

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ И НАНОПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БИОГЕННУЮ МИНЕРАЛИЗАЦИЮ И ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ

Седаева К.М.<sup>1</sup>, Клеменкова З.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, [sedaeva-mgu@mail.ru](mailto:sedaeva-mgu@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, РАН, Москва, Россия, [zklem@ineos.ac.ru](mailto:zklem@ineos.ac.ru)

**АННОТАЦИЯ** В работе рассматривается механизм влияния воды и нанопримесей переходных металлов на биоминерализацию и осадкообразование. По мнению авторов, ведущую роль в этом играют металлоорганические соединения и комплексы железа, являющиеся носителями магнетизма [6], и вода с ее изменением структурно-текстурных особенностей самих водородных связей и их сетки под влиянием нанопримесей и геомагнитных возмущений Земли с возникновением спонтанной намагниченности, влияющей на образование биоминералов, органо-минеральных агрегатов, осадка, породы.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В зоне биогенного осадкообразования, являющейся зоной взаимообусловленных взаимодействий гидросферы, литосферы и живого вещества, происходит формирование органических минералов и органо-минеральных агрегатов. Влияние воды на биоминерализацию и на осадкообразование в целом в зависимости от ее структуры, свойств и состояния пока слабо изучено. Вода является обязательным компонентом всех живых организмов и часто – средой, в которой происходит зарождение и образование органических минералов и органо-минеральных агрегатов, которые в дальнейшем являются «квантами», т.е. кирпичиками начала формирования осадочных образований. В воде присутствуют в виде примесей различные элементы и органические вещества абиогенной, биогенной и техногенной природы, играющие каталитические и ингибирующие роли при возникновении биоминералов того или иного генезиса при конверсии исходной органической некромассы прокариот и эукариот, и при их вторичном (наложенном) преобразовании в литосфере, в верхней ее части – стратисфере.

### 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Благодаря современным достижениям в области микробиологии, биохимии, биоорганической и элементоорганической химии, установлено, что в биосистемах постоянно присутствуют разного ранга металлоорганические соединения и комплексы в виде разных металлосвязывающих белков (металлопротеиназ, металлотионеинов ферритиноподобных белков), природных ферментов (монооксигеназ, метанооксигеназ, и др.). В их активных центрах есть комплексы железа, способные катализировать

эффективное окисление С–Н связей. К этой группе относятся также металлопорфирины (типа гемоглобина или миоглобина), содержащие ГЕМ-протопорфириновый комплекс железа. Эти металлоорганические соединения и комплексы в биосистемах прокариот и эукариот играют важную роль при обмене веществ, морфогенезе и миграции. При детальном биохимических и микробиологических исследованиях выяснилось, что ведущим веществом-носителем, веществом-концентратором и аккумулятором переходных и тяжелых металлов (Mn, Hg, Ni, Co, Pb, Cu, Zn, Cd и др.) являются железоорганические (Fe-органические) соединения и комплексы. Они присутствуют в биосистемах и осадочных породах и минералах биогенной природы в виде нано- и микропримесей [1]. Повсеместное их присутствие в гидросфере, биосфере и в зоне осадкообразования вызвано, с одной стороны, широкой распространенностью в природе железа (4-е место), с другой, – особенностью строения электронной оболочки его атомов. Специфическое строение оболочки атомов Fe позволяет им быть активным центром формирования своего окружения при тех или иных условиях, вследствие взаимодействия локализованных на его атомах магнитных моментов через делокализованные орбитали ns-np типа. Делокализованная орбиталь – это промежуточный фрагмент двух, трех, четырех и более локальных совместных орбиталей [2–4]. При увеличении числа фрагментов за счет перекрывания внешних, совместных локальных орбиталей происходит возникновение зоны, т.е. системы диффузных уровней, обуславливающей самоорганизацию. Зоны такого типа легко поляризуются, их внедрение в систему атомов с некомпенсированным магнитным моментом приводит, на наш взгляд, к са-

