



## СЮРПРИЗЫ БИОСФЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Д. ф.-м. н. **А. В. Витязев**  
Институт динамики геосфер РАН, Москва

Академик **Н. П. Юшкин**  
yushkin@geo.komisc.ru

### Примитивная атмосфера Земли в лабораторной колбе? (А. В. Витязев)

Проблеме первичных (4.5—4.0 млрд лет) атмосферы и гидросферы ранней Земли посвящена огромная литература. Ввиду отсутствия данных о горных породах древнее 4 млрд лет, кроме девитрифицированных австралийских цирконов возрастом 4.1—4.4 млрд лет, прямых свидетельств о наличии воды и атмосферы на ранней Земле нет.

С 50-х годов ушедшего столетия известно, что летучие выделялись из вещества тел, образовавших Землю, причем часть инертных газов в современной атмосфере имеет весьма древний возраст. Земля образовывалась из тел хондритоподобного состава (углистые + обыкновенные + энстатитовые хондриты) и ледяных ядер комет. По отношению D/H ясно, что кометы привнесли не более 10 % летучих, а, судя по трехизотопному составу кислорода, углистые метеориты привнесли не более 10 % воды и органического C-OH-N-S-P-вещества. Варьируя возможные доли указанного материала и имея оценки входящих в них летучих, можно попытаться реконструировать вероятный состав примитивной атмосферы Земли, определить степень ее нейтральности, массу, кислотность и другие характеристики первичных водных бассейнов. Дополнительные вопросы связаны с тем, что при ударах падающих тел выделяющиеся летучие конденсировались и связывались уже в атмосфере с силикатной составляющей, реагировали с приповерхностными слоями. Часть атмосферного и приповерхностного вещества могла выбрасываться при ударах падающих тел за пределы растущей планеты. О составе кометных ядер, по крайней мере тех, которые залетают во внутреннюю область солнечной системы, мы можем судить по спектрам газопылевой плазмы кометной комы и хвоста. Часть данных поступает из исследования межпланетных пылевых частиц (Interplanetary Dust Particles),

поскольку некоторые из них, как полагают, являются пылинками из газовых хвостов пролетающих комет. Планируются весьма дорогие миссии к кометам для непосредственного забора проб.

В Институте динамики геосфер РАН в рамках программы 25 Президиума РАН «Происхождение и эволюция биосферы» было решено посмотреть, каков состав летучих, выделяющихся из метеоритного вещества при достаточно большом нагреве, и каков состав конденсата, осаждающегося на подложках при охлаждении до умеренной (комнатной) температуры.

Решено было начать с метеорита «Царев» L6-хондрит (см. *Вестник*, 2004, № 1). Почему с него? Потому, что это типичный представитель класса обыкновенных хондритов, на долю которого приходится около 80 % метеоритного вещества в земных коллекциях. Кроме того, он большой. Суммарная масса всех больших и малых обломков метеоритного дождя (44 достоверно выявленных и документально зафиксированных) — более 1225 кг. Неминуемая утрата 30—50 г в наших опытах не ущербна для мировой науки. К сожалению, обломки долго (более 50 лет) пролежали на пашне, и поэтому считается, что они могли быть сильно загрязнены не только из-за атмосферной контаминации, но и вследствие взаимодействия с агрохимикалиями и пр.

В связи с задачей по оценке состава и массы атмосферы примитивной Земли и с целью определения состава газов, выделяющихся при СВЧ-нагреве в вакуумной камере метеоритных образцов в широком диапазоне температур, были выполнены следующие операции. Проведена модернизация мощной институтской установки СВЧ и изготовлена вакуумная камера из кварцевого стекла (цилиндр диаметром 40 мм, длиной 140 мм, объемом 175 см<sup>3</sup>) с патрубками для откочки и забора газов, выделяющихся при нагреве образца, а также для визуального контроля за образцом, измерений его температуры и давления газа. В первом, основном эксперименте на начальной

стадии нагрева образца температура была доведена до 100°C и поддерживалась около 12 минут (выделяющиеся на этой стадии летучие, согласно Voato, 1954, и другим, более поздним исследователям, могут содержать значительную долю земной контаминанты). Эти газы были удалены из камеры. Далее был продолжен нагрев образца и открыты вентили, изолирующие емкости от камеры с образцом. Максимальная температура нагрева достигла 300°C, максимальные давления, при которых дважды производился забор газов, около 200 мм ртутного столба. После выключения СВЧ-мощностей и последующего охлаждения камеры, образца и газа на внутренней поверхности реактора образовался мутновато-молочный напыленный слой.

