

МЕХАНИЗМЫ ОБРАТНОЙ СВЯЗИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ФИЗИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ

Д. г.-м. н.
О. Б. Котова
kotova@geo.komisc.ru

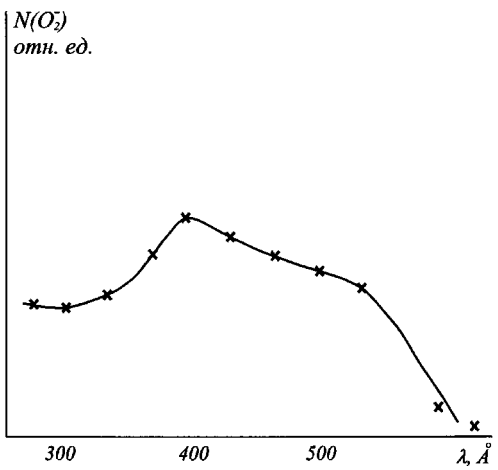
Взаимодействию между минералами и органическими молекулами на Международной конференции "Frontiers in Mineral Sciences 2007" (Кембридж, Великобритания, см. в этом выпуске стр. 15) была посвящена отдельная сессия, на которой было представлено около 20 докладов. Настоящая статья написана под впечатлением научных событий этого направления.

Особенностью развития современной науки является возникновение концепций и идей на границе дисциплин, геология не является исключением. В связи с этим представляется интересным рассмотреть механизмы обратной связи геологических процессов и физических законов. Попробуем обсудить эту проблему на примере тестовых реакций простых молекул водорода, кислорода, углекислого газа и метана при взаимодействии с минеральными поверхностями. Во-первых, это объекты многолетних исследований автора (Котова, 2004); во-вторых, это компоненты лито- и биосферы нашей планеты, причем молекулы кислорода и водорода являются более легкими и простыми, а молекулы двуокиси углерода и метана — более тяжелыми и относительно сложными. Можно вполне обоснованно считать, что их концентрации и геологические процессы взаимозависимы. Существуют столь глобальные проблемы, как образование лито- и биосферы Земли. Ведь до сих пор приоритетны международные проекты, затрагивающие проблему формирования кислорода атмосферы Земли. Примером может служить международный проект, работа по которому полным ходом идет сейчас под Петрозаводском. Не менее глобальной является проблема возможности геологического секвестра атмосферного CO_2 как противостояния антропогенному поступлению CO_2 в атмосферу. Природа обладает огромным компенсационным потенциалом, у человека — скромная задача: понять механизмы природных процессов и сделать их частью технологий.

Поверхность минералов — прекрасный полигон для выявления механизмов природных процессов. Взаимодействие минеральных поверхностей и вышеуказанных простых молекул играет важную роль в широком диапазоне направлений исследований: от синтеза добиотических органических молекул до современных реакций выветривания, от металлических имплантатов в теле человека до обогатительных процессов, от происхождения жизни до проблем выживания. В любом случае речь пойдет о выявлении таких зависимостей, как скорости реакций и трансформаций от физических параметров и механизмов, которые положены в основу моделей, позволяющих определить и предсказать природные процессы, создать новые технологии.

Наблюдая за циануриновой кислотой (относительно простая молекула, которая содержит все элементы, необходимые для образования жизни, обнаружена в межзвездном пространстве и кометах при температурах выше 273 К), американские ученые (Montgomery et al., 2007) отметили, что в зависимости от значений давления и температуры образуются различные продукты (например, крупные молекулы с сетевой структурой, возможные предшественники мембран). Предполагая, что граница (поверхность) не является единственным катализатором для протекания химических реакций, они считают, что необходимо понять поведение молекул этой кислоты в "чистых условиях" эксперимента, в зависимости от физических параметров (давления, температуры, радиации), тогда можно будет оценить влияние на эти реакции силикатов и металлов, которые связаны с примитивным планетарным материалом.

Смоделировать ту или иную ситуацию можно. Но именно результаты эксперимента помогают понять многие природные механизмы. Так, в процессе эксперимента по взаимодействию молекул метана с оксидными минералами был выявлен температурный интервал трансформаций простых молекул в более сложные (Котова, 2004). Этот интервал может увеличиваться в сторону низких температур за счет энергии электромагнитных волн. Это говорит о том, что радиация способна инициировать активные центры при более низких температурах, чем в аналогичных темновых процессах. Речь идет о температуре порядка 170 К, при которой в результате диссоциативной адсорбции молекул метана на фотоиндуцированных дырочных центрах наблюдался максимум, принадлежащий образованию более сложных молекул этана. Более того, при прочих равных условиях количество поверхностных активных центров зависит от длины волны облучения (см. рисунок). Очевидно, стоит подробно остановиться на проблемах влияния радиации на природные процессы.



