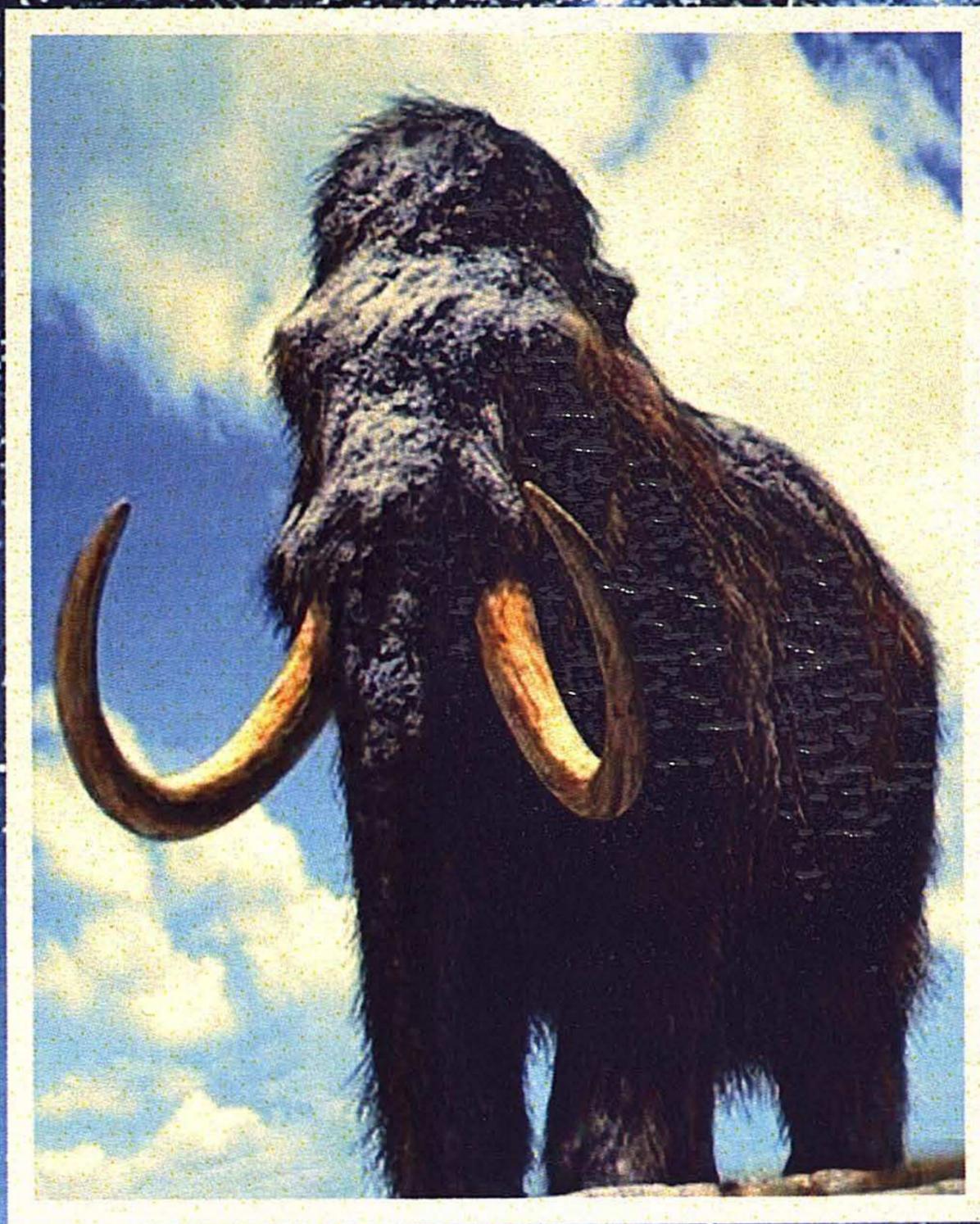


537,611.4 К

С 896

Г.О.СУЛТАНГАЛИЕВ, Л.А.ТЁ, Р.НАСИРОВ

**ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ КАСПИЯ**



**Г. О. СУЛТАНГАЛИЕВ, Л. А. ТЁ,
Р. НАСИРОВ**

**ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ
КАСПИЯ**

Алматы, 2010

~~УДК 544~~
~~ББК 24.53~~

~~С 85~~ С 8

*Рекомендовано к изданию Ученым Советом Атырауского государственного
университета им. Х. Досмухамедова*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор С. П. Солодовников;
академик Международной академии минеральных ресурсов РФ, доктор геолого-
минералогических наук профессор О.И. Серебряков

Султангалиев Г. О., Тё Л.А., Насиров Р. ЭПР-спектроскопические исследования биологических отложений Каспия: Монография. Алматы, 2010. – 136 с.

ISBN 978-601-262-032-0

В книге изложены результаты по применению ЭПР – спектроскопии для исследования парамагнитных свойств ископаемых морских и древних животных Западного Казахстана. Помимо изучения природы парамагнитных центров в исследованных природных объектах, разработан способ обнаружения в ископаемых раковинах моллюсков, кораллов, белемнита и др. морских животных, осадочных породах минералов арагонита, кальцита и доломита по спектральным характеристикам ионов Mn^{2+} внедренных в кристаллические структуры указанных минералов. Обнаруженные радиационно-индуцированные анион-радикалы, содержащиеся в раковинах двустворчатых моллюсков были использованы для датирования крупных трансгрессии Каспия в голоцене и позднем плейстоцене.

Предложена методика определения малых доз ионизирующего облучения, представляющая интерес для экологических и археологических исследований.

Книга предназначена для геохимиков, физико-химиков, биологов, экологов и других специалистов, использующих методы ЭПР в своей исследовательской работе, а также для преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов высших учебных заведений соответствующего профиля.

УДК 544

ББК 24.53

ISBN 978-601-262-032-0

© Атырауский государственный университет
им.Х.Досмухамедова

© Султангалиев Т.О., Те Л.О., Насиров Р., 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

За время, прошедшее с момента открытия (1944 г.) Е.К.Завойским явления электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), метод ЭПР – спектроскопии стал широко распространенным методом исследования в физике и химии, он результативно применяется также при решении биохимических и биомедицинских задач как высокочувствительный метод обнаружения свободнорадикальных частиц. Метод ЭПР нашел широкое применение в биологии и медицине. С его помощью устанавливают природу промежуточных парамагнитных частиц в процессе клеточного метаболизма, а также при действии проникающей радиации на биологические объекты. С помощью «спиновых меток», привитых к биополимерам, можно получать уникальную информацию о движении окружающих молекул и их сегментной подвижности, о локальных магнитных и электрических полях. Общие аспекты применения ЭПР в биологии рассмотрены в монографиях Шварца и др. (1972 г.), Берлинера (1979 г.). Методом ЭПР – спектроскопии получены ценные сведения при его применении в клинике внутренних заболеваний.