Хроматографический анализ газовых проб проводился на хроматографе ЛХМ-8,3 с двумя колонками на катарометре, сигнал с которого подавался на пишущий потенциометр КСП-4. Для определения концентраций CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> использовалась колонка с молекулярными ситами, а для определения содержания CO<sub>2</sub> — колонка с порпаком. В качестве газа-носителя использовался аргон. Относительные содержания CH<sub>4</sub>/CO/CO<sub>2</sub> составили 0.02/0.78/0.2 (в первой заборной емкости) и 0.03/0.8/0.17 (во второй). В ходе подключения газозаборных камер к хроматографу произошла контаминация экспериментальных продуктов атмосферным воздухом. Однако она легко элиминируется с учетом знания современного атмосферного соотношения N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Содержание метеоритного N<sub>2</sub> составляет около десятой доли содержания CO<sub>2</sub>. Непонятно относительно высокое содержание водорода.

При попытке вторичного нагрева образца был превзойден порог возникновения пробоя, произошли СВЧ-разряд и разрушение камеры. На стенках камеры образовался белый налет. Было решено обратиться к аналитикам Института геологии Коми НЦ УрО РАН с просьбой попытаться определить состав конденсата (с возможными следя-

ми керогена) на стенках разрушенной камеры. Увы, Н. П. Юшкин по результатам анализов вынес приговор: «кремневка».

Для второго эксперимента была изготовлена новая вакуумная камера уже с тремя патрубками. Для отбора летучих на первой стадии нагрева (20—150°C), возможно, контаминированной фракции («участок Voato»), предназначался первый патрубок с отсоединяемой заборной емкостью. Для второй стадии — после откачки до вакуума (нагрев от 150 до 1000°C) использовался второй патрубок тоже с отсоединяемой емкостью. Во избежание пробоя было решено заполнять камеру ксеноном (при давлении 100 мм ртутного столба). Отработаны новые методики соответствующего нагрева с мониторингом давления и температуры и других параметров установки на имитационных образцах (железистом кварците). Результаты второго эксперимента показали сходные с полученными в первом эксперименте отношения  $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ , т.е. нейтрально-восстановленный неравновесный состав. Следы метана были зафиксированы в обоих экспериментах, но в пределах ошибки измерения. Происхождение  $H_2$  остается неясным. Ожидаемого обилия  $H_2S$  и  $SO_2$  установить пока не удалось. Опять замечен слабый молочно-белый налет. Будем вновь пытаться определить состав возможной органики.

Неудачный эксперимент Института динамики геосфер РАН привел, однако, к неожиданным и весьма интересным результатам из области минералогии и кристаллографии.

### Биоморфный минеральный мир лабораторного реактора (Н. П. Юшкин)

А. В. Витязевым был передан нам для исследования фарфоровидный материал молочно-белого цвета, образующий грубослоистые корочки толщиной в 1—2 мм на внутренней поверхности стеклянного реактора.

По данным рентгенофлуоресцентного и энергодисперсионного анализов, фарфоровидный материал оказался кремнеземом с беспримесным составом, точно соответствующим формуле  $SiO_2$ . Материал рентгеноаморфен, однако на дифрактограммах фиксируются отдельные линии кварца.