Спектральная зависимость концентрации O_2^-

Спектральная зависимость. При исследовании поверхностных реакций с участием молекул газовой фазы для возбуждения тонкодисперсных образцов многие авторы используют кванты с большими энергиями, например УФ-облучение. Автором достаточно хорошо изучены оксидсодержащие тонкодисперсные минеральные системы, которые известны как системы, активность которых в фотопроцессах вы-

ходит далеко за край собственного поглощения.

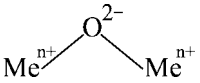
Облучение системы в области собственного поглощения увеличивает эффективность образования кислородсодержащих молекул, в то время как облучение системы метан—образец вне области собственного поглощения уменьшает долю кислородсодержащих молекул при фотоконверсии и увеличивает долю углеводородных молекул. Таким образом, при облучении коротковолновым светом интенсивнее образуются кислородосодержащие молекулы и снижается выход алканов и алкенов. Можно отметить, что при облучении рутила квантами света с небольшими энергиями уменьшается процесс разрушения решетки образца, что также уменьшает образование кислородсодержащих молекул.

Можно предположить, что спектральная зависимость эффективности фотоконверсии метана в более сложные углеводороды связана с величиной дефицита поверхностных электронов, которая в свою очередь зависит от спектра возбуждения образца. При коротковолновом облучении свет поглощается образцом в узкой приповерхностной области в отличие от длинноволнового облучения, которое обладает большей проникающей способностью. В результате образовавшиеся при коротковолновом облучении электроны получают большую возможность выхода на поверхность (поскольку им надо преодолеть лишь часть приповерхностного барьера), где они могут закрепиться на поверхностном дефекте и стать, например, центром стабилизации $CH_3^{\bullet}$-радикалов:

$$CH_3^{\bullet} + \underline{e^-} \rightarrow \underline{CH_3^-} \qquad (1)$$

С точки зрения барьерного механизма при облучении образца вне области собственного поглощения происходят электронные переходы с локальных (примесных) уровней запрещенной зоны в зону проводимости, или валентную зону. Наличие высокого приповерхностного барьера на окисленных образцах препятствует выходу электронов на поверхность. Образованные в объеме дырки вытягиваются полем приповерхностного заряда на поверхность, закрепляются на поверхностных дефектах и служат центрами фотоконверсии метана в более сложные углеводороды.

При поверхностном поглощении, вероятнее всего, работает другой механизм. При поглощении в длинноволновой области происходит разрыв специфических мостиковых связей



с образованием дырочных центров типа $\underline{O^-}$ и электронов в зоне проводимости. Активность поверхностного кислородного иона, участвующего в этих связях, гораздо выше, чем у кислородного иона регулярной решетки, из-за пониженной по сравнению с объемной координацией. Существенным отличием этой модели является возможность фотопереноса электронов из локальных состояний в зону проводимости, что обеспечивает разделение электронов и дырок, которые, закрепившись на дефектах, ведут себя как самостоятельные центры. *Таким образом, при длинноволновом излучении наблюдаются образование более сложных молекул и формирование двойных связей, а коротковолновая часть спектра ответственна за окислительные процессы.*

Существует еще одна фундаментальная проблема — формирование энергетики, контролирующей морфологию природных транспортных сетей. С нею, например, некоторые авторы связывают реакции дегидратации и карбонизации мантийного перидотита, выходящего на поверхность. Питер Келеман (Kelemen, 2007) свои исследованиях посвятил проблеме обратных связей между термобарическими условиями и скоростями реакций дегидратации и карбонизации, поскольку важно количественно изучить обратные связи и обнаружить условия, при которых скорости реакций становятся максимальными, так как автор считает, что карбонизация крупных масс перидотита, выходящих на поверхность Земли, потенциально достаточна для компенсации антропогенного поступления CO_2 в атмосферу в течение многих последующих десятилетий. Представляется, что решение подобных проблем следует начинать с поверхностных комплексообразующих моделей, так как они построены на стехиометрических реакциях, объединяющих законы, которым подчиняются макроскопические и молекулярные объекты. Получаются достаточно непредсказуемые, но вполне объяснимые зависимости скоростей и хода реакций от термобарических условий (Котова, 2004).

