

РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОЛОГИЯ, ЛИТОЛОГИЯ, ГЕОТЕКТОНИКА

ЭПР КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ БИОГЕННЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД (НА ПРИМЕРЕ СТРОМАТОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД РИФЕЯ ЮЖНОГО УРАЛА)

С.Л. Вотяков, А.А. Галеев, О.Л. Галахова, Л.В. Леонова, А.С. Ильиных

Карбонатные осадки в значительной степени являются продуктом жизнедеятельности организмов, поэтому в осадочных карбонатах как современных, так и древних бассейнов постоянно присутствует нерастворимое рассеянное органическое, керогеноподобное или плохо упорядоченное графитоподобное вещество (с содержанием до n %). Его содержание в породах отражает общую биопродуктивность бассейна в момент их отложения (по В.И.Вернадскому, наибольшая концентрация живого вещества, как в современную, так и в древние геологические эпохи, характерна для прибрежных зон морских и океанических бассейнов). Рассеянное органическое вещество (ОВ) – активный реагент, аккумулирующий редкие и радиоактивные элементы; ОВ играет важную роль в процессах осадконакопления и диагенеза пород; ОВ – чувствительный компонент пород по отношению к биохимическим и температурным воздействиям. Процесс разложения (деградации) ОВ (его обуглероживание) сопровождается образованием свободных органических ион-радикалов и выходом летучих, а заканчивается образованием полимеров с графитоподобной структурой (Conard, 1984). В последние годы материаловедческие методики (изотопная масс-спектрометрия, дифрактометрия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса – ЭПР, КР и ИК-спектроскопия, люминесценция и др.) активно используются для исследования особенностей осадочных карбонатных пород, в том числе и биогенных. В частности, в ИК-спектрах осадочных биокарбонатов было установлено наличие полос, связанных с О-Н-группировками; их интенсивность, как правило,

возрастает с увеличением магниальности карбонатных фаз. Было показано, что вследствие мелкозернистости материала, его плохой окристаллизованности и неомогенности состава дифракционные пики, как правило, весьма значительно уширены; параметры и объем элементарной ячейки биокарбонатов отличаются от таковых для хемогенных аналогов близкого состава; для биокарбонатов, связанных с разными видами организмов значительны вариации величин c/a . Последние пятьдесят лет, начиная от классической работы [Hurd, Sachs, Herbhberger, 1954] и до публикаций последних лет [Cazenave et al, 2003; Franco et al, 2003] не ослабевает внимание к исследованиям по ЭПР и люминесцентной спектроскопии карбонатов. В табл. 1 нами представлены некоторые обобщенные литературные данные по примесным и собственным дефектам структуры био- и хемогенных карбонатных пород, полученные с использованием ЭПР-спектроскопии и люминесценции. Очень важно то, что с помощью метода ЭПР удается наблюдать сигналы не только от примесных и собственных дефектов, ассоциированных с минеральными компонентами породы, но и от углеродных ион-радикалов в кластерах рассеянного органического вещества (ОВ). В ряде случаев этот экспрессный и не требующий специальной пробоподготовки метод действительно позволяет установить происхождение образца либо возраст артефакта по особенностям его ЭПР-спектра. Подробный обзор публикаций, посвященных анализу особенностей структуры биогенных карбонатов и их свойств, можно найти в обзорах [Carbonates, 1983; Biomineralization, 2004]. Предпринимались попытки выделения

**Основные точечные дефекты в осадочных карбонатных породах
(по спектроскопическим данным)**

Структурные примеси, схемы изоморфизма в карбонатной минеральной составляющей, метод	Собственные дефекты карбонатной минеральной составляющей, метод	Дефекты фазовых минеральных примесей и рассеянного органического вещества, метод
Me→Ca ²⁺ и/или Mg ²⁺ , где Me=Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Mg ²⁺ , Ce ³⁺ , Sm ³⁺ , Dy ³⁺ , Gd ³⁺ , Tb ³⁺ и др., ЭПР, люминесценция	CO ₂ ⁻ , CO ₃ ³⁻ и другие карбонатные ион-радикалы, ЭПР	E' – дефекты в кварце, O ⁻ -дефекты в кварце и глинах, ЭПР
PO ₂ ²⁻ , PO ₂ ⁰ и SO ₂ ⁻ →CO ₃ ²⁻ фосфатные и сернистые радикалы, ЭПР, люминесценция		Fe ³⁺ в силикатах; Fe ²⁺ , Fe ³⁺ в магнитоупорядоченных минералах, ЭПР
UO ₂ ²⁺ →? ион уранила, люминесценция		Углеродные ион-радикалы в кластерах органического вещества, ЭПР