Сейчас трудно представить себе, сколь разнообразными окажутся системы, для исследования которых будет полезен метод ЭПР.

За последние несколько лет интерес зарубежных исследователей к свободным радикалам сильно возрос благодаря их значению в различных практических приложениях. Современная ЭПР – спектроскопия широкого радиочастотного диапазона, оснащенная системой термостатирования вплоть до жидкогелиевых температур, позволяет использовать радиационно – индуцированные анион-радикалы для определения возраста различных природных минералов, горных пород и ископаемых останков животных в различных областях геологии и археологии. Время жизни радиационно-индуцированных ПЦ в твердых веществах (минералы, минерал органического происхождения – кости, зубная эмаль, раковины моллюсков, косточки фруктов) велико ($\sim 10^9$ лет – зубная эмаль), что позволяет с хорошей точностью определять по интенсивности сигнала радиационно-индуцированных ПЦ суммарную долю ионизирующего облучения, полученную исследуемым веществом. Получена ценная информация методом ЭПР- спектроскопии по изучению парамагнетизма нефтяных пород для оценки нефтегазоносности и литологического состава геологического разреза нефтегазовых скважин.

По сравнению с зарубежными объектами, парамагнетизм природных объектов Республики Казахстан, в частности осадочные отложения Прикаспийской впадины до сих пор остаются малоизученным. Поэтому объектами исследования являлись, в основном нефтеносные породы, кости и зубы ископаемых животных, раковины моллюсков и кораллов морских отложений, скорлупа яиц ископаемых рептилий и птиц на территории

	ПРЕДИСЛОВИЕ	3
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	7
1	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ	9
1.1	Спектроскопия ЭПР свободных радикалов	9
1.2	ЭПР переходных и других тяжелых элементов	11
1.3	Применение ЭПР-спектроскопии в минералогии и геологии	13
1.4	ЭПР-спектроскопия материалов биологической природы	14
2	РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ИСКОПАЕМЫХ РАКОВИН МОЛЛЮСКОВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ И МОРСКИХ МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ	19
2.1	Изучение раковин моллюсков методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии	19
2.2	Особенности спектров ЭПР Mn^{2+} в арагонитово-кальцитовых раковинах моллюсков в отложениях Прикаспийской впадины	21
2.3	Радиационно-индуцированные анион-радикалы	25
2.4	Превращение арагонитовой структуры раковин в кальцитовую структуру	28
3	ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА ИСКОПАЕМЫХ ОРГАНИЗМОВ, НАЙДЕННЫХ НА ТЕРРИТОРИИ ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ	30
3.1	ЭПР-дозиметрия и датирование	30
3.1.1	Принципы определения дозы радиации методом ЭПР	30
3.1.2	Определение суммарной дозы ионизирующего облучения, накопленной животными Западного Казахстана	36
3.1.3	Применение метода ЭПР для определения возраста ископаемых отложений	42
3.2	Датирование раковин двустворчатых моллюсков, взятых из морских террас Прикаспийской впадины по их спектрам ЭПР	43
3.3	Новая методика определения возраста арагонитовых раковин моллюсков	51
3.4	Сравнительное изучение методом ЭПР некоторых раковин моллюсков, взятых из синхронных отложений Каспийского и Северного морей	55
3.5	Экспериментальные результаты по установлению крупных	

	колебаний уровня Каспия с помощью ЭПР-спектроскопии моллюсков	58
5.1	Датирование ЭПР крупных периодов колебания уровня Каспийского моря в позднем плейстоцене и раннем голоцене, основанное на природных радиационных эффектах	59
5.2	Раннеголоценовое вселение <i>cerastoderma</i> sp. в Каспий и Арал: вероятный палеогеографический сценарий	62
5	Исследование методом ЭПР-спектроскопии эмали зубов плейстоценовых мамонтов и акулы палеогенового периода, найденных на территории Прикаспийской впадины	65
6.1	Исследование методом ЭПР-спектроскопии эмали зубов мамонтов из отложений Прикаспийской впадины	66
6.2	ЭПР-спектроскопическое изучение эмали зубов акул палеогеновых отложений и эмали зубов гиппарионов, мастодонтов неогеновых отложений	72
РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ОСАДОЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ПОРОД ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ		
1	Применение парамагнитных форм марганца и ванадия в осадочных породах для поисков месторождений нефти и газа	80
2	Применение методов рентгеновской дифрактометрии, ЭПР, ИК-спектроскопии при изучении геологического разреза нефтегазовых скважин Прикаспийской впадины	88
3	Аналитические возможности применения метода ЭПР при изучении карбонатных минералов в толще осадочных отложений Прикаспийской впадины	96
4.4	Изучение каолинита в нефтеносных пластах Прикаспийской впадины методом ЭПР-спектроскопии	101
4.5	Результаты определения микроэлементов в осадочных нефтяных породах методами РФА и ЭПР – спектроскопии	108
4.6.	Результаты оценки состава и физико-химических характеристик нефтей на основе изучения их парамагнитных особенностей	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		118
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		125

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями, обозначениями, сокращениями:

Парамагнетизм (*от пара... и магнетизм*), свойство вещества намагничиваться во внешнем магнитном поле, в направлении поля. Парамагнетизмом обладают вещества (парамагнетики), атомы (ионы) которых имеют магнитный момент, но в которых отсутствует самопроизвольная намагниченность.

Осадочные горные породы – породы, возникшие путем осаждения вещества в водной среде, реже из воздуха и в результате деятельности ледников. Осаждение происходит механическим, химическим и биогенным путем: в зависимости от этого осадочные горные породы разделяются на обломочные, химические и биогенные, преобладают глинистые (ок. 50%), песчаные и карбонатные (в сумме ок. 45%) породы.

Ископаемые остатки организмов, остатки растений и животных прошлых геологических эпох или следы их жизнедеятельности, сохранившиеся в осадочных породах. По ископаемым остаткам организмов, являющихся руководящими ископаемыми, определяют относительный возраст осадочных толщ земной коры. Они имеют большое значение для сопоставления разрезов и установления стратиграфических единиц на большой территории. Руководящим может быть вид, род, даже семейство.

Моллюски двустворчатые (*Bivalvia*) – класс моллюсков с двустворчатой известковой раковиной, охватывающей тело. Около 25 тысяч видов. Некоторые – объекты промысла и разведения (употребляются в пищу, источник жемчуга и перламутра). Их руководящие формы были использованы для определения относительного возраста осадочных отложений (морских).

Трансгрессия моря (*transgression-переход*), наступание моря на сушу. Сопровождается абразией, образованием перерыва и угловых несогласий. Обычно вызывается опусканием суши; очень редко – поднятием уровня океана. Слагается из ряда мелких отступаний и наступаний моря при преобладающем наступании. Разрез отложений, образующихся при трансгрессии моря характеризуется в целом сменой снизу вверх мелководных фаций более глубоководными.