Исследование фарфоровидных корочек в растровом электронном микроскопе JSM-6400 Jeol с одновременным контролем состава с помощью энергетического рентгеновского спектрометра Link позволило установить их гомогенную криптозернистую структуру. Отдельные прослойки имеют параллельно-шестоватое строение, связанное с релаксацией межслоевых напряжений, вызванных незначительными структурными отличиями материала соседних слоев. Это явление известно под названием гетерометрии, оно гомологично формированию столбчатой отдельности в базальтах.

Необычной оказалась поверхность корочек, характеризующаяся рыхлой войлокоподобной текстурой, образованной волокнистыми и игольчатыми

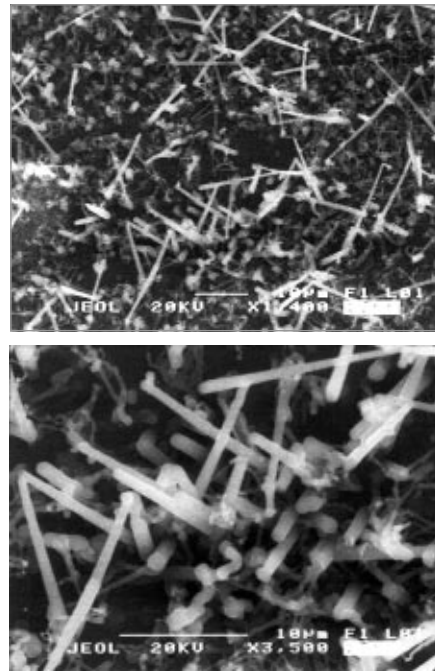


Рис. 1. Внешняя друзовая поверхность фарфоровидной корочки кремнезема

индивидами (рис. 1). Это своеобразный агрегат друзового типа в начальной стадии друзообразования. Какой-либо директивной ориентировки индивидов не отмечено, хотя на некоторых участках проявляется субпараллельное соотношение игольчатых образований.

Мы не могли провести фазовую диагностику этих индивидов вследствие их микро- и наноразмерности, однако наличие отдельных кварцевых отражений и собственной, директированной структуры, а не внешних факторов формы индивидов, позволяет предположить, что они представлены не аморфным кремнеземом, а кварцем или какими-то полимерными модификациями  $SiO_2$ .

Внутренняя часть войлокоподобного агрегата сложена волоконными червеобразными индивидами кремнезема диаметром 0.2—0.8 (преимущественно 0.5) мкм, длиной до десятков микрометров (рис. 2). Волокна обычно спиралевидно скручиваются вдоль оси, причудливо изгибаются, образуя сложные петли, кольца, узлы, клубкоподобные сгущения.

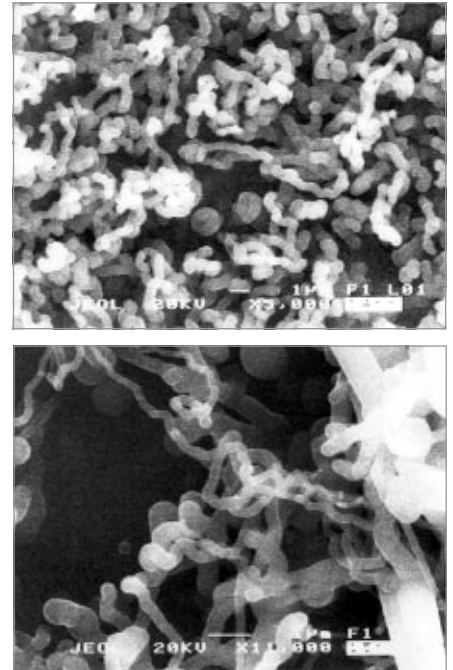


Рис. 2. Червеобразные индивиды кремнезема

Игольчатые или тонкостержневые индивиды имеют цилиндрическую или остrokоническую форму (рис. 3). Они заметно толще волокон. Их диаметр