новых материаловедческих экоиндикаторов и трассеров эволюции геобиологических систем, основанных на свойствах карбонатной матрицы древних рифейских пород [Вотяков и др., 2005]. В работах казанской школы радиоспектроскопистов [Галеев и др., 2001] проводились работы по палереконструкции фациальных обстановок на основе анализа парамагнитных свойств ископаемого ОВ осадочных пород верхнего палеозоя республики Татарстан. Было показано, что, при явном отсутствии катагенетических изменений, тип ОВ отражает определенную фациальную обстановку осадконакопления, а спектры ЭПР дают дополнительную информацию для оценки биологической продуктивности бассейна. Можно констатировать, что ЭПР – неразрушающий метод, не требующий специального концентрирования ОВ, обладает высокой чувствительностью к структурным органическим ион-радикалам. Тем не менее, литературные данные по ЭПР спектроскопии органических ион-радикалов в биокарбонатных породах весьма ограничены; при этом основные ЭПР результаты получены для концентрированных форм нахождения ОВ в природе – почв, торфа, нефти, битумов, углей и для препаратов, искусственно обогащенных ОВ (путем растворения в кислотах минеральной части). Таким образом, и сегодня актуальными остаются разработки новых методик исследования биокарбонатов, обоснование новых схем их ти-

пизации, поскольку традиционные геохимические и минералогические методы часто оказываются недостаточно эффективными. Большой интерес представляют исследования взаимосвязи радиоспектроскопических свойств минеральной и органической составляющей биокарбонатов.

Цель работы – исследование с помощью метода ЭПР органического вещества и особенностей его термохимических превращений в древних биокарбонатных породах.

Объекты и методика исследования. Изучены известняки и доломиты ряда свит серий рифея Южного Урала из коллекции В.И.Козлова (ИГ БашНЦ РАН), содержащих постройки (биогермы) строматолитов *Paniscollenta satka* Kom. (нижнекусинская подсвита саткинской свиты R₁st₁, проба 360-13), *Conophyton punctatus* Kom. (нижнесаткинская подсвита саткинской свиты R₁st₄, пробы 363-6, 363-7), *Gaya ircuskanica* Kryl. (гаевская толща бакальской свиты, R₁b₂³, пробы 404-1–404-15), *Conophyton metula* Kirich. (ушаковская толща авзянской свиты, R₂av₂¹, пробы 1-4 и 410-11–410-14), *Baicalia aborigena* Schar., *Svetliella* Kom., *Colonella* sp. (катакская толща авзянской свиты, R₂av₁¹, пробы 414-1b,w, 508-22, 881-1b,w). Эксперименты выполнены на малогабаритном ЭПР-спектрометре ESR70-02-DX/1 при комнатной температуре с рабочей частотой по-

рядка 9 ГГц; навески порошкообразных проб составляли 20-30 мг. Подробное описание проб и разрезов можно найти в [Вотяков и др., 1993; Козлов, 1982, 1986; Нижний рифей Южного Урала, 1989]. Заметим только, что для биогерма *Gaya ircuskanica* Kryl. наиболее четко выражена слоистость в его горизонтальных сечениях, причем для минеральной карбонатной компоненты методом ЭПР нами были установлены периодические вариации характеристик в слоях двух типов цикличности: коротко- (2 слоя) и длиннопериодических (порядка 20 слоев); они были интерпретированы как связанные с колебаниями условий осадконакопления – суточных, приливно-отливных, сезонных, связанных с изменением солнечной активности (?), сопровождаемые изменениями Eh-PH среды и дефектности осаждающегося карбоната.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены типичные ЭПР спектры строматолитсодержащего известняка бакальской свиты (гаевской подсвиты) нижнего рифея и доломита авзянской свиты среднего рифея Южного Урала. На спектрах выделяется несколько сикстетов линий (I-VI), обусловленных примесными ионами Mn^{2+} в минеральных карбонатных составляющих – кальците и доломите. В кальците сигнал связан с ионами Mn^{2+} в позиции Ca^{2+} (рис. 1а), а в доломите – с ионами Mn^{2+} в позициях Mg^{2+} и Ca^{2+} (рис. 1б). Заметим, что расщепление линий Mn^{2+} в кальците и доломите несколько различаются, в частности, для высокополевых линий оно составляет порядка 15 и 55 Гс, соответственно, что открывает возможность соотнесения линий Mn^{2+} к той или иной фазе в двухфазных системах. В исследованной выборке проб значимо меняется как интенсивность отдельных линий иона Mn^{2+} в секстеттах, так и их ширина и расщепление. Вопросы природы этих вариаций детально обсуждены в работе [Вотяков и др., 2005].

Нами установлено, что на спектр иона Mn^{2+} накладывается слабая одиночная узкая (шириной порядка 1 Гс) симметричная линия с g-фактором 2,003. Подобная линия, предположительно связанная с ион-радикалом в рассеянном ОВ, наблюдалась нами в древних осадочных карбонатных породах впервые. Заметим, что при получении спектра специальных схем химического концентрирования ОВ не использовалось.

