

ФИТОФУЛЬГУРИТЫ – НОВЫЙ ТИП ЭЛЕКТРОАТМОГЕННЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ

А.Ю. Лысюк*, Г.А. Юргенсон, Н.П. Юшкин***

**Институт геологии Коми научного центра УрО РАН*

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

E-mail: yushkin@geo.komisc.ru

***Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН*

672016, г. Чита, ул. Недорезова, 16а

E-mail: root@cinr.chita.ru

Поступила в редакцию 3 июля 2006 г.

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

В результате удара молнии в копну сухого сена произошло возгорание травы и ее частичное коксование без доступа воздуха в нижней части. На поверхности земли среди зол осталось лепешковидное тело скатано-волокнистой структуры, представленное сложным углеводородным полимером состава $C_{411}H_{182}N_{26}S$, по всем признакам соответствующим природному среднему антраксолиту, подобному нефтяному коксу.

Механизм атмосферного электроразрядного превращения органического вещества гумусовой природы в пиробитум представляет не только научный, но и технологический интерес.

Ключевые слова: *удары молний в горные породы, фульгуриты, фитофульгуриты, средний антраксолит, природное коксование, синтез аминокислот.*

PHYTOFULGURITES: A NEW TYPE OF ELECTROATMOGENIC GEOLOGICAL FORMATIONS

A.Yu. Lusyuk*, G.A. Yurgenson, N.P. Yushkin***

**Institute of Geology, Komi Science Centre, Urals Branch of RAS*

***Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian Branch of RAS*

Fulgurites are a geological consequence of a lightning stroke to rocks. They are tubular or drop-shaped forms composed of glass, relics of surrounding rocks and mineral new formations. Two types of fulgurites are noted. They are determined by target rocks: *clastofulgurites* (aleuro- or psammito-) formed on different loose rocks, and *petrofulgurites* resulted from lightning discharge on exposed hard rocks. We have discovered a new type of fulgurites – *phytofulgurites* which formed on plants.

A lightning stroke to a dry haycock resulted in grass inflammation and its partial coking in the lower part without air access. On the ground among ash a cake-like body was found which had rolled fibrous structure. It was presented by a complex hydrocarbon polymer $C_{411}H_{182}N_{26}S$ corresponding to natural medium anthraxolite, similar to oil coke.

The process of atmogetic electric discharge transformation of plants into bitumen is interesting not only scientifically, but also technologically.

Key words: *lightning strikes into rocks, fulgurites, average anthraxolite, natural coking, amino acid synthesis.*

Введение

Геологическим следствием ударов молний в горные породы являются фульгуриты – трубчатые, нередко разветвленные, или каплевидные образования, состоящие из стекла, реликтов вмещающих пород и минеральных новообразований. Они формируются в условиях локального сверхкороткого (в сотые и тысячные доли секунд) воздействия на минеральное вещество сверхвысоких температур (до 25000 К) и давлений (свыше 250 кбар), вызванных гигантскими атмосферными электрическими разрядами величиной до 80 Кл и силой тока до 200 кА, сопровождающихся световым, рентгеновским, гамма- и другими видами излучений [Двайер, 2005; Rakov, Uman, 2003]. При ударе молний в сухие горные породы-диэлектрики происходит локальное испарение и переплавление минерального вещества, а также термобарические фазовые трансформации минералов мишени, кристаллизация целого ряда необычных минеральных фаз [Чирвинский, 1926; Лысюк, 2002; Лысюк и др., 2005]. Ежедневно на земном шаре возникает около 4 млн. молний, и если даже малая их доля приводит к образованию фульгуритов, масштаб этого электроатмогенного явления позволяет относить его к числу существенных минералогенетических факторов.

Выделяются два типа фульгуритов, определяемых характером пород мишени: *класто-*

фульгуриты (алевро- или псаммито-), образующиеся по различным рыхлым породам, и *петрофульгуриты*, являющиеся следствием разряда молний на обнаженную скальную поверхность твердых горных пород. В этой статье сообщается об открытии нами нового типа фульгуритов, *фитофульгуритах*, образовавшихся в результате удара молнии в копну сена.

Условия образования и нахождения, морфология

Материал для исследования предоставила владелица сгоревшей копны О.А. Ерилова из с. Подволок Читинского района Читинской области, непосредственно наблюдавшая вместе с другими сельскими жителями в один из августовских вечеров (точная дата не установлена) 2002 года в 18 час. 40 мин. по местному времени удар молнии и возгорание копны в противоположном северо-западном конце села. Утром следующего дня ее сын, Е.В. Ерилов, осмотрел место пожара и обнаружил среди золы блестящее иссиня-черное лепешковидное тело со спутанно-волокнутой структурой размером 15 × 6 см и толщиной до 1 см. Общую массу материала можно приблизительно оценить в 70-90 г. Диаметр копны был около 2 м. Фрагмент тела размером 4,5 × 3,1 × 0,3 см О.А. Ерилова передала одному из авторов статьи Г.А. Юргенсону, который в 2004 году осмотрел и задокументировал хорошо сохранившиеся контуры сгоревшей копны (рис. 1), заметно выделяющейся сильно разреженной и обедненной в видовом составе растительностью. В пробах почвы из контура копны, в том числе и из места, где находилось лепешковидное тело, под микроскопом обнаружены фрагменты обугленных стеблей и листьев растений, входивших в состав сена.

Лепешковидное тело не является зольным продуктом сгорания сена, а представляет собой твердый углеводородный материал, близкий к одному из природных битумов – антраксолиту. Поэтому, учитывая атмогенный элект-

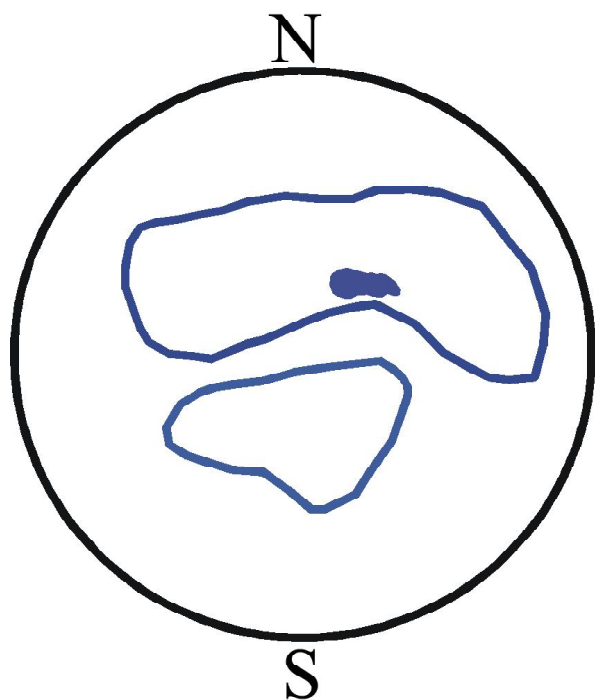


Рис. 1. Проекция копны на земную поверхность.

Оконтурены участки почвы, почти лишенные растительности. Залитый участок – тело фитофульгуритов.

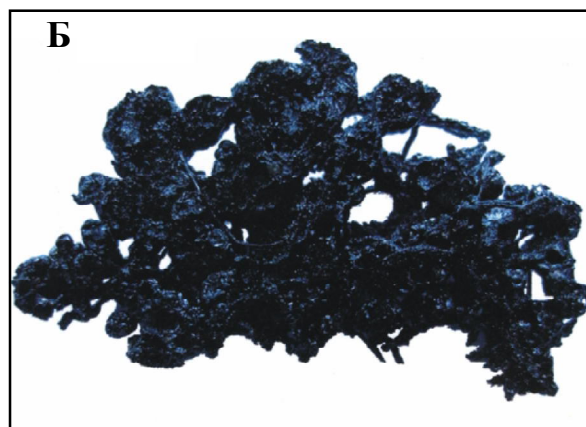
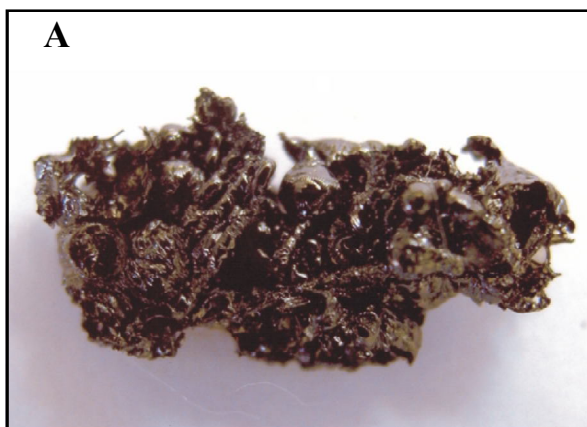


Рис. 2. Фрагменты фитофульгурита.
А – ув. $\times 2$; Б, В – ув. $\times 5$.