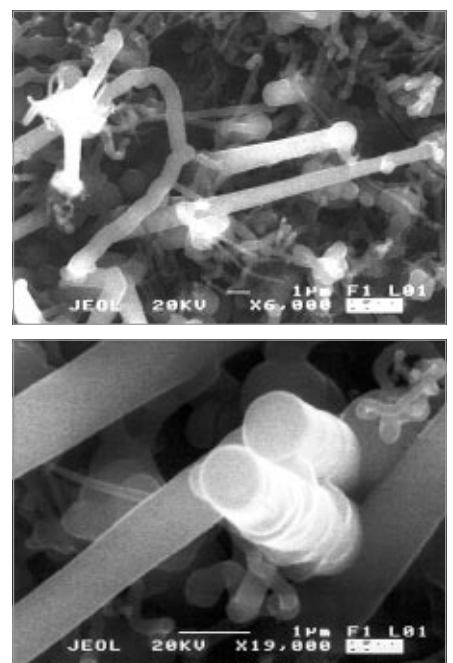


Рис. 3. Игольчато-сержневые индивиды кремнезема



около 1.0, иногда до 1.5 мкм, длина до 20 мкм. Осевые линии строго прямолинейны. Концы индивидов полусферические, нередко увенчаны сферическими образованиями немного большего диаметра, чем диаметр стержня (как бы посаженные на концы стержней шарики). Никаких различий в составе материала стержней и шариков в пределах чувствительности энергодисперсионного анализа не отмечено. Поверхность стержней в пределах увеличений в 6—20 тыс. раз представляется гладкой. При еще большем увеличении наблюдается шероховатость, морфологические особенности которой выяснить не удастся. Некоторые стержни имеют пережимы, грубо гофрированы.

Глобулярные индивиды (рис. 4) характеризуются одинаковым со стержнями диаметром, около 1 мкм, но существенно меньшей длиной — до 5 мкм. Они образуют на некоторых участках кремнеземных корочек друзоподобные агрегаты. Их, вероятно, можно интерпретировать как поколение «недоросших» вследствие остановки кристаллизационного процесса игольчато-стержневых образований.

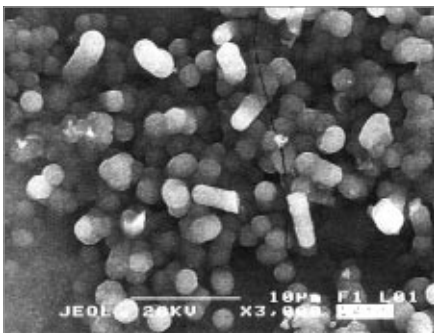


Рис. 4. Глобулярные индивиды кремнезема

На поверхности кремнеземных корочек изредка встречаются субпараллельные сростки пластинчатых индивидов (рис. 5). Толщина пластинок — 0.1—0.2 мкм, поперечные размеры — от 5 до 10 мкм. Размер параллельно-пластинчатых агрегатов — 10–40 мкм. Они нарастают на глобулярные и волоконно-стержневые щетки и являются самыми поздними в реакторе продуктами кристаллизации. Слагающий их кремнезем отличается присутствием

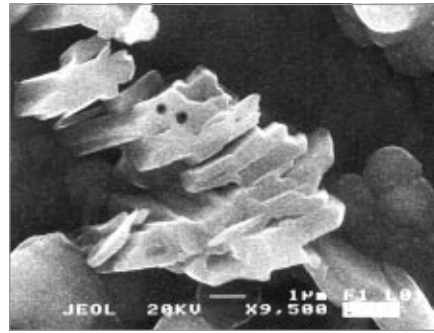


Рис. 5. Субпараллельные сростки кристаллов натрийсодержащего кремнезема

существенной примеси  $\text{Na}_2\text{O}$  (4.94—9.64 %) иногда вместе со следами  $\text{K}_2\text{O}$  (0.15 %). От воздействия электронного зонда на кристаллах остаются микрократеры (рис. 5).