Основная характеристика ион-радикала – положение соответствующего сигнала на спектре или численное значение g-фактора; после-

днее определяются физическими характеристиками ион-радикала – вкладом атомных орбиталей в молекулярную орбиталь дефектного узла ОВ, на которой локализуется электрон (дырка) при образовании ион-радикала. На рис. 2 представлены данные, опирающиеся на работу [Binet, et al, 2002] и свидетельствующие о том, что элементный состав органики, в пер-

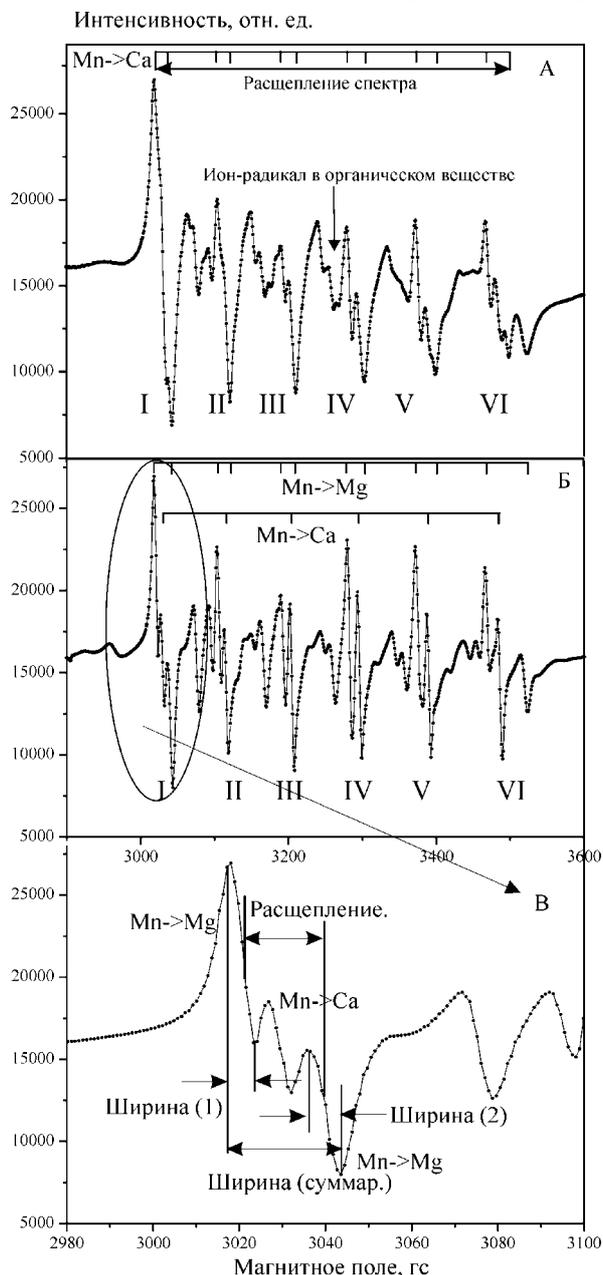


Рис. 1. Типичный ЭПР спектр примесных ионов Mn^{2+} карбонатной составляющей и ион-радикала органического вещества строматолитсодержащего известняка *Gaya ircuskanica* Kryl. (гаевская толща бакальской свиты, $R_1 b_2^3$, образец 404-11) нижнего рифея (А) и доломите *Colonella formosa* Kul. (реветская толща авзянской свиты, $R_2 av_3^1$, образец 513-4) среднего рифея (Б, В) Южного Урала. ДН – ширина линии ЭПР иона Mn^{2+} в позиции Mg.