роразрядный фактор его происхождения и минеральную природу новообразованного вещества, мы имеем все основания отнести это необычное образование к фульгуритам и рассматривать его как первый представитель их нового типа – фитофульгуритов.

Фитофульгурит представляет собой войлокоподобный ячеисто-пористый агрегат сросшихся волоконных, гроздевидных, каплевидных сферических образований, местами с явно выраженной субпараллельной ориентацией волокон, возможно наследующей положение мумифицированных стеблей травы (рис. 2). Сторона агрегата, прилегавшая к земной поверхности, сложена более массивным материалом с признаком затвердевания расплава и флюидальности.

Волокна и подобные им образования, резко преобладающие в строении агрегата, сильно варьируют по длине от долей миллиметра до 30 мм и по толщине – от 0,05 до 2 мм. Поперечное сечение круглое, эллиптическое, чаще всего изометричное, неправильной формы. Поверхность обычно неровная, бугристая, пузырчатая, морщинистая, волокна не выдержаны по толщине, нередко имеют наросты и ответвления, иногда приобретают сосулькообразную или каплевидную форму (рис. 3А-К).

Весьма характерны сферические образования: от правильных шариков до гроздевидных их срастаний и полусферических скульптур на поверхности волокон и сплошных выделений фитофульгурита. Диаметр шариков и

других сферических форм – от 10 мкм до 1 мм. Очень своеобразны полые тонкостенные шарики диаметром 100-200 мкм, как бы нанизанные на волокна в виде бусин (рис. 3И-К). Иногда на поверхности шариков наблюдается «сморщивание», характерное для сокращения объема при затвердевании (рис. 33).

В крупных волокнах с усложненной формой иногда встречаются поры и каверны с различными минеральными новообразованиями на стенках.

Результаты исследований: состав, структура, свойства

Агрегаты фитофульгуритового вещества характеризуются иссиня-черным цветом. Поверхность гладкая, блестящая, блеск сильный, стеклянный. Излом раковистый, неровный.

Под микроскопом материал непрозрачный, в тонких осколках просвечивает по краям в розовато-коричневом до бурого цветах, изотропен.

Плотность, измеренная Н.И. Брянчаниновой методом вытеснения жидкости в микрокапиллярной трубке, составляет $1,36 \pm 0,06$ г/см³.

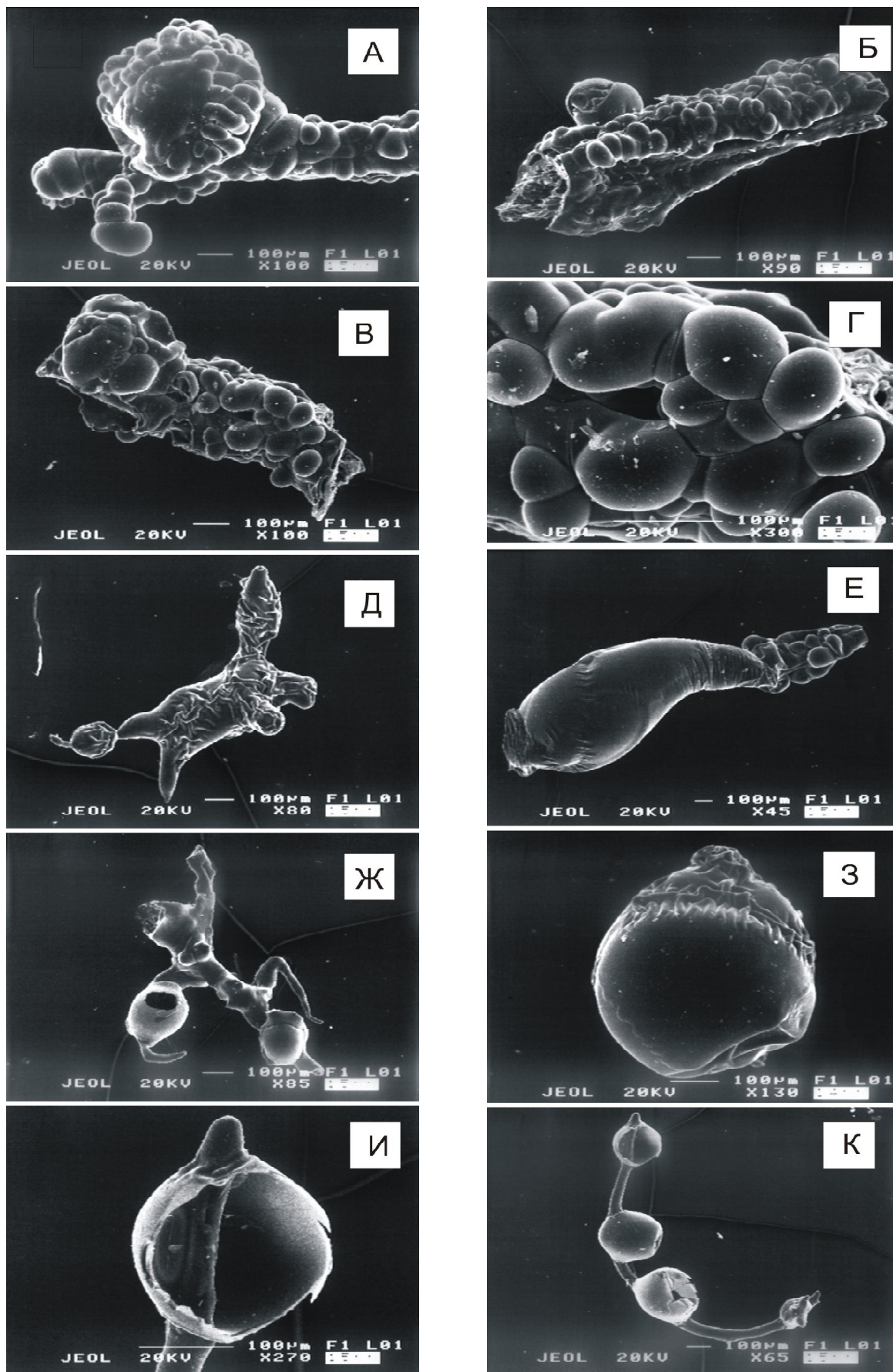
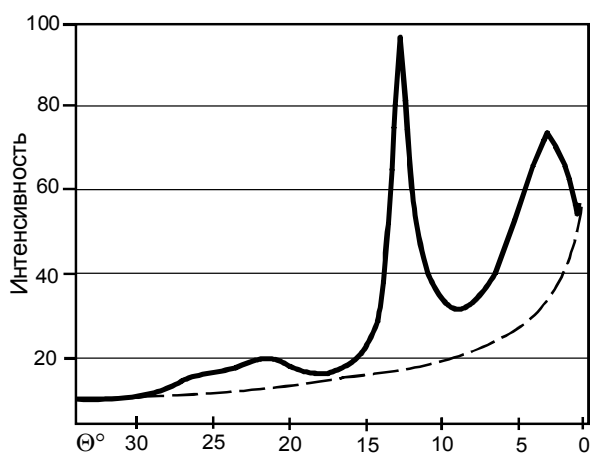


Рис. 3. Форма фитифульгуритов.
Сканирующий электронный микроскоп. А-К – пояснения в тексте.

ФИТОФУЛЬГУРИТЫ – НОВЫЙ ТИП



Материал фитофульгуритов рентгено-аморфен. На дифрактограмме фиксируются размытые гало в области θ 8-18,5°, максимум 11,6° ($d = 3,33 \text{ \AA}$), θ 3,5-6°, максимум – 4,73° ($d = 9,31 \text{ \AA}$), свидетельствующие о многофазности фитофульгурита. Дезинтеграция дифракционного спектра (рис. 4) на составляющие, выполненная Ю.М. Королевым, по его методике [Ковалева и др., 2003], позволила выделить, по крайней мере, три фазы: полинафтеновую (Нф), представляющую собой клатратно сочлененные плоские нафтеносодержащие мотивы с парафиновыми цепями нормального строения; графитоподобную фазу (Гф), сложенную графитоподобными дефектными гексагональными сетками, неупорядоченно смещенными относительно друг друга в плоскости ab ; углеводородную фазу (Уг) с неустойчивой структурой. Процентное соотношение этих фаз (Нф – 14 %, Гф – 68 %, Уг – 18 %) близко к высокоструктурированным антраксолитам на р. Лена (Сибирь), и резко отличается от нафтоидов и других твердых битумов низкой степени катагенетической метаморфизации, в которых преобладает Нф.