Регрессия моря (*regressio - движение назад*) – отступление моря с суши вызывается поднятием суши, реже – уменьшением количества воды в Мировом океане, например, в эпохе материкового оледенения. В замкнутых бассейнах может вызываться уменьшением объема воды в бассейне под влиянием изменения климатических условий (усыхания). Разрез отложений, образовавшихся при отступании моря, характеризуется сменой снизу вверх, более глубоководных отложений мелководными, например, глины сменяются песками, а последние – конгломератами. Регрессия моря обычно слагается из ряда процессов более мелких наступаний и отступаний при преобладании последних.

Прикаспийская впадина, на юго-востоке Европейской части СНГ к северу

от Каспийского моря 200 т. км². Южная часть лежит ниже уровня океана (от 0 до - 28 м), в северной части высота до 100 м. Преобладают полупустыни.

Террасы (франц. *Terrasse*), горизонтальные или несколько наклонные выравненные площадки на склонах речных долин, берегах озер и морей, ограниченные уступами сверху и снизу. Образуются под действием проточной воды (речные террасы) или волн водоемов (озерные и морские террасы) на фоне неравномерных тектонических поднятий, климатических колебаний и изменений уровня воды в бассейне.

Четвертичная система (*период*), соответствующий последнему периоду геологической истории Земли, продолжающемуся поныне. Длительность четвертичного периода – 3,5 млн. лет. Подразделяется на плейстоцен и голоцен. При подразделении четвертичного периода используются главным образом био – и климатостратиграфические методы. В течении четвертичного периода рельеф, климат, растительность и животный мир приняли современный облик.

ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ИК	'инфракрасный
ПЦ	парамагнитные центры
Н	напряженность магнитного поля
РФА	рентгенофлуоресцентный анализ
СТВ	сверхтонкое взаимодействие
мТ	миллиТесла единица измерения магнитной индукции в системе СИ
Δm_I	изменение магнитных квантовых чисел ядерных спинов
M_S	спиновое магнитное квантовое число
Mn^{2+}	двухвалентный ион марганца
Å	ангстрем
g	g-фактор электрона
a	константа сверхтонкого расщепления в спектре ЭПР
Гс	Гаусс единица измерения магнитной индукции в системе СГС, 1 Гаусс = 0.0001 Теслы
s	спин электрона
I	ядерный спин
Гр	Грей
сГр	сантигрей
мГр	миллигрей
м.	метр
см	сантиметр
TD	Total dose (общая доза)
mw	милливатт
V^{4+}	четырёхвалентный ион ванадия
VO^{2+}	ванадил ион
СР	свободный радикал
м.д.	миллионная доля
cm^{-1}	волновое число
ЯМР 1H	протонный ядерный магнитный резонанс

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

В сентябре 2007 года в г.Казани состоялся крупный Международный Симпозиум «Modern Development of Magnetic Resonance», посвященный 100-летнему юбилею академика АН СССР Евгения Константиновича Завойского, который в военном 1944 году, на примере резонансного поглощения радиоволн солями ионов группы железа, открыл явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1-10]. За 65 лет своего существования ЭПР превратился в мощный физико-химический метод исследования вещества, содержащего неспаренные электроны и находящегося как в газовом или жидком, так и в различных твердых состояниях [11-20]. Области практического применения данного уникального инструмента научного исследования простираются от физики и химии, биологии и медицины до минералогии, геохимии и экологии, а также во многие направления современного материаловедения [21-34].

Электронный парамагнитный резонанс имеет место в тех химических частицах, которые содержат неспаренные электроны. Это могут быть атомы и молекулы с нечетным числом электронов, как например атомы водород, натрия или молекулы окисей азота, также вещества в триплетном, квартетном и других спиновых состояниях, имеющие открытые электронные оболочки с заполненными электронами наполовину молекулярными орбиталями. Особое место занимают ионы переходных металлов, лантаноидов и актиноидов и их координационные соединения, также изобилующие разнообразным количеством неспаренных электронов. Следует также отметить, что наиболее подробно исследованы на сегодняшний день вещества с дублетной спиновой мультиплетностью широко известные в химии как свободные радикалы органической, так и неорганической природы. Многие стабильные свободные радикалы нашли себе широкое применение в физике, химии и биологии как разнообразные спиновые зонды.

1.1 Спектроскопия ЭПР свободных радикалов

Как правило, свободные радикалы представляют собой молекулярные осколки, образующиеся при гомолитическом распаде или окислительно-восстановительных реакциях органических и неорганических соединений. Главным фактором парамагнетизма таких частиц является наличие неспаренного электрона на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). Такое дублетное спиновое состояние может возникнуть не только при отрыве атома водорода, например от бензола или аммиака, но и при одноэлектронном окислении или восстановлении многих диамагнитных химических соединений, например анион-радикал бензола или катион-радикал аммиака. Безусловно, что эти процессы могут происходить как под воздействием химических реагентов, температуры, так и различных видов квантового излучения. Образования подобных парамагнитных частиц с разнообразной пространственной структурой фиксируются не только в лабораторных условиях, но прежде всего

в различных пробах поверхности земной коры и атмосферы, в образцах геологических отложений месторождений нефти, газа и углей, а также в самих перечисленных видах природного сырья. Причем факторами стабилизации парамагнитных частиц могут выступать как эффекты диамагнитного разбавления и дефекты в кристаллических решетках, комплексообразование, специфическая сольватация, так и многие другие физико-химические явления.

Несмотря на широкий частотный рабочий диапазон современных радиоспектрометров ЭПР, работающих на сверхпроводящих магнитах с гелиевыми криостатами, наиболее популярным прибором до сих пор, для исследования свободных радикалов, все же остается ЭПР-спектрометр X-диапазона, с рабочей длиной радиоволны равной 3 см. С помощью трехсантиметровой радиоволны, путем плавного и фиксированного сканирования внешнего магнитного поля в таких ЭПР-спектрометрах фиксируются квантовые поглощения энергии исследуемым образцом. При этом, основным аналитическим признаком спектров ЭПР исследуемых образцов является форма линии поглощения энергии радиоволн, в которой суммарно содержится информация о квантовых спиновых уровнях неспаренного электрона: магнитно-структурных факторах их формирования, а также временах их жизни [35].

В более простых случаях, как изотропных спектрах небольших радикалов, спин-гамильтониан магнитных взаимодействий представляется в виде [9]:

$$\mathbf{H} = g\beta HS_z + g_N \beta_N H I_z + a \mathbf{IS} \quad (1)$$

Здесь: a – константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона радикала с его магнитным ядром.