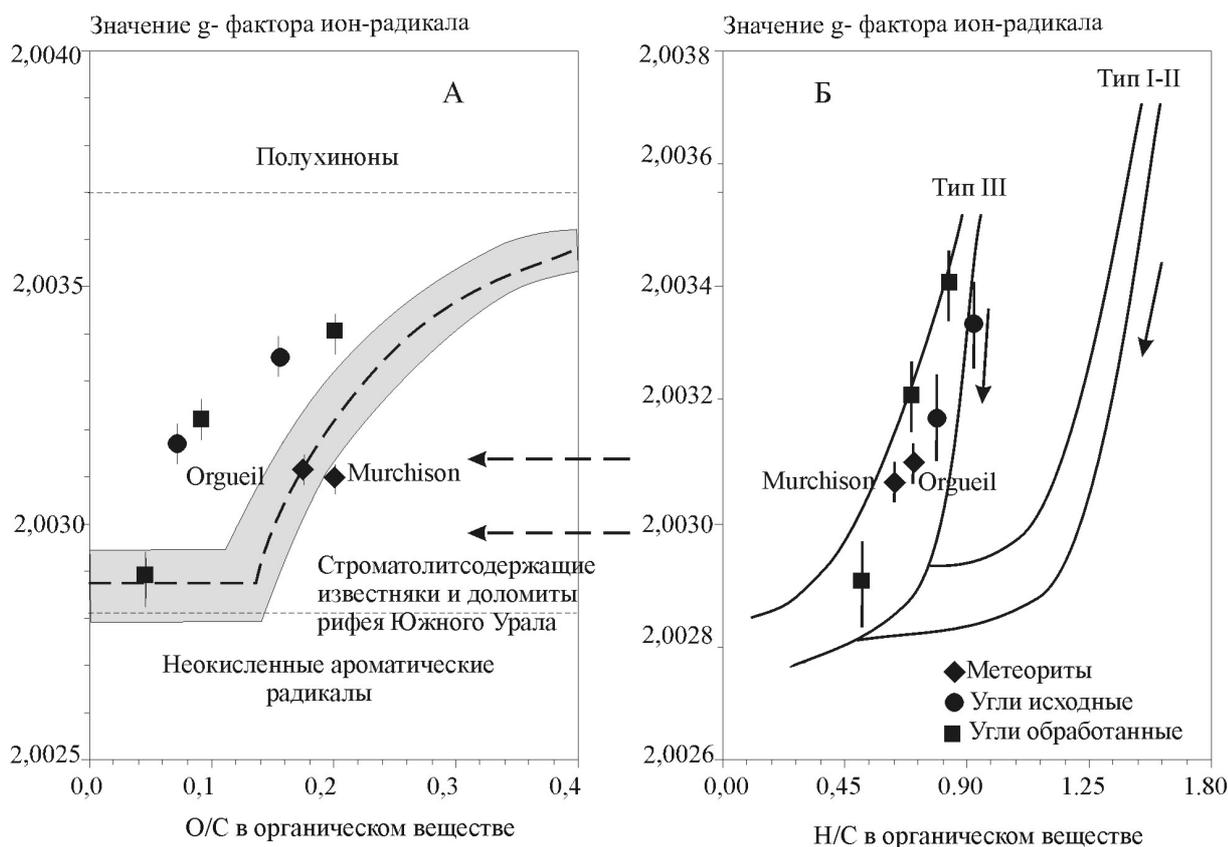


Рис. 2. Соотношение значений g-фактора ион-радикала и параметра О/С (А) и Н/С (Б) для исходных, обработанных углей и органики из метеоритов Orgueil и Murchison [Binet, et al., 2002]. А – серым выделена площадь, представляющая область значений g-факторов витринитовых и инертинитовых углей различного происхождения [Silbernagel et al., 1984], пунктир – среднее значение. Б – пунктиром выделены площади, представляющие области значений g-факторов ион-радикалов в углях I-II и III типов [Marchand, Conard, 1980]. Стрелки – изменения в процессе катагенеза.

вую очередь соотношение атомов кислорода, водорода и углерода (О/С, Н/С-отношения) является определяющим для величины g-фактора. На рис. 2 пунктирной стрелкой обозначено

значение g-фактора, соответствующего ион-радикалам ОВ в строматолитсодержащих известняках и доломитах рифея Южного Урала.

Вторая важная характеристика ион-радикала ОВ – его термостабильность. Нами была изучена термостабильность параметров линии (ее интенсивности, ширины и формы) от ион-радикала в карбонатах рифея при их отжиге на воздухе (длительностью 30 мин) при температурах 350 и 600 °С. Как известно, исследование органического вещества пород осуществляется различными лабораторными методами, тем или иным образом включающими его термическую обработку и анализ продуктов термического преобразования. Основные термохимические превращения ОВ почв, углей и керогена происходят в температурных интервалах 250-350 и 500-600 °С. Интенсивность термохимических превращений на разных температурных интервалах различается в зависимости от компонентного состава исходного ОВ. Нами установлено, что практически

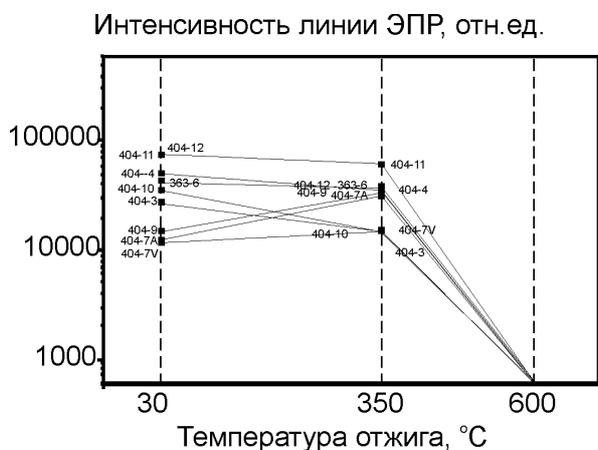


Рис. 3. Типичные кривые термостабильности ион-радикала органического вещества строматолитсодержащих известняков и доломитов рифея Южного Урала.

ки для всех изученных проб отжиг до 350 °С не значительно изменяет интенсивность линии ион-радикала, напротив, после отжига при 600 °С сигнал практически пропадает (рис. 3). При 600 °С наблюдается термическое разрушение радикала, что свидетельствует о перестройке химических связей ОВ при этих температурах. Сопоставлением с термохимическими данными, полученными ранее [Муравьев и др., 2000] при отжигах в вакууме и инертной среде осадочных пород верхнего палеозоя Татарстана, можно предположить, что основным фактором, вызывающем изменения интенсивности линии ион-радикала, служит кислород воздуха, который определяет интенсивное разрушение парамагнитных радикалов и окисление углеродной матрицы. Заметим, что в цитированной работе по динамике поведения сигнала при отжиге авторами выделялось три (I-III) разновидности ион-радикалов ОВ в верхнепермских отложениях из стратотипических разрезов Татарстана.