На дифрактограмме отмечаются отдельные линии примесного кварца, в частности с $d = 4,04 \text{ \AA}$.

Фитофульгурит в хлороформе не растворим, устойчив к кислотам и щелочам, с перекисью водорода медленно взаимодействует с выделением пузырьков, очевидно CO_2 .

Состав органического вещества фитофульгурита, по данным неполного элементного анализа (%): С – 64,20; Н – 2,37; N – 4,72;

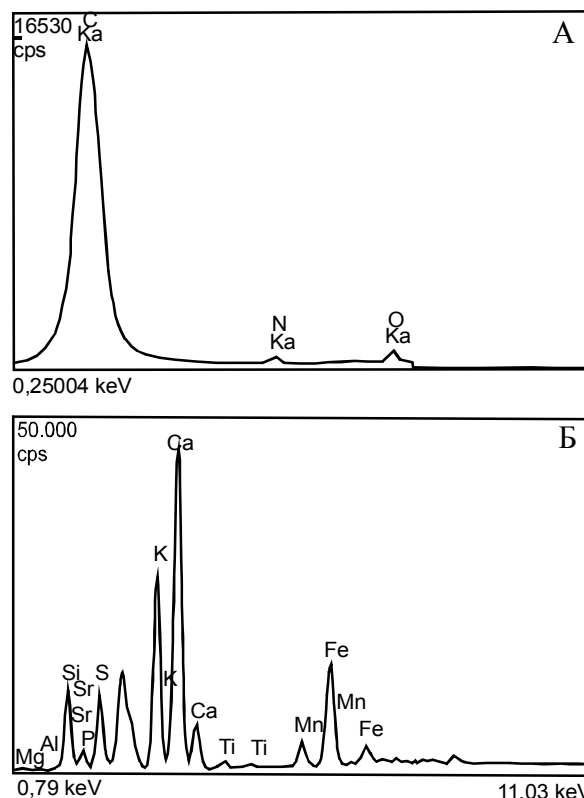
Рис. 5. Энергетические спектры чистого вещества фитофульгурита (А) и агрегатов (Б).

Рис. 4. Дифрактограмма вещества фитофульгурита и ее дезинтеграция на фазовые составляющие.

S – 0,43; сумма – 71,72. Он соответствует формуле $\text{C}_{411}\text{H}_{182}\text{N}_{26}\text{S}$. Остальные 28,28 % составляют кислород и минеральные примеси. Судя по соотношению интенсивностей линий С и О, в энергетическом спектре (рис. 5А) содержание кислорода можно приблизительно оценить в 2-3 %.

По данным приближенно-количественного спектрального и рентгенофлуоресцентного анализов, в количестве около процента и более присутствуют: Si, Ca, Mg, Mn, в десятых долях процента и менее – Fe, Ti, Al, Sr. Кроме этих элементов-примесей, с помощью энергетического спектрометра «Link» в микровключениях новообразованных минеральных фаз обнаружены K, P, Cu, Zn, Pb, Co (рис. 5Б). Общее содержание примесных элементов не менее 25 %.

Термогравитационными исследованиями, проведенными на дериватографе «Shimadzu» до температуры 1000°C, фиксируется незначительный экзотермический эффект в низкотемпературной области с минимумом около 170°C и ярко выраженный эндотермический эффект в интервале 449-573°C с максимумом



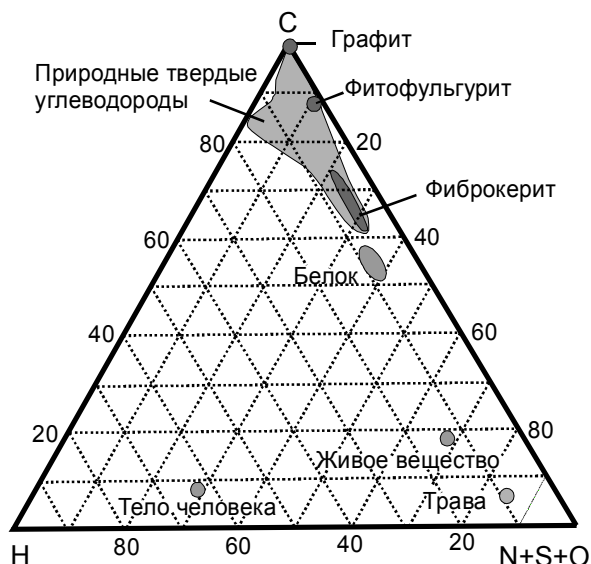


Рис. 6. Составы исходного материала (травы), фитофульгурита, природных твердых углеводородов и некоторых биологических компонентов на диаграмме H – C – (N+S+O).

520°C, с которыми связана основная потеря веса – 83 % от массы исходного образца.

На треугольной диаграмме C – H – (N+S+O) состав органической составляющей фитофульгурита ложится в поле природных твердых углеводородов, близко к «углеродной» вершине, тогда как средний состав травы (O – 78 %, H – 8 %, C – 7 %, N – 6 %, S – 1 %) вследствие высокой концентрации кислорода и сравнительно низких содержаний водорода и углерода локализуется у противоположной «кислородно-серно-азотной» вершины (рис. 6). Таким образом, фульгуритизация сена – это резко восстановительный процесс карбонизации и деоксидизации растительного вещества при относительно сохраняющемся содержании других компонентов.

Величина изотопного уплотнения $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, измеренная на масс-спектрометре «Delfo^{plus} Advantage» фирмы «Termo Finigan» С.А. Садиковым в Институте минералогии УрО РАН, 27,80 ‰ (среднее из трех образцов, стандартные отклонения – 0,06), свидетельствуют, как и следовало ожидать, о биогенной природе углерода. Он укладывается в интервал значений, соответствующий земной растительности.

Исследования состава газов, выделяющихся в процессе нагревания вещества фитофульгурита до 1000°C, выполнялись на газовом хроматографе «Цвет-800», соединенном с пиролизической приставкой. Пиролиз образца проводили в кварцевом реакторе при ступенчатом нагреве (600, 800 и 1000°C). Время пиролиза – 10 мин. В качестве газа-носителя применялся гелий. Для хроматографического разделения газов использовалась система, состоящая из форколоники, заполненной полисорбом-1, и капиллярной колонки HP-Plot Q (30 м × 0,53 мм × 40 мкм). Анализ выполняли в режиме программирования температуры термостата колонок от 40 до 120°C со скоростью 3°C/мин. Для определения газов применялись два соединенных последовательно детектора: катарометр и ДИП. Данная методика позволяет определять следующие газовые компоненты: H₂, N₂, CO,

Таблица 1

Результаты газохроматографического анализа фитофульгурита

Температура	20-600°C	600-800°C	20-600°C	600-800°C	800-1000°C
Компоненты	Содержание, мкг/г образца (%)				
H ₂	17,88	39,10	828,8 (17,88)	1320,5 (39,10)	1765,3 (84,86)
N ₂	0,60	5,21	389,00 (0,60)	2447,0 (5,21)	978,0 (3,37)
CO	24,97	33,65	16097,7 (24,97)	15802,4 (32,65)	2853,6 (9,85)
CO ²	37,30	7,54	38030,5 (37,30)	5602,9 (7,54)	115,8 (0,25)
H ₂ O	0,20	0,02	103162,9 (0,20)	7297,2 (0,02)	1868,0 (0,01)
CH ₄	18,08	14,40	6686,5 (18,08)	3880,1 (14,40)	303,5 (1,83)
C ₂ H ₄	0,24	0,06	153,60 (0,24)	27,86 (0,06)	2,21 (0,01)
C ₂ H ₆	0,57	0,01	397,48 (0,57)	7,00 (0,01)	0,78
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈	0,13	0,00	163,22 (0,13)	1,72	0,89
i-C ₄ H ₁₀	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00
C ₄ H ₈	0,01	0,00	1,92 (0,01)	0,00	0,00
n-C ₄ H ₁₀	0,02	0,00	8,59 (0,02)	0,00	0,00