Процессы адсорбции и десорбции играют важную роль в природных процессах и широко используются в технологиях. При изучении природных минеральных поверхностей исследователи сталкиваются с проблемой “реальных” и “идеальных” поверхностей. Без соответствующей методики невозможно проводить изучение поверхности минерала с высоким разрешением или любой реакции адсорбции, которые могут на ней происходить. Эта проблема возникает как из-за отсутствия простого способа получения чистых и упорядоченных поверхностей, необходимости в системе глубокого вакуума, так и из-за особенностей поверхностей минералов, осложняющих традиционные способы подготовки. В то же время специалисты разных научных направлений не только прекрасно освоили методику исследований поверхностных процессов, но и внесли много нового в это направление исследований. Так, английские ученые (Moslemzaden et al, 2007) при исследовании поверхности пирита не только разработали новую и эффективную методику подготовки поверхности с учетом структурных особенностей минерала и контролируемого загрязнения, но и получили предварительные данные адсорбционных свойств отдельных хиральных молекул пирита. Более того, в интенсивно развиваемых в настоящее время биотехнологиях нашла применение теория катализа, но при этом поменялись местами адсорбент и адсорбат (традиционно органика является адсорбатом, а металлы и их оксиды — адсорбентом). Органическое вещество и микробные организмы взаимодействуют с минеральными поверхностями и являются конкурентами при захвате катионов и анионов в различных природных системах. В этом процессе первым отводится роль адсорбентов, а металлам — роль адсорбатов. Адсорбция металлов поверхностями бактерий достаточно широко известна и может влиять на видообразование и мобильность металлов в окружающей среде. В связи с широким диапазоном видов бактерий и металлов перед учеными сегодня стоит проблема разработки общей модели адсорбции металл–бактерии.

Органические минералы. Молекулы органических веществ могут контролировать форму, размер, текстуру и даже кристаллическую структуру во время кристаллизации. Карбонаты (кальцит и арагонит) в скорлупе и апатит в костях служат тому подтверждением. Контро-

лируемый рост минералов в содержащих органику средах поможет не только понять природные процессы биоминерализации, но и разработать наноустройства, в которых используется контролируемый рост кристаллов, имитирующий природный процесс. Органика — это прекрасный источник для нового типа минерального сырья: органических минералов. Одной из центральных научных проблем в этом плане представляется синтез алмазов (и нефтей). Возможность трансформации метана в алканы и алкены, образование C–C и C=C связей, процессы полимеризации $(C=C)_n$ и роль минералов в зависимости от P,T-условий зафиксирована и исследована автором и другими учеными (Котова, 1986; Takita et al., 1980 и др.). Следует подчеркнуть преимущество фотостимулированных процессов как наиболее однозначных при выявлении механизмов подобных процессов. Автором предложен механизм конверсии метана в более сложные углеводороды, согласно которому при наличии O^- и дефицита электронных центров в системе CH_4–тонкодисперсные минеральные системы происходит наращивание углеродной цепи и образование двойных связей (Котова, 2004). Спектральная зависимость отмечена выше.

Исследования в системе органика–минерал не только стимулировали синтез алмазов и алмазоидов, но и выявили механизм их природного образования. По данным японских ученых, молекулы адамантана (известные как алмазоиды) впервые были обнаружены в природной нефти в 1933 г. (Echigo et al., 2007). Используя ИК-спектроскопию, авторы зафиксировали природные кристаллические формы адамантана, экспериментально удалось зафиксировать C-H удлинение (2926 и 2856 $см^{-1}$), CH_2 отсечение (1459 $см^{-1}$), CH_2 колебание (1375 $см^{-1}$) и C-C удлинение (797 $см^{-1}$). Эти частоты сравнимы с частотами синтетических кристаллов адамантана. Микрорентгеновский дифракционный анализ подтвердил существование адамантана в микрокристаллической форме.

По данным исследований Департамента геологии и геофизики (США) небольшие органические молекулы (лимонной кислоты и аминокислот) могут модифицировать морфологию кристалла ZnO и даже кристаллическую структуру ZnS. Например, плоскости {001} нанопластинки ZnO будут образовываться в растворах с лимонной кислотой, гексагональный вюрцит ZnS может кристаллизоваться из аминосодержащих органических растворов, хотя фаза кубического сфалерита является стабильной структурой при низкой температуре. Жирные кислоты могут способствовать образованию волокнистых нанокристаллов CdSe и CdS (Xu H., 2007).