Согласно [Муравьев и др., 2000] ион-радикалы I типа наблюдаются только в отожженных при 400-650 °С образцах; их спектр характеризуется узкой линией лоренцевой формы ($dH = 1$ Гс) с g -фактором 2,0027. Факт появления и возрастания сигнала от радикалов I по мере отжига образца указывает на то, что данное ОВ находится на начальной, прогрессирующей стадии метаморфизма пород, которые не испытывали воздействия высоких температур за время своего существования. Для верхнепермских отложений авторами цитированной работы было показано, что содержание радикалов I типа в карбонатах коррелирует с распространенностью в них морской фауны. Ион-радикалы II типа наблюдаются как в исходных пробах, так и в отожженных при температурах не выше 400 °С; они характеризуются более широкой линией лоренцевой формы ($dH = 5-7$ Гс) и $g = 2,0031$. По литературным данным подобный радикал, как правило, типичен для ОВ почв, торфов и углей низких степеней зрелости (углефицированное ОВ, карбонизованные растительные остатки); он исчезает в процессе термообработки проб до 400 °С. Относительно низкая температура исчезновения этого ион-радикала указывает на то, что основная часть ОВ этих пород находится, по-видимому, на переходной от прогрессирующей к регрессирующей стадии метаморфизма, существенно углефицировано и разрушено в процессе транспортировки и на начальных этапах формирования пород. Большая ширина линий обусловлена, в основном, диполь-диполь-

ным взаимодействиям с протонами; отжиг в вакууме не изменяет качественных характеристик спектра. Установлено, что при увеличении температуры отжига этих образцов более высокотемпературные радикалы I типа не образуются. Можно предположить, что либо ОВ I и II типов имеют разную биологическую природу, либо в агрессивных условиях химического и биохимического разложения ОВ I типа не сохраняется, т.е. обладает меньшей устойчивостью в активной водной среде. Спектры ЭПР ион-радикалов III типа наблюдаются только после отжига образцов при 200-400 °С (они исчезает при нагреве свыше 400 °С); их параметры подобны таковым для ОВ II типа. Можно считать, что эти ион-радикалы, скорее всего, имеют ту же природу, что и радикалы II, но находится в самом начале прогрессирующей стадии метаморфизма, либо это наименее подверженная разрушению часть исходного ОВ, которое при разложении в подвижной водной среде лишилось наиболее химически активных радикалсодержащих компонент. Все три отмеченных типа ион-радикалов (и соответственно, ОВ) в различных пропорциях наблюдаются в спектрах ЭПР исходных и прогретых образцов почв, торфов и углей низкой степени зрелости [Jeziarski, et al., 2000; Wieckowski, et al., 1998]. Согласно [Муравьев и др., 2000] сигнал ЭПР ион-радикалов ОВ является наложением нескольких, различающихся по значениям g -факторов (2,0026-2,0040), по ширине (0,5-30 Гс) и форме линий (лоренцева и гауссова), относящихся к разным компонентам ОВ.

Отнесение отдельных составляющих спектра к тем или иным компонентам ОВ – практически неразрешимая задача. В ряде публикаций было показано, что свойства всего набора ОВ варьируют в зависимости от видов исходных организмов, геологического возраста и условий преобразования при эволюции пород. Интересен тот факт, что стандартная кислотная обработка порошковых проб в растворах HCl и HF, проводимая для удаления минеральной части, практически не влияет на ион-радикалы II и III типа, напротив сигналы I типа исчезают, т.е. ОВ I типа не инертно по отношению к кислотной обработке и этим резко отличается от II и III типов. ОВ I типа либо переходит в раствор, например, в коллоидной форме, либо разрушается до продуктов, не регистрируемых по спектрам ЭПР.

Сопоставление термохимических свойств ион-радикала, наблюдаемого в карбонатах рифея, с описанными в работе [Муравьев и др., 2000] указывает на его близость с радикалами

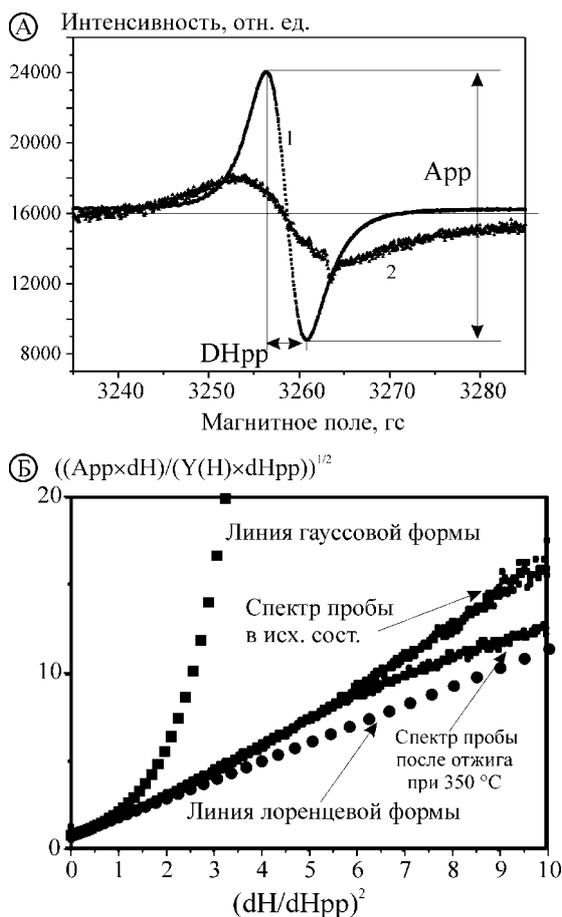


Рис. 4. Типичные ЭПР спектры ион-радикала органического вещества строматолитсодержащего известняка уксской свиты рифея Южного Урала до (1) и после (2) отжига при 350 °C (А) и результаты их обработки в координатах $(dH/dH_{pp})^2 - ((A_{pp} \times dH) / (Y(H) \times dH_{pp}))^{1/2}$ для выявления лоренцевой-гауссовой формы линии (Б).