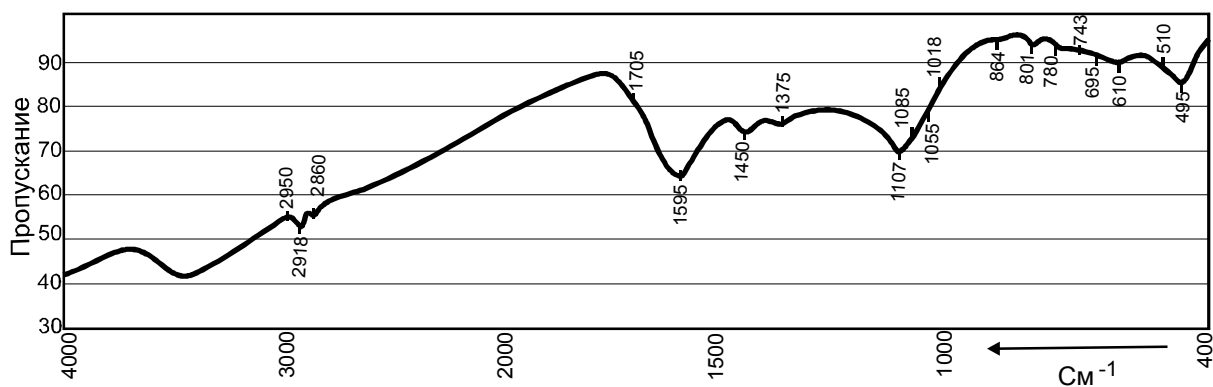


Рис. 7. Инфракрасный спектр фитофульгурита.

CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$, C_4H_8 , *изо*- C_4H_{10} , *н*- C_4H_{10} , CO_2 , H_2O , H_2S и SO_2 . Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из газохроматограмм (табл. 1), вода, углекислота и основные углеводородные компоненты CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 и другие выделяются на первой температурной ступени (20-600°C), механизм дегидрогенизации в основном высокотемпературный (800-1000°C), удаление N_2 , CO происходит на всем температурном интервале с максимумом на ступени 600-800°C.

Хроматомасс-спектроскопический анализ продуктов пиролиза вещества фитофульгурита, проведенный на приборе QP5050A Shimadzu Д.А. Бушневым, не выявил аналитически значимых количеств низкомолекулярных углеводородных или гетероатомных соединений. Можно полагать, что наблюдаемая при пиролизе, выполняемом в проточном кварцевом реакторе в атмосфере азота при температуре 400°C, потеря 6,6 % массы образца объясняется выделением газообразных компонентов и воды. Учитывая элементный состав исследованного материала ($\text{H}/\text{C} = 0,44$), он и не способен к генерации ощутимых количеств углеводородов. Вещество фитофульгурита характеризуется ароматической структурой высокой степени конденсированности, не содержащей больших количеств периферийных алкильных и гетерогрупп, способных к отщеплению в условиях сухого (400°C) пиролиза. Ароматическая специфика фитофульгурита определяется тем, что исходным веществом была гумусовая органика с существенно ароматическим углеродным скелетом.

Инфракрасные спектры, снятые М.Ф. Бабушкиной и В.Н. Быковым на Фурье спектро-

метре NEXUS-870, (рис. 7) содержат довольно большое количество полос поглощения, не все из которых могут быть уверенно интерпретированы. Полосы 2950, 2918, 2860 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями CH_2 и CH_3 -групп. Плечо около 1705 cm^{-1} отражает карбонильную $\text{C}=\text{O}$ -связь, полосу 1450 cm^{-1} можно сопоставить с колебаниями ароматических структур. Природа полосы 1595 cm^{-1} может быть обусловлена $\text{C}=\text{C}$ -связью кольца ароматических структур или хелатной сопряженной карбонильной группой. Интерпретация ее осложняется наложением поглощения от комплекса $\text{KBr}-\text{H}_2\text{O}$. Полосы в области 1000-1200 cm^{-1} (1107, 1085, 1055, 1018 cm^{-1}) связываются с колебаниями концевых $\text{C}-\text{OH}$ -групп углеводородных цепей первичных, вторичных и третичных спиртов, хотя полоса 1107 cm^{-1} может быть ответственна алифатическим $\text{C}=\text{O}$ -связям, полоса 1085 cm^{-1} может быть обусловлена присутствием включений кварца, на что указывает и наличие в спектре набора кварцевых линий 801, 780, 695, 510 и 465 cm^{-1} . Не исключено, что она является наложением «алифатической» и/или «спиртовой» и «кварцевой» составляющих. Три полосы 864, 801 и 743 cm^{-1} однозначно связываются с поглощением ИК-излучения CH -группами ароматических структур.

В спектрах комбинационного рассеяния (рис. 8), полученных В.Н. Быковым на рамановском микрозонде RENISHAW-1000 с отдельных фрагментов фитофульгурита, наблюдаются две интенсивные полосы 1587 и 1360 cm^{-1} , связанные соответственно с графитовой и неупорядоченной карбонизированной составляющей углеродистого вещества. Кроме того, в области 2800-3000 cm^{-1} наблюдаются две широкие полосы, природа которых неясна.

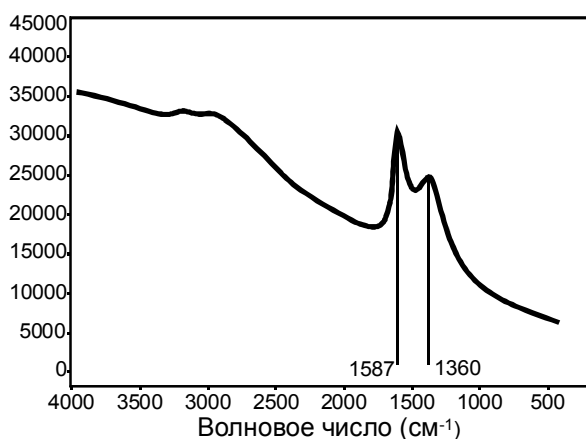


Рис. 8. Спектр комбинационного рассеяния фульгурита.

Электронный парамагнитный резонанс фульгурита изучался В.П. Лютоевым на радиоспектрометре SE/X-2547 («RadioPAN», Польша) в X-частотном диапазоне с ВЧ-модуляцией 100 кГц при комнатной температуре образцов, мощность СВЧ-поля – 2 мВт. Применялся прямоугольный резонатор RX102 с модой TE₁₀₂, навеска образца 15 мг. Оценка концентрации свободных радикалов проводилась с помощью эталонных образцов с количеством спинов $(7,0 \pm 0,7) \cdot 10^{16}$.

Парамагнетизм углеродистых органических материалов обусловлен неспаренными электронами свободных радикалов и комплексами переходных металлов. Обзорный спектр ЭПР исследуемого образца представлен на рис. 9А. Он содержит широкую асимметричную полосу ($\Delta B_{\pi} = 75$ мТ) с g-фактором равным 2,007. Сигнал, по-видимому, обязан наличию в органической или минеральной компонентах образца ионов переходных металлов – трехвалентного железа, двухвалентного марганца. На широкую полосу наложена узкая интенсивная линия свободных радикалов, отдельная запись которой приведена на рис. 9Б. Форма линии – лоренцева, $\Delta B_{\pi} = 0,362 \pm 0,001$ мТ, $g = 2,0030 \pm 0,0005$.

Свободные радикалы являются промежуточными продуктами в процессах перестройки химических связей исходных органических веществ, в данном случае углеродизации сена. Свободные радикалы принадлежат системе

сопряженных углеродных связей. Ширина линии ΔB_{π} радикалов зависит от степени делокализации спиновой плотности, то есть числа групп С-Н в цепях, по которым делокализуется неспаренный электрон: $n \geq 1 + (\Delta B / \Delta B_{\pi})^2$, где $\Delta B = 2,25$ мТ – величина расщепления, соответствующая взаимодействию электрона с протоном на фрагменте С-Н. В составе свободных радикалов присутствует около 40 групп С-Н. Концентрация свободных радикалов в исследуемом веществе достигает $6,5 \cdot 10^{19}$ спин/г, что почти точно соответствует высшему антраксолиту – шунгиту из Карелии ($8,3 \cdot 10^{19}$ спин/г) и близко к максимальной для углеродизированных органических веществ ($n \cdot 10^{20}$ спин/г).