Морфологические особенности индивидов кремнезема свидетельствуют о том, что они сформировались из газовой фазы по ПЖК-механизму (пар — жидкость — кристалл) на конденсирующихся на подложке жидких каталитических каплях. Механизм этот достаточно хорошо исследован и широко применяется в экспериментальных и промышленных технологиях (см., например, Е. И. Гиваргазов «Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара». М.: Наука, 1977. 304 с.). Он включает массоперенос в паровой фазе (в «метеоритном» эксперименте А. В. Витязева, возможно, происходила частичная атомизация кремнезема вследствие СВЧ-пробоя на кремний и кислород), образование на подложке (в данном случае на внешних слоях корки) капель жидкого конденсата, синтез  $\text{SiO}_2$  на границе пар — жидкость, диффузию  $\text{SiO}_2$  в жидкой капле, конденсацию в твердую фазу или кристаллизацию на границе жидкость — подложка и далее на границе жидкость — кристалл, происходящую с очень высокой скоростью (рис. 6).

Рис. 6. Схема роста фиброкристалла по ПЖК-механизму



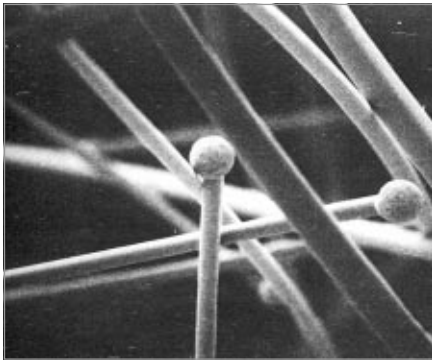
Онтогенетический анализ строения фарфоровидных корок позволяет выявить определенную последовательность режимов конденсации кремнезема на стенках реактора: массивное затверждение в условиях резкого переохлаждения (фарфоровидная корка) → неустойчивый кристаллизационный режим при относительно высоком переохлаждении (червеобразные индивиды) → устойчивый кристаллизационный режим при слабом переохлаждении (игольчато-стержневые индивиды) → угасающий режим при прекращающемся переохлаждении (глобулярные индивиды).

Подобную стержневидным агрегатам из эксперимента А. В. Витязева форму имеют волокнистые кристаллы синтетического карбида кремния  $\text{SiC}$  (рис. 7,а) и других продуктов парожидкостной кристаллизации. По тому же ПЖМ-механизму образуются волокнистые кристаллы оксикерита в пегматитовых полостях (рис. 7, б), которые детально изучались нами и использовались в качестве моделей предбиологических структур (N. P. Yushkin // Journ. Cryst. Growth., 1996. V. 167, N 1—2. P. 237—247; N. P. Yushkin // Proc. SPIE, 2000. V. 4137. P. 22—35).

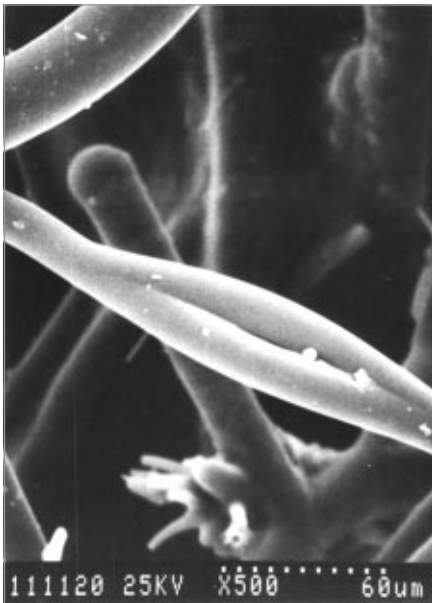
Итак, природа и механизм формирования экзотических форм кремнезема, образовавшихся в реакторе из кварцевого стекла, ясны, но имеют ли полученные данные какое-то значение для решения биосферной проблемы, на которую был ориентирован витязевский эксперимент?