II типа в углефицированном ОВ (карбонизованных растительных остатках). При этом ширина линии dH исследованных нами рифейских пробах значительно (в 5-7 раз) меньше, чем в верхнепермских пробах, описанных в цитированной работе: в карбонатах рифея ширина линии составляет 0, n-1,5 Гс против $dH = 5-7$ Гс (в мергелях, известковых алевролитах и песчаниках прибрежно-морских отложений казанского яруса верхней перми из стратотипических разрезов и опорных скважин Татарстана).

В исходном состоянии линия ион-радикала, наблюдаемого в карбонатах рифея, имеет несколько искаженную лоренцеву форму; это достаточно наглядно проявляется после обработки сигнала в координатах $(dH/dH_{pp})^2 - ((A_{pp} \times dH) / (Y(H) \times dH_{pp}))^{1/2}$, где $Y(H)$ – текущие значения интенсивности линии, dH_{pp} , A_{pp} – ширина и амплитуда сигнала (рис. 4). Следуя [Binet, et al., 2002], подобная форма линии свидетельствует о делокализации неспаренных электронов в пределах кластеров углеродных сеток органического вещества и усреднении времени взаимодействия электронов с различными локальными полями. Отжиг образцов при 350-600 °C несколько влияет на форму линии – она, как правило, становится ближе к лоренцевой, ширина при этом практически не изменяется.

Нами были предприняты попытки проанализировать вариации параметров ион-радикалов ОВ в связи возрастом отложений, типом биогерма и его внутренней структурой. Отмечаются значительные колебания интенсивности и ширины линии, как по зонам биогермов, так и по свитам. В частности, на рис. 5 представлены данные, демонстрирующие вариации интенсивности и ширины линии ион-радикала ОВ в строматолитсодержащих известняках и доломитах в биогермах нижнего и среднего рифея до и после отжига. Явной связи спектроскопических характеристик с морфологическим типом строматолита не установлено; влияния возраста отложений на параметры линии ион-радикалов ОВ также не про-

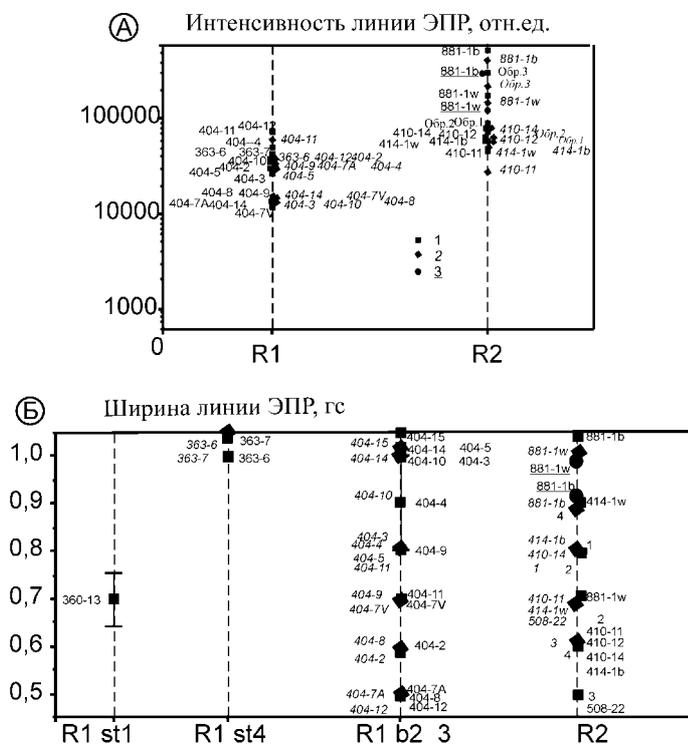


Рис. 5. Вариации интенсивности (А) и ширины (Б) линии ион-радикала ОВ в строматолитсодержащих известняках и доломитах нижнего и среднего рифея до (1) и после отжига при 350 (2, номера проб выделены курсивом) и 600 °C (3, номера проб подчеркнуты).

считается. Можно предположить, что изменения бассейна осадконакопления и последующей эволюции, существенно усредняют ЭПР-характеристики ион-радикалов ОВ. Для окончательного вывода об отсутствии подобной зависимости необходимы дополнительные исследования.