Аминокислоты в фульгурите

Твердые природные углеводороды содержат, как известно [Юшкин, 1997; Yushkin, 2005], практически все, так называемые, белковые аминокислоты, как унаследованные от исходных нефтей, что характерно для нафтидов, так и новообразованные в результате термо- и радиосинтеза в нафтоидах. Концентрация аминокислот и их спектры характерны для твердых углеводородов различного генезиса и зависят от механизмов конденсации углеводородного вещества, поэтому представляет ин-

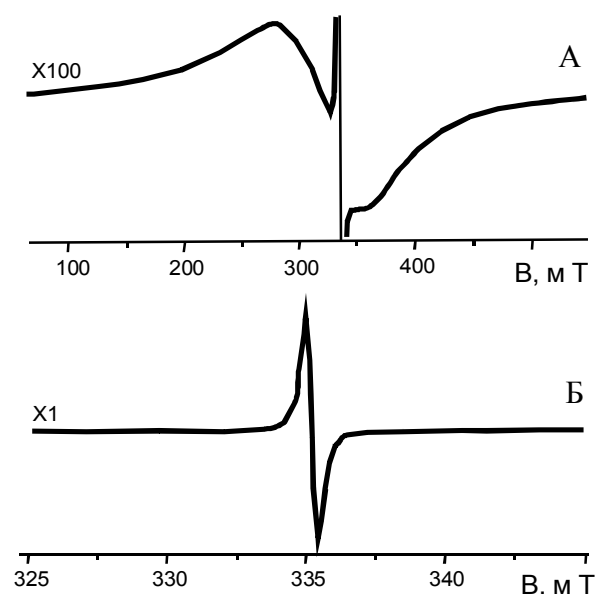


Рис. 9. Спектры ЭПР фульгурита: обзорный (А) и область свободных радикалов (Б).

Слева (хп) приведены коэффициенты усиления. 9398,4 МГц, 300 К.

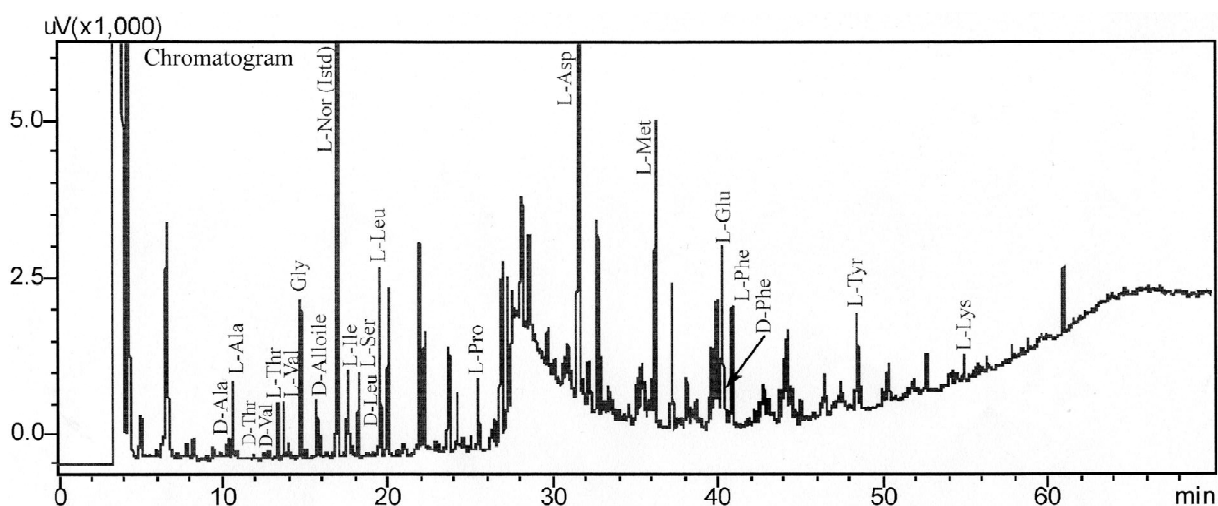


Рис. 10. Спектр аминокислот в антраколите.

терес исследование аминокислотного состава фитофульгурита в сравнении с другими твердыми углеводородами.

Для извлечения белковых аминокислот образцы подвергались кислотному гидролизу в 6М HCl при температуре 105°C в течение 12 часов. Полученные гидролизаты фильтровались, отгонялись на роторном испарителе при температуре 45°C и перерастворялись в 0,05М HCl. Полученный раствор очищался от солей и органических соединений. Очистка проводилась на колонке, заполненной сорбентом Dowex 50W X8. Для удаления металлов и органических соединений смолу промывали 0,01М HCl. Элюирование аминокислот осуществлялось с помощью 2,5М NH₄OH. Полученный раствор вновь отгонялся на роторном испарителе при температуре 45°C. Для дериватизации аминокислот образцы растворялись в 0,1М HCl, полученные растворы замораживались и высушивались в замороженном состоянии. Высушенные образцы этерифицировались пентафторпропионым (PFP) ангидритом. Полученные N-PFP изопропиловые эфиры аминокислот растворялись в дихлорметане и переносились в вials для хроматографии. Газохроматографический анализ выполнен на газовом хроматографе GC-17A с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения энантиомеров полученных эфиров аминокислот использована колонка Chirasil-Val (длина 50 м, внутренний диаметр 0,25 мм), в качестве газа-носителя применялся гелий. Выбор условий анализа осуществлялся экспериментально: температура испарителя – 250°C, температура пламенно-ионизационного детектора – 275°C. Анализ проводился при следующих условиях программирования температуры термостата колонок: 4 мин. в изотермическом режиме при температуре 90°C, затем подъем температуры до 210°C со скоростью 4°C/мин, время анализа – 70 мин.

Проведенное исследование выявило присутствие в материале фитофульгурита широкого спектра аминокислот (рис. 10, табл. 2, 3), причем общее их содержание (2,36 мг/г) оказалось почти рекордным для природных битумов, превышающих общий уровень на порядок. Столь высокая концентрация аминокислот характерна только для высокоструктурированных волокнистых кристаллов керита из пегматитов Вольни (Украина), в которых она составляет 3,38 мг/г. Обращает на себя внимание та особенность, что практически все аминокислоты представлены преимущественно левыми конфигурациями (95 %), причем преобладание L-форм (88-95 %) характерно и для других нефтоидов, в нефтидах оно несколько ниже (85 %). Поскольку и в фитофульгурите, и в фиброкерите аминокислоты абиогенны, являются продуктами пиро- и термосинтеза, этот факт находится в противоречии с установившимся мнением об исключительно биологической природе левых аминокислот и существенно ограничивает перспективу использования их в качестве биомаркеров. Нашим экспериментом по радиационному облучению твердых битумов установлено явление радиосинтеза аминокислот, при этом, так же как и в термосинтезе,

Состав аминокислот в фитофульгурите и других битумах

Аминокислоты	Содержание аминокислот, мг/г				
	Тиокерит, Баддель, Республика Коми, Россия	Антракосолит, р. Лена, Сибирь, Россия	Антракосолит (шунгит), Республика Карелия, Россия	Фиброкерит, Волынь, Украина	Антракосолит (фитофульгурит), Забайкалье, Россия
D-аланин	0,00101	0,00332	0,00639	0,03059	0,01020
L-аланин	0,00627	0,00220	0,00233	0,06022	0,03883
D-треонин	0	0	0	0	0,00424
L-треонин	0,00530	0,00207	0,00522	0,03468	0,03254
D-валин	0	0	0	0	0,00235
L-валин	0,00458	0,00195	0,00402	0,03396	0,03004
Глицин	0,01971	0,00839	0,01362	0,23715	0,08525
D-аллоизолейцин	0	0,00575	0	0,0	0,01496
L-изолейцин	0,00500	0,01276	0,00337	0,23238	0,08141
D-серин	0	0	0	0	0
L-серин	0,01640	0	0,01883	0	0,07231
D-лейцин	0	0	0	0	0,00135
L-лейцин	0,01267	0,02513	0,00820	0,27222	0,08296
D-пролин	0	0	0	0	0
L-пролин	0,00554	0	0,02083	0	0,04315
D-аспаргиновая кислота	0	0	0	0	0
L-аспаргиновая кислота	0,0076	0,03749	0,01664	1,21504	0,35287
D-метионин	0	0	0	0	0
L-метионин	0,01627	0,09590	0,03979	0,46365	0,98428
D-глутаминовая кислота	0	0	0	0	0
L-глутаминовая кислота	0,01768	0,01145	0,01500	0,22666	0,14343
D-фенилаланин	0	0	0	0	0,00719
L-фенилаланин	0,01187	0,00485	0,00584	0,23710	0,06716
D-тирозин	0	0	0	0	0
L-тирозин	0,00747	0,02871	0	0,09265	0,28673
D-лизин	0	0	0	0	0
L-лизин	0,00246	0	0,00252	0,03031	0,01743
D-триптофан	0	0	0	0	0
L-триптофан	0	0	0,00573	0,21167	0
Сумма	0,13983	0,23997	0,16833	3,37828	2,35867

образуются в основном аминокислоты L-конфигурации [Юшкин, 1999].

