия, Л.: Недра, 1974, 232 с.
 55. Новые методы исследования гуминовых кислот/Под ред. Г.Б. Елякова. Владивосток: Наука, 1972. 135 с.
 56. *Опарин А.И.* Происхождение жизни. М.: Моск. рабочий, 1924. 70 с.
 57. *Опарин А.И.* Теоретические и экспериментальные предпосылки экзобиологии. — В кн.: Основы космической биологии и медицины/Под ред. О.Г. Газенко, М. Кальвин. М.: Наука, 1975, т. 1, с. 317—355.
 58. *Отроченко В.А., Васильева Н.В.* Изучение адсорбции нуклеозид-фосфатов на поверхности базальтового шлака. — Дан СССР, 1976, т. 229, № 3, с. 749—750.
 59. *Пилипенко В.П., Пономарев В.В.* Взаимодействие высокотемпературной паровоздушной смеси с лавами и шлаками вулкана Толбачик. — Вулканология и сейсмология, 1979, № 5, с. 37—43.
 60. *Подклетнов Н.Е.* Нефти Сахалина. М.: Наука, 1967. 216 с.
 61. *Подклетнов Н.Е.* Состав химических элементов донных осадков некоторых районов Берингова, Охотского и Филиппинского морей и Тихого океана. — В кн.: Вопросы исследований вещества северо-западного сектора Тихого океана. Владивосток, 1975, с. 34 (Тр. СахКНИИ; Вып. 35).
 62. *Подклетнов Н.Е.* О химической природе биологически активных веществ сахалинской нефти. — В кн.: Вопросы исследований вещества северо-западного сектора Тихого океана. Владивосток, 1975, с. 84 (Тр. СахКНИИ; Вып. 35).
 63. *Подклетнов Н.Е.* Исследование состава химических элементов и органических пигментов донных осадков некоторых районов Охотского, Восточно-Китайского и Филиппинского морей. — В кн.: Вопросы исследований вещества северо-западного сектора Тихого океана. Владивосток, 1975, с. 24 (Тр. СахКНИИ; Вып. 35).
 64. *Подклетнов Н.Е.* О фенологене — источнике природных антиоксидантов, содержащихся в сахалинской нефти. — Химия и технология топлив и масел, 1976, № 4, с. 17—19.
 65. *Подклетнов Н.Е.* Аминокислоты нефтей Сахалина. — Геохимия, 1976, № 12, с. 1893—1895.
 66. *Лоннамперума С.* Происхождение жизни. М.: Мир, 1977. с. 32
 67. *Пономарев А.И.* Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Наука, 1961. с. 414.
 68. *Пономарев В.В., Буркова В.Н., Серебрянникова О.В., Титов В.Н.* К методике извлечения вулканогенного органического вещества. — Геохимия, 1979, № 5, с. 792—794.
 69. *Равич М.Г., Климов Л.В., Соловьев Д.С.* Докембрий Восточной Антарктиды. М.: Недра, 1965, с. 970.
 70. *Радченко О.А.* Геохимические закономерности размещения нефтеносных областей мира. Л.: Недра, 1965. с. 314.
 71. *Разумов Н.В.* Химическая природа естественных ингибиторов нефти. — Нефт. хоз.-во, 1948, № 5, с. 37.
 72. *Рубин А.Б.* Поиск и исследование внеземных форм жизни. — В кн.: Основы космической биологии и медицины/Под ред. О.Г. Газенко, М. Кальвин. М.: Наука, 1975, т. 1, с. 355—390.
 73. Руководство по анализу битумов и рассеянного вещества горных пород/Под ред. В.А. Успенского, К.Ф. Родионовой и др. Л.: Недра, 1966. 316 с.
 74. *Руленко О.П., Токарев П.И.* Атмосферно-электрические эффекты Большого трещинного Толбачинского извержения в июле—октябре