Прямого значения, может быть, они и не имеют, но вносят определенный вклад в совершенствование генетической идентификации биопроблематичных структур. Полученные в эксперименте структуры весьма похожи на биологические, биоморфны. Не зная





а



б

Рис. 7. Технические и природные фиброкристаллы:  
а — карбида кремния технического,  
б — оксикерита из пегматитов Воьныи (Украина)

истинной природы этих структурных образований, их можно принять за фоссилизированные, окаменевшие микроорганизмы: кокки, бациллы, нитчатые бактерии. В некоторых случаях можно «угадать» даже клеточное строение нитчатых форм. Биоморфность подобных структур конвергентна, определяется действием единых в биологическом и минеральном мирах формообразующих факторов. И хотя форма индивидов наиболее информативна в генетической идентификации гео- и астробиопроблематик, морфогенетический анализ может оказаться бессильным. Разрешение дивергентной неопределенности возможно лишь путем получения информации с разных структурных уровней — от электронного, атомного, молекулярного до агрегатного, популяционного. Результаты витязевского эксперимента предупреждают, что особенно внимательно и придиричиво необходимо подходить к

диагностике биоморфных структур в метеоритах, на которых строятся многие ключевые положения современной астробиологии, возрождающейся после обнаружения форм, похожих на фоссилизированные бактерии в марсианском метеорите (см. *Вестник*, 1996, № 10; 1998, № 11; Наука Урала, 2002, № 27).

А теперь о проблеме примитивной атмосферы Земли, к решению которой А. В. Витязев пытается подойти путем экспериментального моделирования. Оригинальные эксперименты с метеоритным веществом он успешно использует в своих широко известных и находящихся под пристальным вниманием космогенических изысканиях (*Вестник*, 2004, № 1), которые получают неизменно высокую оценку на научных собраниях. Известно, что существует много подходов к познанию геохимической обстановки на ранних этапах становления Земли — теоретических, натуралистических, экспериментальных. Мы, например, попытались реставрировать геохимическую обстановку на рубеже предбиологической и биологической эволюции на основе минералогических данных об условиях формирования упоминавшихся выше абиогенных углеводородных биоморфных индивидов, наиболее близких по составу и структуре к простейшим биоорганизмам. Эти образования кристаллизуются в относительно высокотемпературных и высокобарических условиях, в водно-газовых минерализованных системах карбонатно-хлоридно-сульфатного магний-калий-натриевого состава, в присутствии аммиака, диоксида серы, метана, углекислоты и других компонентов, в условиях низкого окислительного потенциала. Примерно такие условия зарождения жизни постулируются и другими моделями. По нашим представлениям, первые абиогенетические события развивались не на земной поверхности, а в гидротермальных системах, занорышах пегматитов, в вулканах, возможно, даже в газовых полостях застывающих расплавов. Простейшие биологические системы были хемоавтотрофными. Предбиосфера характеризуется подземной локализацией. После выхода на земную поверхность и перехода на фотогетерогенный путь жизнь выпестовывалась и развивалась в теплых водных бассейнах и в океане. Первичная биосфера имела сначала локальный, островной характер, затем архипелагоподобный. Земля

покрылась сплошной биосферой на рубеже 3.8—3.7 млрд лет. Эта модель была предложена нами и обсуждена в августе 2004 г. на 32-й сессии Международного геологического конгресса во Флоренции (Италия) на специальной сессии, проведенной в рамках той же программы 25 Президиума РАН, по которой проводил свой эксперимент А. В. Витязев.

Мы выражаем глубокую признательность В. Н. Филиппову, С. Т. Неворову за проведение аналитических исследований.

В заключение же я хотел бы напомнить, что инициатор этой работы и соавтор статьи — выдающийся планетолог и космогеофизик Андрей Васильевич Витязев — начинал свой путь в большую науку в 1963—1964 гг. со скромной должности препаратора лаборатории литологии, петрографии и рудных полезных ископаемых нашего Института геологии Коми филиала АН СССР.

Исследования поддержаны программой 25 Президиума РАН (подпрограммы I и II) и грантом НШ-2250.2003.5.

*Сергейно  
поздравляет*



*академика  
Николая Павловича  
ЗОЛОТАРЕВА,  
лауреата программы  
«Выдающийся ученый  
РАН» Фонда содействия  
отечественной  
науки.*