В фитофульгуритовом антракосолите преобладают (перечислены в порядке уменьшения содержания) серные, кислые, нейтральные, ароматические аминокислоты. В нефтидах, как и в каменных углях, ведущую роль играют нейтральные, кислые, ароматические, серные, в пиробитумах – нейтральные, серные, кислые, в фиброкерите – кислые, нейтральные, серные, ароматические. Следовательно, аминокислотный состав фитофульгуритового вещества довольно специфичен, что определяется химическим составом атомизирующей в электрическом разряде исходной растительной массы и

сверхкратковременным режимом пиросинтеза. Значительное преобладание (41,73 %) серной аминокислоты (L-метионина, например) можно объяснить резко восстановительными условиями в зоне электроразряда, в которой металлы (Pb, Cu, Zn) конденсировались в форме интерметаллидов, а сера связывалась в сероорганические соединения, в том числе и в метионин.

Включения

В углеродистом веществе фитофульгурита встречаются многочисленные реликтовые и новообразованные минеральные включения (рис. 11, 12), составляющие в общем 10-15 %

Таблица 3

Содержание структурных типов аминокислот в твердых углеводородах

Твердые углеводороды	Аминокислоты												Сумма
	Нейтральные Ala, Val, Gly, Thr, Ser, Ile, Leu		Кислые Asp, Glu		Ароматические Tyr, Phe		Гетеро Pro, Thr		Серные Met		Основные Lis		
	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%	
Тюкерит, Бадель	0,07094	50,73	0,02528	18,08	0,01934	13,83	0,00554	3,96	0,01627	11,64	0,00246	1,76	0,13983
Антраксолит, р. Лена	0,06157	25,66	0,04894	20,39	0,03356	13,98	–	–	0,09590	39,97	–	–	0,23997
Антраксолит, Карелия	0,06198	36,81	0,03164	18,80	0,00584	3,47	0,02656	15,78	0,03979	23,64	0,00252	1,50	0,16833
Фиброкерит, Вольнь	0,90120	26,67	1,44170	42,69	0,32975	9,76	0,21167	6,28	0,46365	13,72	0,03031	0,90	3,37828
Антраксолит (фитофульгурит)	0,44925	19,05	0,50348	21,34	0,36108	15,31	0,04315	1,83	0,98428	41,73	0,01743	0,74	2,35867

объема. Резко преобладают новообразованные фазы.

К реликтовым уверенно можно отнести лишь фоссилизированные диатомеи довольно хорошей сохранности (рис. 11А-Д). Размер «туфелькообразных» диатомей *Pinnularia* и *Hantzschia* 15 × 5 мкм, диатомей дисковидных *Surirella* – около 10 мкм. Они состоят преимущественно из кремнезема (SiO₂ – 60-72 %) и Al₂O₃ (8-23 %) с примесью К, Mg, Ca, S, P, Fe, Ti, Mn. В их составе нет даже следов Cu и Zn, характерных для многих других включений. Зернистый агрегат, включающий диатомеи, имеет примерно тот же состав, но в нем несколько меньше кремнезема и вдвое больше кальция. Состав пыльцы (%): SiO₂ – 62,51; CaO – 11,43; SO₃ – 6,06; Fe₂O₃ – 4,85; MgO – 4,66; MnO – 3,48; K₂O – 3,05; P₂O₅ – 1,90; Al₂O₃ – 1,75 (рис. 11Е)

Наиболее обычны существенно кремнеземные включения (рис. 12) в виде агрегатов округлых индивидов, нередко с извилистыми границами, размером в первые десятки, в отдельных случаях в сотни микрометров. Иногда рыхлые агрегаты зерен кремнезема неправильной формы заполняют каверны в углеродистом веществе. Состав включений кремнезема очень непостоянный: от почти чистого SiO₂ до кремнезема с примесями P, S, K, Ca, Cu, Zn. Возможно, что беспримесные включения SiO₂ являются оплавленными реликтовыми включениями кварца, тем более, что линии кварца фиксируются на дифрактограмме и в ИК-спектре, а примесные включения представляют собой новообразованное кварцевое стекло.

На стенках ряда каверн встречены параллельно шестовидные агрегаты призматических кристаллов кальций-магниевого (с резким преобладанием кальция) карбоната длиной около 100 мкм, толщиной 1-10 мкм, содержащие примеси Si, P, S, Cl, K, Cu, Zn (рис. 12К).

Кроме карбонатов на стенках каверн встречаются также друзы волокнистых кристаллов калий-кальций-магневых (элементы перечислены в порядке убывания) сульфатов, в которых в качестве примесей присутствуют P, Pb, Zn. Сульфат калия с примесями Pb и Zn или без них встречается также в виде плоских дендритовых образований на поверхности волокон углеродистого вещества.

Довольно обычны изометричные металлические включения размером в 1-5 мкм состава Pb (54-77 %), Cu (10-19 %), Zn (7-9 %). Они

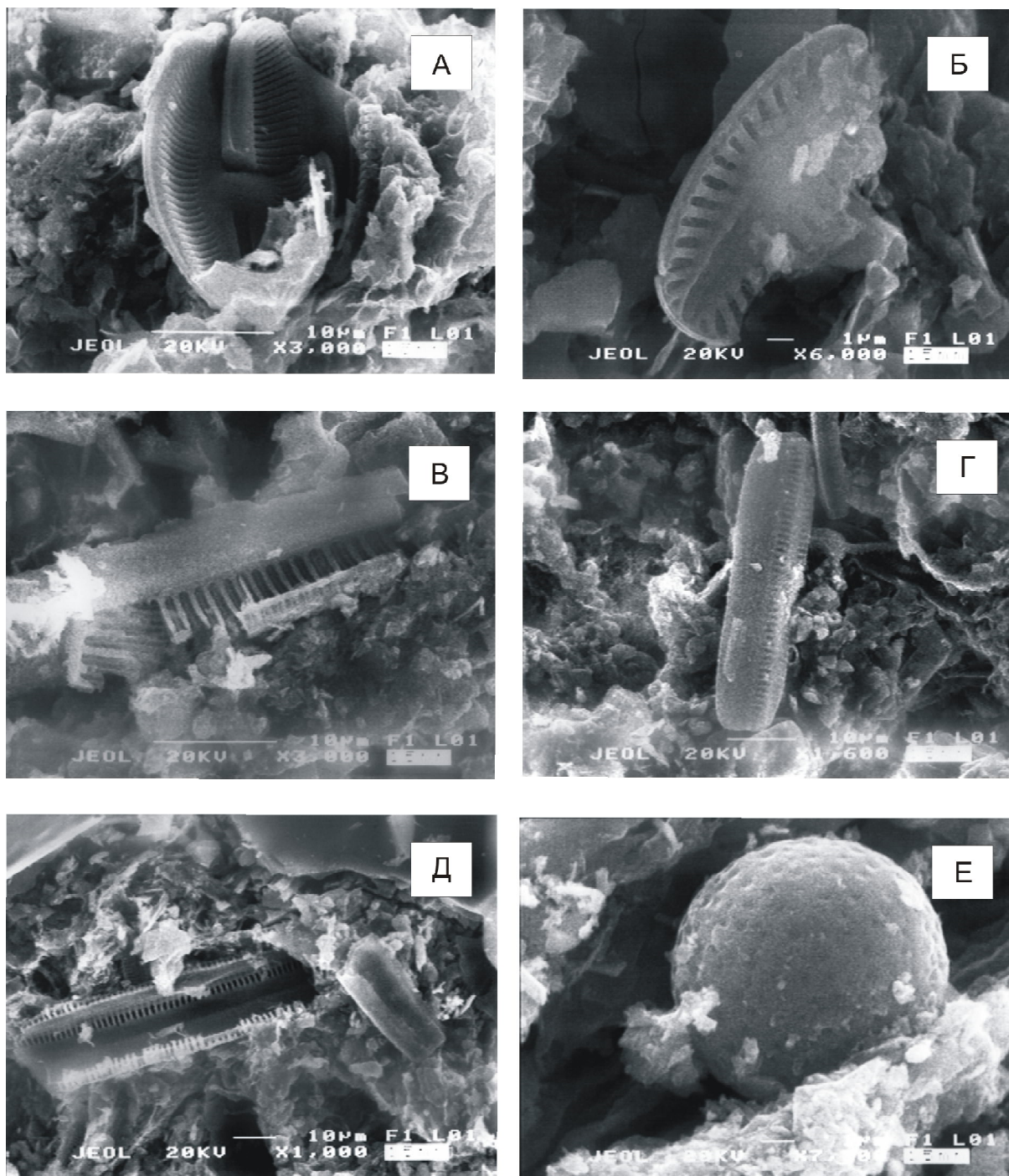


Рис. 11. Фоссилии в фитофульгуритах.
А-Д – диатомеи; Е – пыльца.