моорганизации материи различной природы. Вследствие этого образуются самоорганизующиеся системы. Эти системы состоят из атомов железа и металлов переходной группы (Co, Ni, V, Ti и др.), внедрившихся в матрицу определенных типов биосистем и биоминералов, и создающих, таким образом, свои кластерные системы, обладающие электрической и магнитной анизотропией [2]. При этом в кластерах железа присутствуют ионы как  $Fe^{+2}$ , так и  $Fe^{+3}$ , которые являются носителями магнетизма [6].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами были поставлены модельные реакции [2–3], которые показали, что взаимодействие с атомарным железом приводит к формированию структур, свойства которых связаны с влиянием магнитного поля Земли. Это позволяет предположить модель образования биоминерального мира, осадка, породы под влиянием внешних воздействий, наподобие влияний на поведение и физиологию прокариот и эукариот изменений геомагнитного поля Земли, на состояние и жизнедеятельность всего живого вне зависимости от его морфологической организации и строения его биосистемы. В биоорганических соединениях, с определенными ограничениями Fe-органические образования вместе с переходными элементами можно рассматривать как аморфный сплав, в котором ионы Fe являются носителями магнетизма, а органические образования – не магнитны. Такой сплав может обладать спонтанной намагниченностью и магнитной анизотропией [7], а магнитная составляющая внешних воздействий может, таким образом, влиять на образование биоминералов, осадка, породы. Это дало основание предположить, что биоминерализация, а также осадко- и порообразование есть следствие разрушения биосистемы (прокариот и эукариот) под влиянием внешних физических (электромагнитных, гравитационных и др.) и последующих бактериальных воздействий. Здесь атомы Fe выступают в роли своеобразного «наномагнита», на котором возникают локальные магнитные моменты под влиянием внешних электромагнитных и геомагнитных возмущений. Их воздействие приводит в дальнейшем к образованию «микро- и /или макросистем» за счет динамического переноса электронов через легко поляризуемую матрицу органического окружения на большие расстояния ( $8-10\text{Å}^{\circ}$  вместо  $0,5-1,5\text{Å}^{\circ}$ ), взаимодействуя «попутно» с легко поляризуе-

мыми оболочками атомов окружения (Cu, V, S, N и др.), находящихся вокруг металлосодержащихся органических соединений и комплексов, создавая свои кластерные системы, обладающие неодинаковыми размерностью и электрической и магнитной анизотропией. Далее они образуют при различных изменениях среды и биосферы гетерогенные кластерные структуры, в которые входят кластеры Fe и атомы переходных элементов и тяжелых металлов. Образованные кластеры являются «пассионарными» элементами, несмотря на то, что их присутствие в воде, минералах и биосистемах составляют часто тысячные доли процентов, и они выступают как нанопримесь. Процесс самоорганизации минерального вещества начинается с уровня электронной системы атома, структур кластеров, наночастиц железа и переходных атомов, и т.д., а его динамическая составляющая определяется геомагнитными флуктуациями и другими переменными факторами, влияющими на структуру, намагничивание и магнитную анизотропию.

Помимо нанопримесей переходных элементов в биосистемах важную роль играет вода, которая является протоматрицей и через нее осуществляется передача регуляторных сигналов в организме, быстрое их восприятие и распространение информации по тканевой структуре. Об этом косвенно свидетельствует присутствие в живых организмах так называемых «регуляторных белков» – гликопротеинов [4 и др.], влияние которых на структуру воды сохраняется не только при обычных концентрациях, но и при сколь угодно больших разбавлениях ( $n \times 10^{-8} M$ ) до «мнимых» концентраций ( $n \times 10^{-23} M$ ). Для понимания природы уникальных свойств растворов этих «регуляторных» белков исследовалась структура воды в их присутствии в малых и сверхмалых концентрациях с помощью методов ИК- и ближней ИК-спектроскопии.

Вода, являясь одним из самых устойчивых минеральных образований в природе, со структурно-текстурной точки зрения представляет собой сетку водородных связей, образующих собой полностью водородо-связанную систему. Изменение ее структуры подразумевает изменение характера водородных связей между молекулами воды, а их ориентация в плоскости слоя в одном (доминирующем) направлении является ее текстурной особенностью. Было установлено, что полоса поглощения в области

200 см<sup>-1</sup> (трансляционное колебание  $\nu_T$ ), обусловленная наличием водородной связи, чувствительна к изменению структуры Н-связей, вызванной разными добавками. Под влиянием присутствия гликопротеина в воде в наноконцентрациях (от 10<sup>-8</sup> до 10<sup>-22</sup>М) в ИК-спектре наблюдается упорядочение водородных связей (образование доминирующего их направления), которое обеспечивается переходом к дальнему протонному порядку. Полоса в области 700 см<sup>-1</sup> (либрационное колебание  $\nu_L$ ), которая характеризует проявление межмолекулярной водородной связи в ИК-спектре воды, чувствительна к изменению структуры ее водородной связи, вызванной различными органическими и неорганическими добавками. Особенно обращает на себя внимание сходство проявления  $\nu_T$  в различных системах, например, как в случае углеводородов (циклобутана, циклопентана), так и в неорганических системах с водородной связью (КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>). Во всех случаях это широкая слабая полоса с максимумом поглощения около 200 см<sup>-1</sup>. Возможно, в нашем случае упорядочение водородных связей обеспечивается переходом к дальнему протонному порядку под влиянием «регуляторных» белков [4]. В случае углеводородов (циклобутана, циклопентана) и в неорганических системах с водородной связью (КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>) наблюдается широкая полоса с максимумом поглощения около 200 см<sup>-1</sup> [4 и др.]. При этом выяснилось разное состояние сетки водородных связей не только от соотношения молекул воды и вещества, но и от расположения молекул воды, входящих в состав комплексов. Молекулы воды, входящих в состав этих комплексов располагаются на поверхности водных кластеров или в дефектах сетки Н-связей, или входят в состав молекулы Н<sub>2</sub>О, оторванной от сетки Н-связей воды [5] и в связи с этим комплексы с разным структурно-текстурным строением сетки водородных связей обладают разными свойствами и характеристиками.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вода опосредованно влияет на биоминерализацию, образуя протоматрицу будущего минерала, а наличие самих нанопримесей переходных металлов в воде можно рассматривать как начало возникновения зачаточных форм кристаллов – кристаллитов, из которых в дальнейшем формируются органические минералы и органо-минеральные агрегаты, и под влиянием