Интересны попытки привлечь методику анализа ион-радикалов ОВ к анализу проблемы происхождения и эволюции жизни на Земле [Binet, e.al., 2002]. В цитированной работе для двух изученных метеоритов показано, что в их рассеянной органической составляющей имеются лишь отдельные микрообласти, обогащенные ион-радикалами. Это резко контрастирует с земными образцами, где радикалы всегда распределены равномерно. Возможно, это является отличительным признаком (в дополнение к изотопному составу) внеземного происхождения образцов. В работе [Courier, e.al., 2004] с помощью метода ЭПР было исследовано нерастворимое органическое вещество из карбонатизированных метеоритов с возрастом порядка 4,6 млрд лет (Orgueil, Murchison, Tagish Lake) и кремней, содержащих микроскопические ископаемые с возрастными от 45 млн до 3,5 млрд лет. Было показано, что ширина линии ЭПР для нерастворимой органики в материи земного происхождения уменьшается логарифмически с возрастом органической материи (рис. 6). Из этих результатов можно заключить, что органика в древнейших кремнях имеет тот же возраст, что и ее силикатная матрица (3,5 млрд лет) и не обусловлена позднейшими привнесениями бактерий. Также авторами цитированной работы были предприняты попытки определить ЭПР-параметры, позволяющие различить органическую материю биогенного земного и внеземного происхождения. Выяснилось, что органическая компонента метеоритов содержит значительные концентрации «дирадикалоидов», характеризующихся основным диамагнитным состоянием $S = 0$; такие дирадикалоиды не встречались в нерастворимой органике земного происхождения. По [Skrzypczak, e.al., 2005], для органического вещества биологического происхождения в архейских кремнях и углях ширина линии ЭПР логарифмически уменьшается с возрастом образца. Таким образом, метод ЭПР может давать оригинальную информацию о временных изменениях молекулярной структуры органической компоненты кремней, обеспечивая да-

тирование органики и выявляя возможные контаминации.

Ширина линии иона Mn^{2+} в исследованных биокарбонатах рифея варьирует от 4-5 до 11-12 Гс. Подобная неоднородно-уширенная линия типична для объектов с локально-неоднородной структурой, имеющих переменный состав, высокую степень дефектности и развитую микрозональность. Ширина линии иона Mn^{2+} (оцениваемая согласно рис. 1), определяется состоянием дефектности всей решетки и может отражать генезис минерала. Природа вариаций ширины и формы линии ион-радикала, связанного с ОВ и наблюдаемого в карбонатах рифея, существенно иная. Тем не менее, представляется, что метаморфические преобразования пород влияют на ширину и форму линии ЭПР как в минеральной, так и в органической компоненте. Процесс разложения ОВ (обуглероживание) сопровождается образованием свободных органических радикалов и выходом летучих, а заканчивается образованием полимеров с графитоподобной структурой. Обуглероживание ОВ в природных условиях происходит в объеме содержащей его породы, совместно с изменениями самой породы, эти процессы взаимосвязаны и взаимозависимы. Действительно, для биогерма *Gaya ircuskanica* Kryl. (гаевская толща бакальской свиты, $R_1b_2^5$) прослеживается тенденция скоррелированного изменения ширины линии Mn^{2+} и ион-радикала в известняках рифея. В более широкой выборке доломитов подобной корреляции

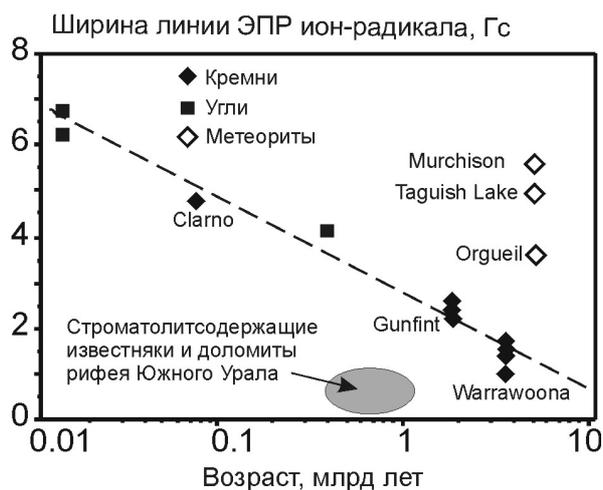


Рис. 6. Вариации ширины линии органического ион-радикала в строматолитсодержащих известняках и доломитах нижнего и среднего рифея до и после отжига на воздухе и их сопоставление с данными по ширине сигнала ЭПР от нерастворимого органического вещества из кремней, углей и метеоритов [Courier, et.al., 2004].

не прослеживается – взаимосвязи ширины линии ЭПР сигналов от органической и минеральной составляющей нет. Возможно, это свидетельствует о значительности последующих диагенетических изменений отложений.

Выводы. Выполнены экспериментальные работы по исследованию радиоспектроскопических (ЭПР) характеристик органического вещества в строматолитсодержащих известняках и доломитах всех основных свит серий рифея Южного Урала; впервые в данном типе пород обнаружен сигнал от ион-радикала в рассеянном органическом веществе. Проанализированы параметры линии ЭПР этих ион-радикалов; рассмотрены пространственные (внутри строматолитовых построек) и возрастные вариации формы, ширины и интенсивности линии ион-радикалов; в отдельных пробах установлена изотропная форма линии ЭПР, близкая к лоренцевой.