мономинеральны и представляют медно-цинкистый свинец или свинцовую латунь. Встречены включения, содержащие Bi_2O_3 до 80 % и Nb_2O_5 до 13 %.

Обращает на себя внимание присутствие меди и цинка во всех включениях, кроме диатомей, в соотношении 1 : 0,20-0,93, в среднем,

1 : 0,70. Железо присутствует только в составе диатомового кремнезема и карбонатов. В пробах почвы из контура копны, в том числе и из места, где находилось лепешковидное тело, под микроскопом обнаружены фрагменты обугленных стеблей и листьев растений, входивших в состав сена.

Обсуждение результатов исследований

По приведенным выше данным изучения физических свойств и состава, а также структурных, спектроскопических, термических исследований, вещество фитофульгурита представляет собой сложный углеводородный полимер с кислородными группами и другими гетероатомами (N, S) высокой степени карбонизации. По всем признакам он соответствует природному среднему антраколиту, подобному нефтяному коксу или природному битумному коксу, образующемуся при контактивно-метаморфическом изменении нафтоидов [Основы..., 1964; Радченко, Успенский, 1979]. Харак-

терной особенностью и того, и другого является предельно высокая углеродистость (содержание С 90 % и более) и высокая пористость.

Коксование – это процесс пиролитической переработки твердых и жидких углеводородов при температурах 900-1050°C без доступа воздуха, в результате которого происходит дистилляция летучих компонентов и образование твердого углеводородного остатка, являющегося следствием поликонденсации и глубокого уплотнения высокомолекулярных соединений, их карбонизация и деоксидизация. Именно этим процессам обязано формирование исследованного нами фитофульгурита. Однако процесс имел свою специфику: высоко-

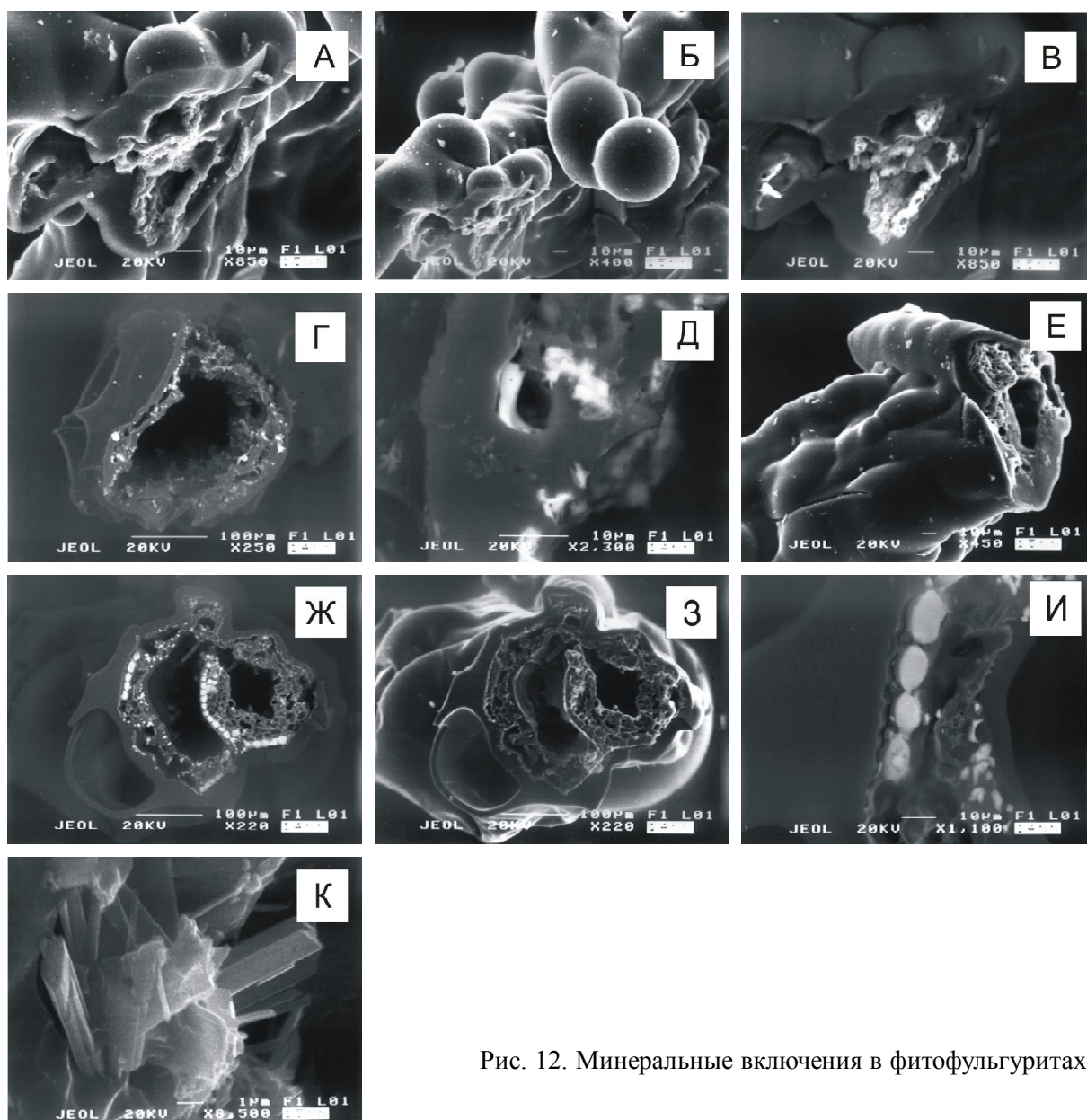


Рис. 12. Минеральные включения в фитофульгуритах.