На рисунке 1 продемонстрированы физические аспекты квантования спиновых состояний электрона (α , β) и протона (α_N , β_N) в магнитном поле и типы спектральных переходов между ними в условиях резонанса в соответствии с правилами отбора в ЭПР [36]. Такой дублетный спектр ЭПР соответствует атому водорода с константой СТВ $a_H = 400$ эрстед. В общем случае число линий поглощения или мультиплетность (M) изотропного спектра ЭПР определяется соотношением $M = \prod (2n_i I_i + 1)$ т.е. произведением мультиплетностей от всех типов магнитно-эквивалентных ядер в свободном радикале. Например, в спектре ЭПР анион-радикала бензола будет 7 линий поглощения (септет), обусловленных СТВ неспаренного электрона с шестью магнитно-эквивалентными протонами бензольного кольца. Распределение интенсивностей каждой линии септета будет иметь биномиальный характер. Как правило, такую интерпретацию претерпевают изотропные спектры ЭПР свободных радикалов органической и неорганической природы, с неспаренными электронами локализованными на ВЗМО с преимущественными вкладами в них s и p атомных орбиталей [10, 35].

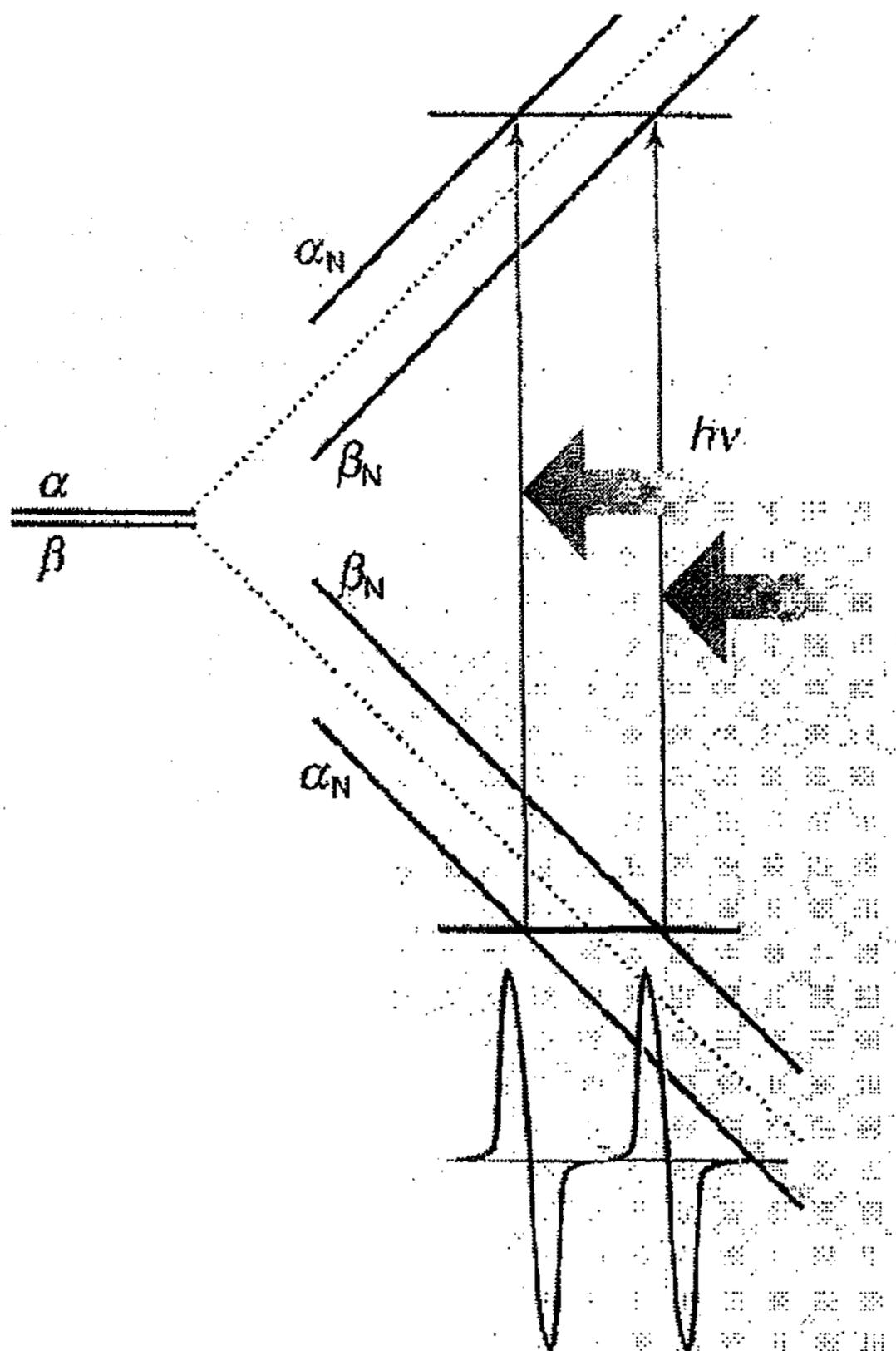


Рис. 1 . Схема квантовых ЭПР-спектроскопических переходов в атоме водорода

В замороженных и в кристаллических образцах свободных органических и неорганических радикалов имеют место эффекты анизотропии как в величинах g -факторов, так и констант СТВ. Наиболее сильно эти магнитные спин-орбитальные взаимодействия проявляются в спектрах ЭПР ионов переходных металлов, лантаноидов и актиноидов [3, 5].

1.2 ЭПР переходных и других тяжелых элементов

Спектроскопия ЭПР ионов переходных металлов и других тяжелых элементов, какими являются лантаноиды и актиноиды, имеющая дело с несколькими неспаренными электронами на d и f атомных орбиталях, является

более сложным разделом данной области исследования, как в техническом, так и в теоретическом аспектах. Можно отметить тот факт, что для наблюдения спектров ЭПР таких систем зачастую требуются специальные спектрометры с более высокими рабочими частотами и термостатированием образцов при сверхнизких температурах [37].

Атомные термы указанных тяжелых элементов имеют развитую спин-орбитальную природу и соответствующую квантовую механику их угловых моментов. В растворах и кристаллах на эти атомные состояния влияют электрические поля лигандов, вызывающие дополнительные их расщепления.

На рисунке 2 представлена схема поведения основного атомного терма трехзарядного катиона хрома в кубическом кристаллическом поле октаэдрической симметрии. Видно терм 4F расщепляется на низший синглет Γ_2 и два триплета Γ_4 и Γ_5 .