Достижения в области взаимодействий минералов с органическими молекулами опираются не только на результаты исследований в других областях науки, но и на достижениях в области современной приборной базы или адаптированных для изучаемых проблем приборов или их комбинированием. Например, с помощью электронного микроскопа и адаптированного для наноисследований масс-спектрометра вторичных ионов французским ученым (Rousseau et al., 2007) удалось увидеть трехмерное распределение H, C, O, N и S в органической пленке, где формируются пластинки перламутра раковин (Punctada margaritifera), выявить латеральные (радиальные) градиенты и наличие химического концентрационного градиента по отношению к исходным пластинкам.

Важной составной частью успешных исследований является применение математического аппарата и компьютерного моделирования, при этом подчеркивается соотношение эффективности и стоимости.

Литература

Котова О. Б. Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.

Echigo T., Kimata M., Shimizu M. Crystalline adamantine ($C_{16}H_{10}$) co-existed with native mercury from Itomuka mine, Hokkaido, Japan // Frontiers in Mineral Sciences 2007 — Cambridge, UK, 2007. P. 55.

Kelemen P. Feedback mechanisms in the reactive fluid transport: field example and simple models // Frontiers in Mineral Sciences 2007 — Cambridge, UK, 2007. P. 37.

Kotova O. Photoreaction in subsurface minerals with simple gas phase molecules // Terra Nova, 1997. Vol. 9. P. 417.

Montgomery W., Hammond M., Zare R., Jeanloz R. Organic molecules, minerals and pressure: new pre-biotic pathways // Frontiers in Mineral Sciences 2007 — Cambridge, UK, 2007. P. 41.

Moslemzaden N., Raval R., Prior D., Preston M. An STM, LEED and XPS study of pyrite surfaces prepared utilizing a contamination-controlled method // Frontiers in Mineral Sciences 2007 — Cambridge, UK, 2007. P. 44.

Rousseau M., Meibom A., Bourrat X., Lopez E. NanoSIMS elemental mapping at the growing surface of nacre // Frontiers in Mineral Sciences 2007 — Cambridge, UK, 2007. P. 43.

Takita Y., Iwamoto M., Lunsford J. Surface reactions of oxygen ions. Oxidation of alkenes by O^- in MgO // J. Phys. chem., 1980. Vol. 84, № 13. P. 710.

Xu H. Shaping hard crystals with soft organic molecules: the effects of organics on morphology, structure and 3-D texture of crystals// Frontiers in Mineral Sciences 2007 — Cambridge, UK, 2007. P. 42.

Уважаемые коллеги!

Научный совет РАН по проблемам геологии и разработки месторождений нефти и газа совместно с Институтом геологии и разработки горючих ископаемых (ИГиРГИ), Институтом геологии Коми научного центра РАН, Ухтинским техническим университетом, Министерством природных ресурсов РК и Министерством промышленности и энергетики РК проводят в г. Сыктывкаре **8—12 октября 2007 г. Международную конференцию "Перспективы нефтегазоносности малоизученных территорий севера и северо-востока европейской части России"**.

В программе конференции планируются пленарные, секционные и стендовые доклады по следующим проблемам:

1. Теоретические основы наращивания ресурсов углеводородного сырья севера России.

2. Особенности геологического строения северной и северо-восточной европейской части территории России.

3. Оценка перспектив нефтегазоносности северной и северо-восточной европейской части территории России на основе анализа геологической и геофизической информации.

Конечная цель конференции — уточнение перспективных направлений поисковых работ в этом регионе на текущую и более отдаленную перспективы.

Для опубликования тезисов докладов в сборнике материалов конференции необходимо **выслать до 15 августа 2007 г. электронную версию** тезисов докладов на русском языке (e-mail: igirgi_us@mail.ru), а также распечатку в 2-х экземплярах по адресу: **117312, Москва, ул. Вавилова, д. 25, корп. 1, ИГиРГИ. Мишиной Инне Евгеньевне.** Обязательна аннотация на английском языке в объеме 5—7 строк. Тезисы докладов должны содержать ФИО авторов, место работы, полное название тезисов докладов на русском и английском языках. Максимальный объем тезисов не более 3 стр. формата А4.

Оргкомитет конференции

Тел. (495) 124-91-55
Факс (495) 129-41-07
E-mail: igirgi@mail.ru