- 1975 года. — Бюл. вулканол. станций, 1978, № 56, с. 96—102.
75. Руленко О.П., Токарев П.И., Фирстов П.П. Электричество вулканов. — Бюл. вулканол. станций, 1976, № 52, с. 11.
 76. Соботович Э.В. Космическое вещество в земной коре. М.: Атомиздат, 1976. 160 с.
 77. Суворов А.А. Строение Южно-Охотского сектора переходной зоны по данным глубинного сейсмического зондирования: Автореф. дис. ... канд. геол. наук. Новосибирск, 1971. 20 с.
 78. Таран Ю.А. О каталитических свойствах изверженных пород. — Вулканология и сейсмология, 1980, № 5, с. 89—93.
 79. Тен Хак Мун, Кузякина Т.И. О доле органических соединений микрофлоры в вулканических пеплах. — Дан СССР, т. 231, № 1, с. 232—235.
 80. Теплицкая Т.А. Квазилинейчатые спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей. М.: Изд-во МГУ, 1971. 78 с.
 81. Трофимова О.С., Солоненко Л.П. Количественное определение содержания аминокислот с помощью бумажной хроматографии: (Методика). Новосибирск: Ин-та цитологии и генетики СО АН СССР, 1967. 42 с.
 82. Умрихина А.В. Абиогенный синтез порфиринов. — В кн.: Проблемы возникновения и сущности жизни. М.: Наука, 1973, с. 73—79.
 83. Фирстов П.П., Адушкин В.В., Сторчеус А.В. Ударно-воздушные волны, сопровождавшие Большое трещинное Толбачинское извержение. — В кн.: Геологические и геофизические данные о Большом трещинном Толбачинском извержении 1975—76 гг. М.: Наука, 1978, 187 с.
 84. Флоровская В.Н., Теплицкая Т.А., Мархинин Е.К., Подклетнов Н.Е. Полиядерные арены в продуктах вулканических извержений. — Дан СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 221—222.
 85. Фокс С., Дозе К. Молекулярная эволюция и возникновение жизни. М.: Мир, 1975. 339
 86. Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. Киев: Наук. думка, 1967. 256 с.
 87. Эглингтон Дж. Органическая геохимия. — В кн.: Органическая геохимия. Л.: Недра, 1974, 488 с.
 88. Юман М. Молния. М.: Мир, 1972. 327 с.
 89. Anderson R., Björnson S., Blanchard D.C., Kathman S., Hughes J., Jonasson S., Moore C.B., Survilas H.J., Vonnegut B. Electricity in volcanic clouds. — Science, 1965, vol. 148, N 3674, p. 1179—1189.
 90. Blanchard D.C. Charge separation from saline drops on hot surfaces. — Nature, 1964, vol. 201, N 4925, p. 1164—1166.
 91. Clark R.C., jun. Occurrence of normal paraffin hydrocarbons in nature. Techn. Rep. Ref. Woods Hole (Mass.): Oceanogr. Inst., 1966.
 92. Harada K., Fox S.W. The thermal synthesis of amino acids from a hypothetically primitive terrestrial atmosphere. — In: The origins of prebiological systems and of their molecular matrices. N.-J.: Acad press, 1965, p. 187—202.
 93. Hatakeyama H. On the disturbance of the atmospheric potential gradient caused by the eruption smoke of the Volcano Yakeyama. — J. Geomagn. and Geoelec., 1949, vol. 1, p. 48—51.
 94. Hodgson G.W., Lennon K.D., Holmes M.A. Porphyrines in lava samples from the 1969 eruption of the Aiaie crater of Kilauea Volcano, Hawaii. — In: Geol. Soc. Amer., Annu. Meet. Atlantic City, 1969, p. 8—12.
 95. Livshitz L.D., Bolkhovitinov L.G. Weak shock waves in the eruption column. — Nature, 1976, vol. 267, N 5610, p. 420—421.
 96. Markhinin E.K., Podkletnov N.E. The Phenomenon of Formation of Prebiological compounds in volcanic processes. — Orig. Life, 1977, vol. 8, N 3, p. 225—235.
 97. Miller S.L. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. Scienc, 1953, vol. 117, N 3046, p. 528—529.
 98. Miller S.L. Production of some organic compounds under possible primitive earth conditions. — J.-Y.: Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, N 9, p. 2360.
 99. Muenow D.W. High temperature mass spectrometric gas-release studies of Hawaiian volcanic glass: Pele's tears. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, vol. 37, N 6, p. 1551—1561.
 100. Oro J. Stages and mechanisms of prebiological organic synthesis. — In: The Origin of Prebiological Systems and of their molecular matrices Ed. S.W. Fox. N.-X.: Acad, press 1965, p. 156.
 101. Ponnampertuma C. Abiological synthesis of some nucleic acid constituents.— In: The origins of prebiological Systems and of their molecular matrices. N.-Y.: Acad. press, 1965, p. 221—242.
 102. Ponnampertuma C., Pering K. Possible abiogenic origin of some naturally occurring hydrocarbons. — Na-