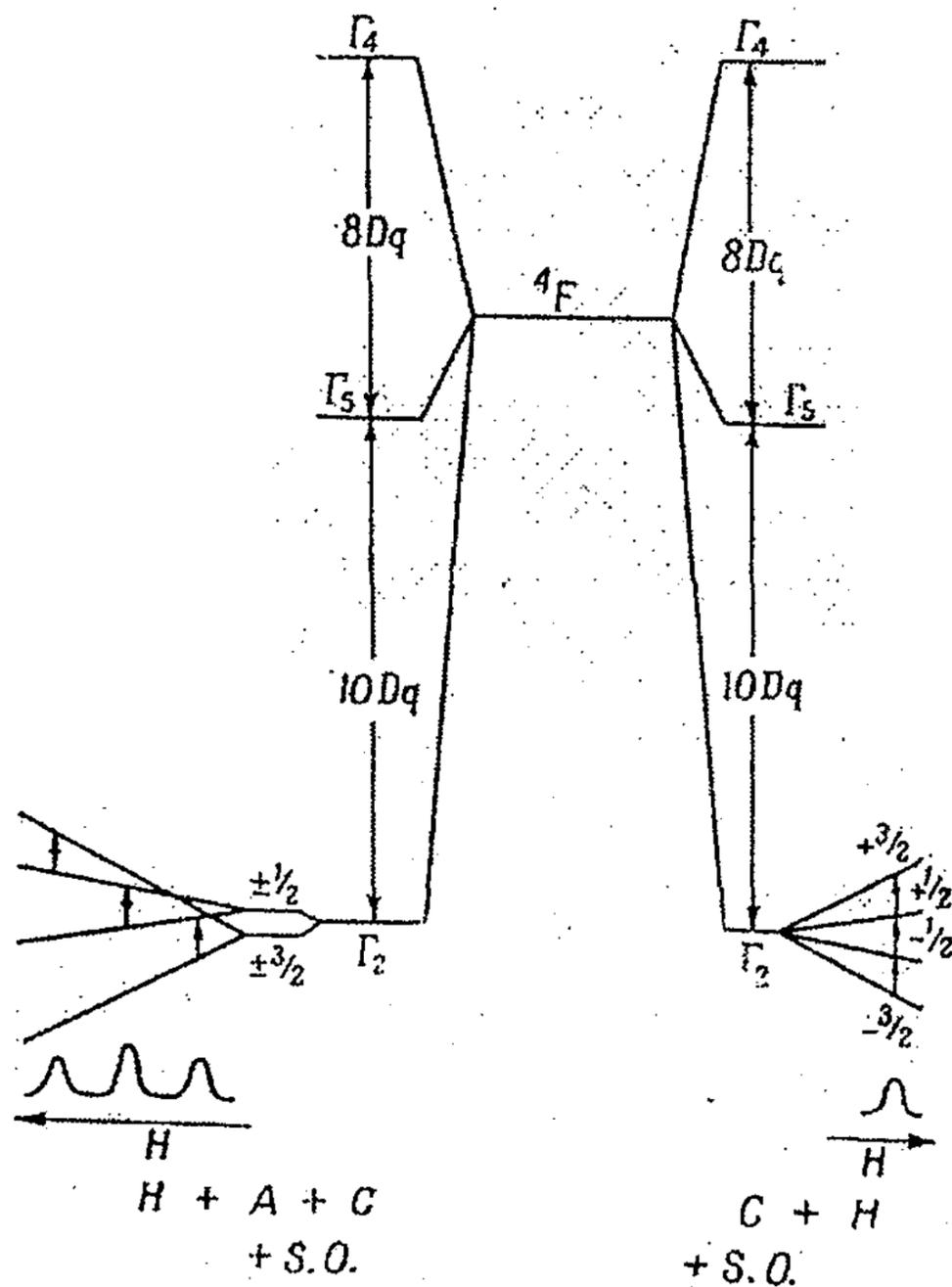


Рис. 2 . Схема расщепления атомного терма трехзарядного катиона хрома 4F в кубическом поле октаэдрической симметрии

Из правой части рисунка 2 видно, что кубическое кристаллическое поле (С) совместно со спин-орбитальным взаимодействием (S.O.) не в состоянии снять четырехкратное спиновое вырождение уровня Γ_2 . Оно снимается только

внешним магнитным полем спектрометра (H) выраженного в синглетном спектре ЭПР образца.

В левой части рисунка 2 показано, что только дополнительное слабое аксиальное поле (A) может снять спиновое вырождение в виде появления двух крамеровских дублетов. В спектре ЭПР этот эффект проявляется в виде триплета тонкой структуры образца [6].

Параметры спектров ЭПР парамагнитных тяжелых элементов зависят как от строения атомного терма, так и от относительных энергий кристаллического поля и СОВ. Константа СОВ влияет на величину g-фактора парамагнитного иона. Параметры кристаллического поля $\sum V^m_l$, входящие в разложение его потенциала $V = \sum V^m_l Y^m_l$, определяются для каждого образца индивидуально и отражают распределение, симметрию и величину зарядов в парамагнитном образце [21].

1.3 Применение ЭПР-спектроскопии в минералогии и геологии

Парамагнетизм природных минералов, а также органических осадочных пород, различных углей, битумов, нефтей, ископаемых растений, ракушечников и т.д. обусловлен наличием в них естественных спиновых зондов типа свободных радикалов, ионов с открытыми электронными оболочками, электронно-дырочных центров, возникающих при разного рода облучениях. Философия применения ЭПР-спектроскопии в минералогии и геохимии обусловлена тем, что парамагнитные примеси ионов металлов, например с d^1 – неспаренным электроном Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} , Mn^{6+} , находясь в конкретном соединении, кристалле, дают возможность получить экспериментально все константы соответствующего спин-гамильтониана, т.е. важную квантово-химическую информацию об электронном внутрикристаллическом строении исследуемого образца [8, 13]. При этом, помимо тонкой структуры в спектрах ЭПР парамагнитных ионов иногда проявляются сверхтонкие взаимодействия неспаренных электронов с ядрами металлов (СТС) и супер СТС, обусловленные взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами лигандного окружения иона комплексобразователя. Применения низких и сверхнизких температур в подобного рода исследованиях вызваны необходимостью стабилизации зеемановских спиновых уровней парамагнетика, уменьшением времен их спин-решеточной релаксации [3 - 6].

Интенсивные и систематические исследования монокристаллов с парамагнитными добавками связаны, прежде всего, с поисками перспективных материалов для построения квантовых генераторов – мазеров. Однако ЭПР-исследования порошков, обломков пород, природных минералов имеют также важное теоретическое и прикладное значение для разных областей современного материаловедения [21].

На рисунке 3 приведены спектры ЭПР редкоземельных элементов, в частности катионов эрбия и диспрозия, полученные диамагнитным разбавлением в порошкообразном цирконе ($ZrSiO_4$). Спектры ЭПР снимались при температуре жидкого гелия. При комнатной температуре спектры ЭПР

такой системы не будут иметь столь высокого разрешения, с проявлением СТС от нескольких типов изотопов указанных редкоземельных элементов.