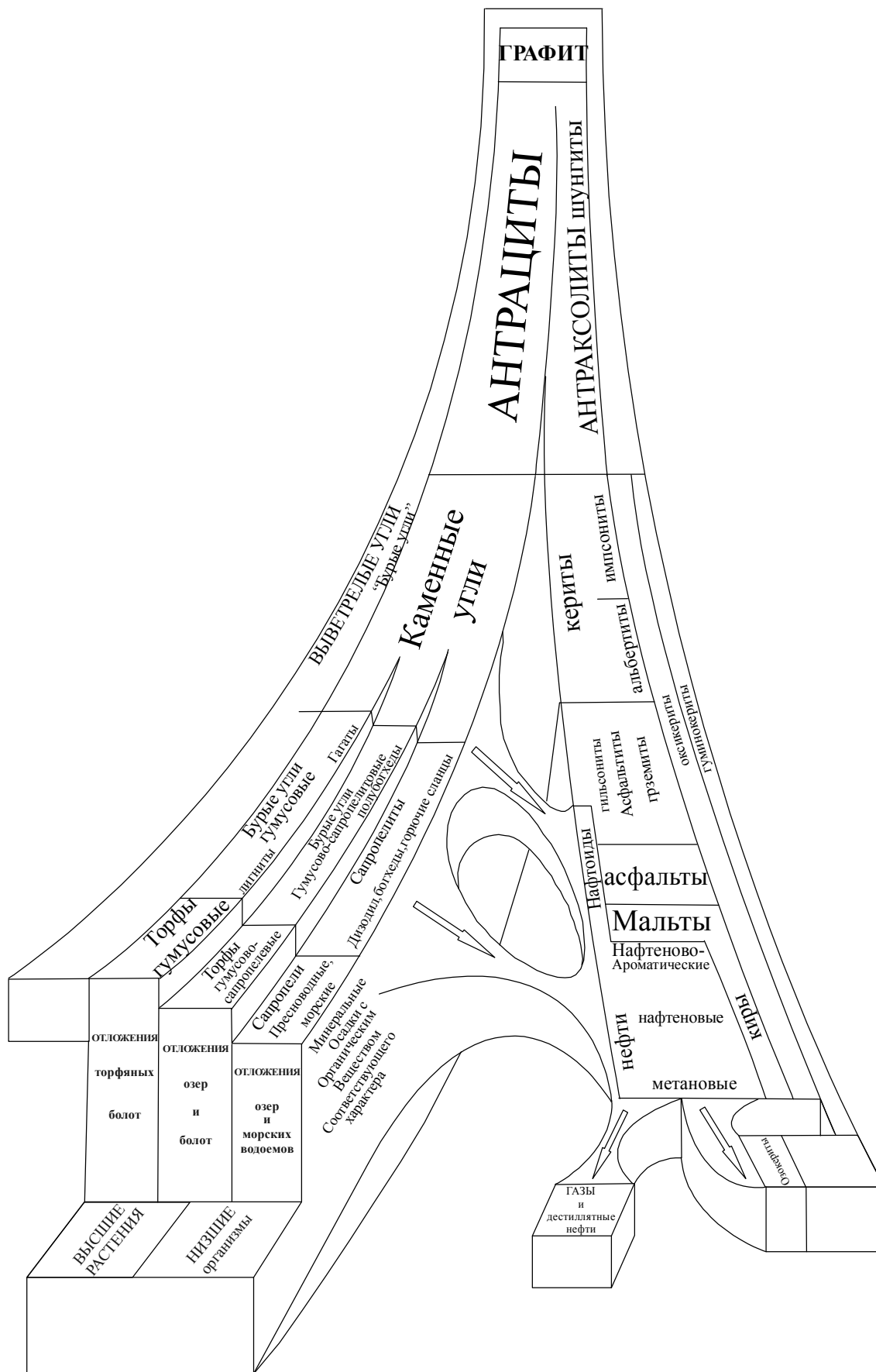


Рис. 13. Эволюционный и электроатмосферный пути преобразования органического вещества в генетической схеме классификации горючих ископаемых В.А. Успенского и О.А. Радченко [1952].

энергетичность электроразряда, приводящего не только к дистилляции летучих компонентов травы, но и к ее частичной атомизации, сверхскоростной режим пиросинтеза твердого остатка, сопровождающее электроразряд многообразное излучение.

Мгновенный режим процесса обусловил текстурное наследование фитофульгуритами волокнистого характера исходного материала и даже мумификацию стеблей травы. Столь же быстрое отделение летучих компонентов не допустило их миграцию из агрегатов, а обеспечило консервацию в многочисленных порах и полых сферических образованиях. Это выразительно подтверждается результатами пиролиза – уже на первой ступени нагрева до 600°C выделяется основная масса законсервированных углеводородных компонентов, а в высокотемпературных интервалах происходит деструкция самого фитофульгуритового материала. Резко восстановительная обстановка определила кристаллизацию свинца, меди, цинка в самородных или интерметаллидных формах.

Необычным для условий как технического, так и природного коксования является рекордный синтез аминокислот, причем преимущественно в их левых конфигурациях. Одним из ведущих факторов запуска механизма аминокислотного синтеза выступают, скорее всего, сверхвысокие температуры, но очевидно, немалую роль могут играть рентгеновское (его энергия оценивается примерно в 250 кэВ) и особенно гамма-излучение (энергия более 10 МэВ). Напомним, что в наших экспериментах радиосинтез аминокислот осуществлялся при гамма-облучении Co^{60} с энергией 1,25 МэВ, а в ядерном реакторе – 5-6 МэВ [Юшкин, 1999].

Температурные условия электроатмогенного коксования травы примерно соответствует техногенным, поскольку в фитофульгуритах встречаются реликтовые оплавленные включения кварца, температура плавления которого около 1700°C, и новообразованное кварцевое стекло. Не отмечены какие-либо видимые изменения почвы, подстилающей тело фитофульгурита.

Присутствие в порах и кавернах фитофульгурита кристаллов и друз карбонатов и сульфатов свидетельствует о развитии кратковременной постимпактной стадии минералообразования, связанной с кристаллизацией минерального вещества из гидротермальных или газовой-жидких флюидов. Как известно, постимпактная гидротермальная деятельность, связан-

ная с отделением из застекловывшегося расплава флюидов, характерна и для космоимпактитов [Юшкин и др., 2003].

Таким образом, в результате мощного атмосферного электрического разряда в копну сена, произошло сверхбыстрое, почти мгновенное преобразование материи высших растений, т.е. органического вещества *гумусовой* природы в *пиробитум* (нафтоид), соответствующий среднему антраксолиту, т.е. почти мгновенно осуществился процесс, протекающий в условиях обычной геологической эволюции многостадийно и длительно (рис. 13). При этом, несмотря на специфику фитофульгуритизации, в этом процессе отразились основные черты и следствия термально-метаморфической линии геологического битумообразования и в то же время раскрылись механизмы структурирования, не замеченные в процессе изучения природных битумов.

Заключение

Находка и исследование фитофульгурита открыли новое неизвестное ранее природное явление электроатмогенного образования твердых углеводородов, расширяющее представления о факторах, процессах и механизмах преобразования вещества литосферы. Полученные данные представляют существенный интерес для познания закономерностей структуризации углеводородов, формирования предбиологических структур, зарождения и развития жизни. Необходимо обратить внимание и на возможные технологические перспективы открытия, в первую очередь на разработку новых электроразрядных методов получения углеводородов из растительного сырья и бытовых отходов, используя в качестве методической основы механизм природного фульгуритообразования.

Авторы выражают глубокую благодарность за помощь в исследованиях, проведении аналитических и измерительных работ, за плодотворное обсуждение результатов Н.И. Брянчаниновой, Н.С. Бурдельной, Д.А. Бушневу, В.Н. Быкову, Е.А. Голубеву, Т.И. Ивановой, Ю.М. Королеву, В.П. Лютоеву, Г.Н. Лысюк, Г.Н. Модяновой, С.А. Садикову, М.Ф. Самолтовой, С.Н. Шаниной, В.Н. Филиппову, Я.Э. Юдовичу. И, конечно же, мы особенно признательны О.А. и Е.В. Яриловым, обнаружившим необычное лепешковидное тело на

месте сгоревшей копны, оценившим его возможное научное значение и передавшим нам для исследования.

Исследования проводились при поддержке гранта НШ 5191.2006.5, грантов РФФИ 06-05-64755а и 06-05-81007, а также в рамках программ Президиума РАН «Происхождение и эволюция биосферы» и «Изменение окружающей среды и климата: природные катастрофы».

Список литературы

Двайер Дж. Гром среди ясного неба // В мире науки. 2005. № 8. С. 47-53.

Ковалева О.В., Королев Ю.М., Юшкин Н.П. Нефтяные углеводороды, генерируемые из природных органических веществ разного генетического типа // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 1. С. 7-12.

Лысюк А.Ю. Фульгуриты пустыни Сонора (Мексика) и Нигозера (Карелия, Россия) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента. Т. 1. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 102-104.

Лысюк А.Ю., Лютоев В.П., Филиппов В.Н. Микроструктура импактных стекол // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. С. 438-457.

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

Радченко О.А., Успенский В.А. Генетические типы битумов и условия их образования // Geologica Balcanica. 1979. V 9. № 3. P. 53-70.

Успенский В.А., Радченко О.А. К вопросу о схеме генетической классификации веществ, именуемых битумами // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1952. № 6. С. 121-127.

Юшкин Н.П. Белковые аминокислоты в битумах: абиогенный синтез // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 1997. № 6. С. 1-3.

Юшкин Н.П. Радиосинтез белковых аминокислот в твердых битумах // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 1999. № 9. С. 2-4.

Юшкин Н.П., Лысюк А.Ю., Плоскова С.И. Карское импактное событие: сценарий, параметры, следствия // Институт геологии Коми научного центра УрО РАН. Отчетная серия. Вып. 10. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 14 с.

Чирвинский П.Н. Природные и искусственные фульгуриты // Природа. 1926. № 3-4. С. 26-48.

Rakov V.A., Uman M.A. Lightning: Physics and Effects. Cambridge University Press, 2003. 688 p.

Yushkin N. Nonbiogenic amino acids in natural bitumens and synthesis in nature and in experiments // Geochem. Cosmochem. Acta. Spec. Suppl. Abstracts of the 15 Annual V.M. Goldschmidt Conf. 2005. P. 585.

Рецензент доктор геол.-мин. наук Э.Я. Юдович