- ture, 1966, vol. 209, N 5027, p. 979-982.
103. *Podkletnov N.E., Markchinin E.K.* New Data on abiogenic synthesis of prebiological compounds in volcanic processes. — *Orig. Life*, 1981, vol. 77, p. 303-315.
104. *Robinson R.* The duplex origin of Petroleum. — *Nature*, 1963, v. 199, N. 9889, p. 113-114.
105. *Schwartz A.W.* Prebiotic Phosphorylation-nucleotide synthesis with Apatite. — *Biochim et biophys. acta*, 1972, vol. 281, p. 477.
106. *Shapley H.* View from a Distant Star. N.-Y.: Basic Books, 1963. 282 p.
107. *Stäger A.* Vulkanische elektrizität und verwandte gebiete. — *Gerlands Beitr. Geophys.*, 1927, Bd. 16, S. 277-328.
108. *Vallentyne J.R.* Two aspects of the Geochemistry of amino acids. — In: *The origins of prebiological systems and of their molecular matrices/Ed. S. Fox.* N.-Y. Acad. press, 1965, p. 105-126.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I	
СОСТАВ ВУЛКАНОГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА	10
Объект исследования	10
Методика исследования и результаты	11
ГЛАВА II	
ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВУЛКАНОГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА	50
Природа углеродсодержащих соединений, обнаруженных в продуктах вулканических извержений	50
Вулканический процесс — генератор органических соединений	59
Протопланетное облако как возможный первоисточник вулкано-генного органического вещества	82
ГЛАВА III	
РОЛЬ ВУЛКАНИЗМА В ПРОЦЕССЕ НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ	85
ГЛАВА IV	
РОЛЬ ВУЛКАНИЗМА В ВОЗНИКНОВЕНИИ ЖИЗНИ	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
ЛИТЕРАТУРА	122

Николай Евгеньевич Подклетнов
ВУЛКАНОГЕННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Утверждено к печати
Институтом вулканологии ДВНЦ АН СССР

Редактор *Т.Ю. Маренина*
Редактор издательства *О.М. Ванюкова*
Художник *Э.А. Дорохова*
Художественный редактор *Л.В. Кабатова*
Технический редактор *М.К. Сергина*
Корректор *О.А. Разуменко*

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 28294

Подписано к печати 28.12.84. Т – 22633
Формат 60 x 90/16

Бумага офсетная № 1. Гарнитура Универс. Печать офсетная
Усл.печ.л. 8,0 Усл.кр.-отт. 8,3. Уч.-изд.л. 10,1
Тираж 600 экз. Тип. зак. 2 206. Цена 1 р.50 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

4393

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"
ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ КНИГА:

КОМПЛЕКСНЫЕ
ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД
КАМЧАТКИ

В монографии по геофизическим данным на месторождениях термальных вод Камчатки, рифтовых зон Африки, Исландии, вулканической депрессии Таупо в Новой Зеландии, Долине Больших Гейзеров и других районов мира изложены представления авторов о региональном комплексе исследований (магнито-, электро-, сейсмо-разведке) для выявления перспективных участков под бурение разведочных и эксплуатационных скважин.



« НАУКА »