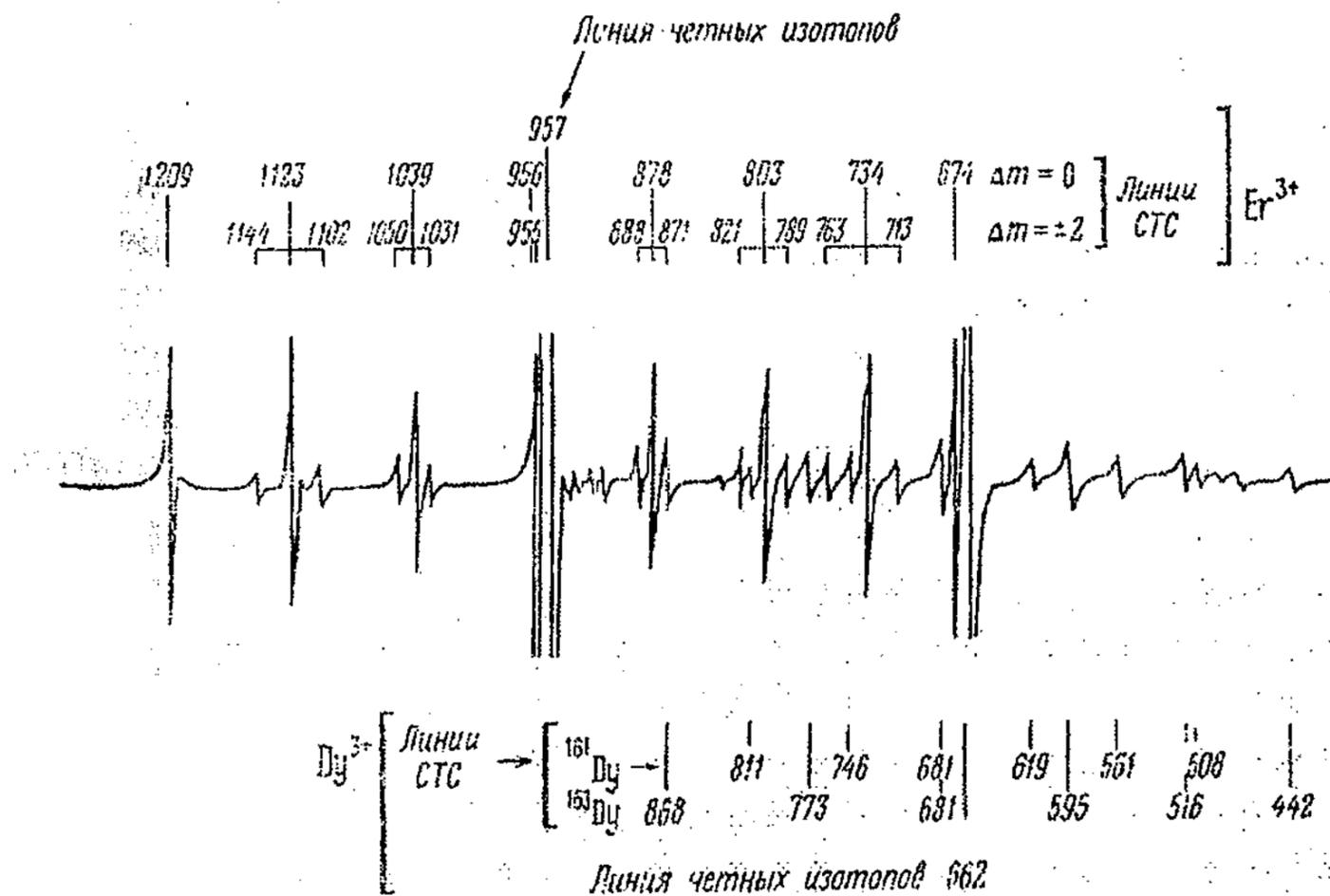


Рис. 3. ЭПР-спектры трехвалентных катионов редкоземельных эрбия и диспрозия и их изотопов в цирконе

На рисунке 3 приведены резонансные значения величин напряженностей магнитного поля в эрстедах. Следует отметить, что спектры ЭПР этого образца получены на радиоспектрометре с рабочей частотой $\nu = 9,5$ МГц.

Интересно отметить, что парамагнитные свойства иона Mn^{2+} широко используются в области физико-химии твердого тела для детальных исследований внутрикристаллических электронных свойств большого числа минералов, например апатитов, фосфатов, сульфатов, карбонатов и др. Другими словами, парамагнитные ионы широко используются в твердых телах точно также как стабильные свободные радикалы нитроксильного типа, в качестве спиновых зондов для исследования молекулярной динамики в полимерах, белках и других биомедицинских системах [39, 40].

1.4 ЭПР-спектроскопия материалов биологической природы

Из сотен книг посвященных основам и применению метода ЭПР-спектроскопии в различных областях естествознания и медицины наиболее выгодно отличается монография М.Икея, в которой систематизированы прикладные стороны использования данного мощного инструмента научного исследования в геологии, археологии и хронологии, радиационной дозиметрии, ЭПР-микроскопии, палеонтологии, стоматологии, агрономии и др. [22, 41-50].

Каспийское море является крупнейшим в мире внутренним водоемом с богатейшими запасами энергетических и биологических ресурсов,

сформировавшимся за миллионы лет земной эволюции. На побережье моря имеются многометровые биокарбонатные пласты, представляющие собой строительный ракушечник или биологические отложения раковин разнообразных моллюсков, скопившихся по некоторой исторической хронологии развития биосферы морского бассейна. Если морская гидросфера полна разнообразными живыми организмами, то под дном моря вымершие предшественники последних спрессованы химической эволюцией в крупные нефтяные залежи, остро притягивающие к себе сегодня человеческие интересы.

Морские раковины и кораллы в своей минеральной части состоят преимущественно из арагонита и кальцита, микрокристаллических разновидностей карбоната кальция CaCO_3 [22, 51 - 55]. При этом органическая белковая часть раковин называется конхиолином. Необходимо отметить, что кальцит имеет тригональную ромбоэдрическую симметрию и встречается больше в чистом виде карбоната кальция и является более стабильным, чем арагонит при комнатной температуре и нормальном давлении. Арагонит имеет орторомбическую структуру и существует преимущественно при низких температурах и высоких давлениях. Он содержится в раковинах, морской тине, жемчугах и кораллах.