которых происходит начало осадко- и породообразование. Ведущую роль в этом играют ионы железа (растворенные в воде) и их металлоорганические соединения и комплексы, являющиеся носителями магнетизма [6]. Вероятнее всего, они могут располагаться вместе с молекулами Н<sub>2</sub>О, на поверхности водных кластеров или в дефектах сетки водородных связей, или входить в состав молекулы воды, оторванных от сетки водородных связей, что ранее было установлено в системе вода – деметилсульфоксид [5]. Вода с ее изменением структурно-текстурных особенностей водородных связей и их сетки под влиянием нанопримесей и геомагнитных возмущений Земли (с возникновением спонтанной намагниченности) влияет, таким образом, на образование органических минералов, органо-минеральных агрегатов, осадка и на его литификацию с образованием породы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипов Б.Г., Клеменкова З.С., Седаева К.М. Железоуглеродные соединения как источники самоорганизующихся минеральных систем и как причина биологической активности живых организмов // Тез. докл. «Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия» – Сыктывкар: Геопринт. 1996. – С. 75-76.
2. Антипов Б.Г., Клеменкова З.С., Седаева К.М. Образование минерального вещества, его структурная упорядоченность, индивидуализация и агрегация как следствие возникновения электрических и магнитоупорядоченных кластеров переходных металлов // Матер. Межд. Минер. семина.: Структура и эволюция минерального мира – Сыктывкар: Геопринт. 1997. – С. 8-9.
3. Антипов Б.Г., Седаева К.М., Клеменкова З.С. Атомы переходных элементов как катализаторы и центры осадочного минерало- и породообразования // Матер. к II Уральск. кристаллогр. совещ. «Теоретическая, минералогическая и техническая кристаллография» – Сыктывкар: Геопринт, 1998. – С. 43-44.
4. Клеменкова З.С., Антипов Б.Г., Ямсков И.А. ИК-спектроскопическое доказательство влияния на структуру воды органических нанопримесей (исследование в области трансляционных и либрационных колебаний // Матер. IV Межд. симп. «Минералогические музеи» (26-30 июня 2002 г.), организованного на базе каф-ры минералогии геолог. ф-та СПбГУ. – СПб.: НИИЗК СПбГУ, 2002. – С. 283-284.
5. Кононова Е.Г., Клеменкова З.С. Изучение системы вода–диметилсульфоксид методами ИК- и ближней ИК-спектроскопии // Тез. докл. XV симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (14-18 июня 2010 г., Петрозаводск) – Петрозаводск, Ин-т биологии Кар НЦ РАН, МГУ им. Ломоносова, 2010. – С. 33.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: МГУ. 2003. – 287 с.
7. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

## **EFFECT OF WATER AND NANOADMIXTURES OF TRANSITIONAL ELEMENTS ON BIOGENIC MINERALISATION AND SEDIMENTOGENESIS**

**Sedaeva K.M.<sup>1</sup>, Klemenkova Z.S.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: sedaeva-mgu@mail.ru*

<sup>2</sup>*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences(INEOS RAS), Moscow, Russia, E-mail: zklem@ineos.ac.ru*

**ABSTRACT:** The article considers a mechanism of the effect of water and nanoadmixture of transitional metals on biomineralization and sedimentogenesis. In the opinion of the authors, the key role in the process is played by organo-metallic compounds and iron-complexes that carry magnetism [6], and water with a change of its textural-structural characteristics of its own hydrogen bonds and its lattice under the influence of nanoadmixture and geomagnetic fluctuations of the Earth with the appearance of spontaneous magnetization, which affects the formation of biominerals and organo-mineral aggregates, sediments and rocks.