Показано влияние на параметры спектров ион-радикалов органического вещества отжига в лабораторных условиях. Параметры линии органического ион-радикала в строматолитсодержащих известняках и доломитах рифея Южного Урала сопоставлены с таковыми от органического ион-радикала в нерастворимом органическом веществе из кремней и метеоритов с возрастом до 2,5 млрд лет. Проанализирован вопрос о корреляции возрастных изменений ЭПР свойств органического вещества и минеральной карбонатной матрицы; для изученных проб строматолитсодержащих доломитов рифея Южного Урала. Установлено, что взаимосвязи ЭПР свойств – ширины линий, интенсивностей и других параметров ион-радикалов в органической составляющей и примесных дефектов минеральной составляющей не прослеживается. Вопрос о корреляции возрастных изменений свойств органики и неорганики остается открытым, требуются дополнительные исследования.

Таким образом продемонстрировано, что электронный парамагнитный резонанс – современный неразрушающий метод исследования микроструктуры минералов и пород, в том числе и биогенных – не требует специального концентрирования органического вещества, рассеянного и существенно преобразованного в древних карбонатных породах биогенного происхождения; метод дает новую дополнительную информацию о структуре и свойствах рассеянного органического вещества; получаемые с его помощью количественные характеристики

органической составляющей пород могут рассматриваться как некоторый перспективный экоиндикаторный признак и трассер эволюции геобиологических систем.

Работа выполнена в рамках подпрограммы № 2 программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Происхождение и эволюция биосферы», гранта Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-4210.2006.5 и гранта Минобразования РНП.2.1.1840.

Список литературы

- Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Галахова О.Л., Поротников А.В., Козлов В.И. Строматолитсодержащие карбонаты рифея Южного Урала: типизация по данным ЭПР и люминесценции, квантовохимическое моделирование атомной и электронной микроструктуры // Ежегодник-2004. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2005. С. 394-406.
- Вотяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993. С. 233.
- Галеев А.А., Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Булка Г.Р. Дифференциация рассеянного органического вещества в различных литолого-фациальных условиях пермского палеобассейна Татарстана (по данным ЭПР) // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества. Мат-лы междунар. Минерал. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 228-230.
- Муравьев Ф.А., Булка Г.Р., Винокуров и др. Типоморфизм маркирующих горизонтов пермских отложений РТ по данным ЭПР // Доклады Междунар. симпоз. «Верхнепермские Стратотипы Поволжья». М: ГЕОС, 2000. С. 358-366.
- Козлов В.И. Верхний рифей и венд Южного Урала. М.: Наука, 1982. 128 с.
- Козлов В.И. Стратотип рифея Южного Урала // Стратиграфия, литология и геохимия верхнего докембрия Южного Урала и Приуралья. Уфа: БФАН СССР, 1986. С. 6-15.
- Нижний рифей Южного Урала. М.: Наука, 1989. 208 с.
- Binet L., D.Courier, S.Derenne, Robert F. Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. N 23. P. 4177-4186.
- Biom mineralization // Rev. in Miner. & Geochem. / Ed. Dove P.M., De Yoreo J., Weiner S. 2003. V. 54. 381 p.
- Carbonates: mineralogy and chemistry // Rev. in Miner. & Geochem. / Ed. Reeder R.J. 1983. V. 11. 394 p.
- Cazenave S., Chapouliè R., Villeneuve G. Cathodoluminescence of synthetic and natural calcite: the effects of manganese and iron on orange emission // Min. and Petr. 2003. V. 78. P. 243-253.

- Conard J.* EPR in fossil carbonaceous materials // Magnetic Resonance. Introduction, Advanced Topics and Application to Fossil Energy / Eds: L. Petrakis and J. P. Fraissard. Hingham: D. Reidel Publishing Company, 1984. P. 441-459.
- Courier D., L.Binet, A.Szczypczak, S.Derenne, F.Robert* Search for EPR markers of the history and origin of the insoluble organic matter in extraterrestrial and terrestrial rocks // Spectrochimica Acta. A 60. 2004. P. 1349-1357.
- Franco R.W.A., Pelegrini F., Rossi A.M.* Identification and valuation of paramagnetic radicals in natural dolomites as an indicator of geological events // Phys.Chem. Min. 2003. V. 30. P. 39-43.
- Hurd F., Sachs V., Yerbhberger W.D.* paramagnetic resonance absorption of of Mn^{2+} in single crystals of calcite // Phys. Rev. 1954. V. 93. P. 373-380.
- Jeziarski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M., Drozd J.* EPR Investigations of Structure of Humic Acids from Compost, Soil, Peat and Soft Brown Coal upon Oxidation and Metal Uptake // Appl. Magn. Res. 2000. V. 18, N 1.
- Marchand A., Conard J.* Electron paramagnetic resonance in kerogen studies // Kerogen—Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Paris, 1980. P. 224-270.
- Silbernagel B. G., Gebhard L. A., Dyrkacz G. R.* ESR of carbon radicals in isolated coal macerals // Magnetic Resonance, Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy. Netherlands. 1984. P. 645-653.
- Szczypczak A., Binet L., Chabrol D., Gourier* Tracking the oldest traces of life by EPR // Advanced Techniques & Applications of EPR, 38 Annual International Meeting. 2005. Bath. France.
- Wieckowski A.B., et al.* Paramagnetic Centers in Exinite, Vitrinite and Inertinite // Appl. Magn. Reson. 1998. V. 15. P. 489-501.