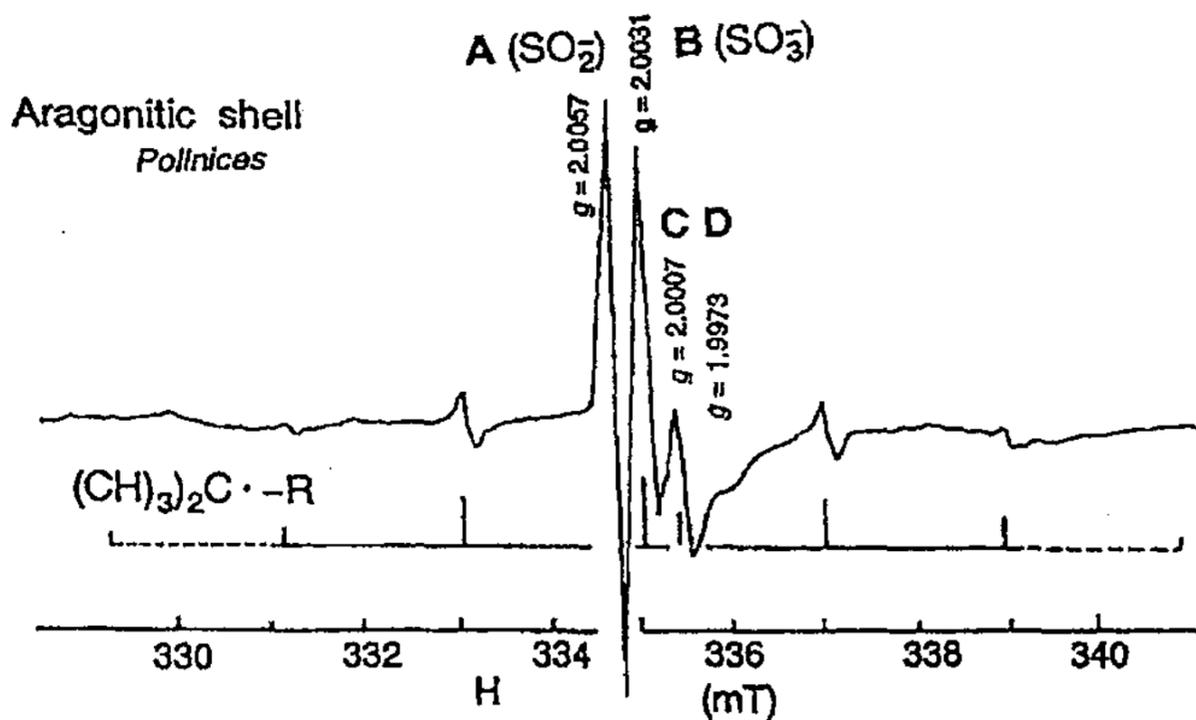


Рис. 4 . Спектр ЭПР арагонитовой раковины

На рисунке 4 показаны спектры ЭПР арагонитовых ракушек, возраст которых, оцененный радиоизотопным методом, составляет около 65 тысяч лет [56]. Величины напряженности магнитного поля на рисунке 4 указаны в единицах «милитесла» ($1\text{ мТ} = 10\text{ э}$). Сигнал В перекрывает СТС от септетного спектра ЭПР изопропильного радикала с константой СТВ $a_{\text{H}} = 21,7\text{ э}$, соответствующего шести его магнитно-эквивалентным протонам. Две крайние линии соответствуют радикалу аланина. Парамагнитные частицы с нечетным количеством электронов, представляющие собой матрично-изолированные в диамагнитном карбонате кальция радикалы неорганической природы: А (SO_2),

B (SO_3^-), C (CO_2^-), D (CO_2^-) являются естественными спутниками скелетообразующего минерала моллюсков арагонита. Причем отличие частиц C и D заключается в том, что если первая свободно вращается в узле кристаллической решетки, то последняя жестко фиксирована в орторомбической структуре минерала. На рисунке 4 приведены экспериментальные величины g -факторов, отличающих эти парамагнитные спутники спектров ЭПР раковин.

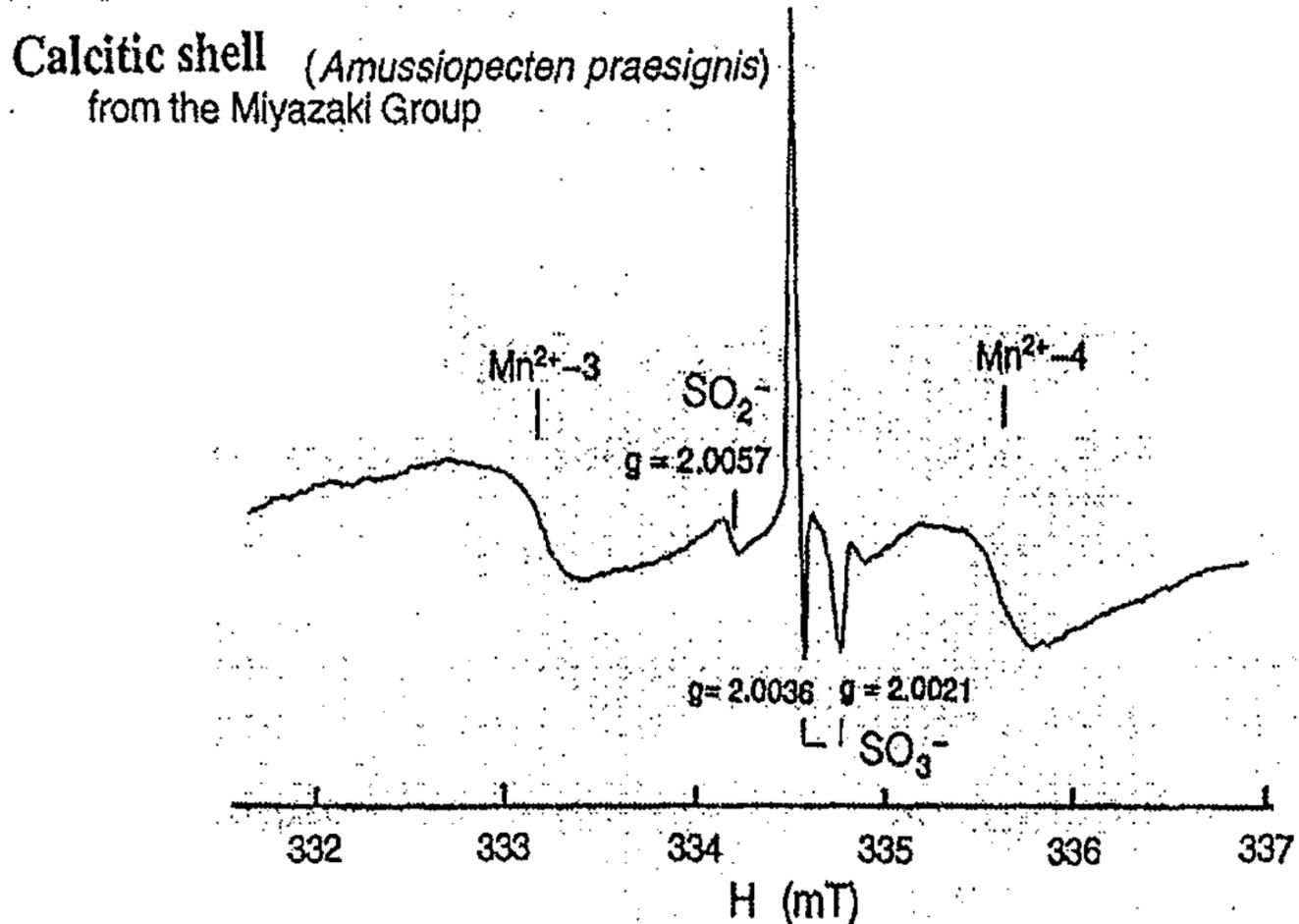


Рис. 5 . Спектр ЭПР кальцитовой раковины

На рисунке 5 представлены спектры ЭПР раковин на кальцитовой основе. Видно, что суперпозиция спектров парамагнитных компонентов данного биокarbonата, кроме вышеуказанных частиц типа A и B , с указанными на рисунке 5 величинами g -факторов, содержит еще большое количество ионов Mn^{2+} , которые маскируют радиационно-индуцированные сигналы ЭПР.

Интенсивность сигналов ЭПР (I) исследуемых образцов связывается с их возрастом (t) соотношением [57]:

$$I(t) = a D \tau (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2)$$

Где: τ – время жизни парамагнитной частицы, a – эффективность возникновения дефекта в решетке (Gy^{-1}). D – скорость излучения годовой дозы радиации (Gy/a). Gray (Gy) – единица измерения поглощенной радиации в системе СИ, $1Gy = 100 \text{ rad}$.

Метод аддитивных доз, который часто используется при ЭПР-датировании образцов, основан на искусственном строго порционном радиооблучении образцов гамма-лучами ^{60}Co или ^{137}Cs и калибровке этих порций с интенсивностью спектров ЭПР полученных дефектов в материале [22]. Расчетные графические зависимости представлены на рисунке 6.

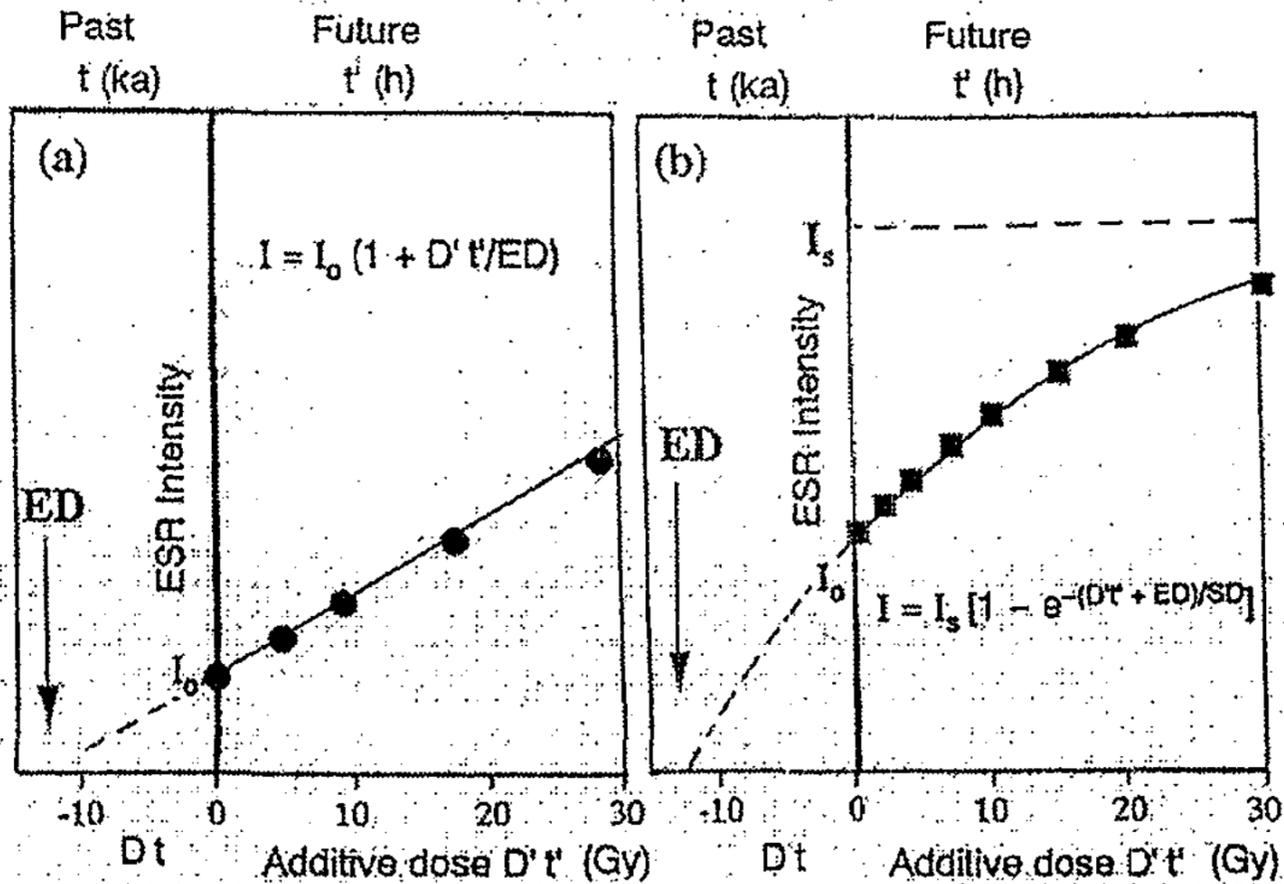


Рис. 6. Расчетные графики метода аддитивных доз

Величина ED получается экстраполяцией графической зависимости на нулевую ординату.

Природное излучение радионуклидов, таких как уран ^{238}U и ^{235}U , торий ^{232}Th или изотоп калия ^{40}K в окружающую среду или внутри материала, имеющего археологическое или геологическое значение, создает в них электронные и атомные дефекты. Появляющиеся при этом неспаренные электроны попадают в ловушки, превращаясь в инородные или естественные для данного материала тела. Концентрация неспаренных электронов, образующихся при радиооблучении α -, β -, γ -частицами материалов пропорциональна количеству микроволновой энергии поглощенной последними, т.е. интегральной интенсивности сигнала ЭПР образца. ЭПР-датруемый возраст образца рассчитывают по формулам: $T_{\text{ESR}} = TD / D$ или $T_{\text{ESR}} = ED / D$, где TD есть общая доза природной радиации, ED – эквивалентная доза радиации, полученная суммированием всех других видов излучения. Экспериментально возраст образца определяют графически из зависимостей интенсивностей сигналов ЭПР частиц А, В, С, D в раковине (см. рис. 4) от доз радиации.

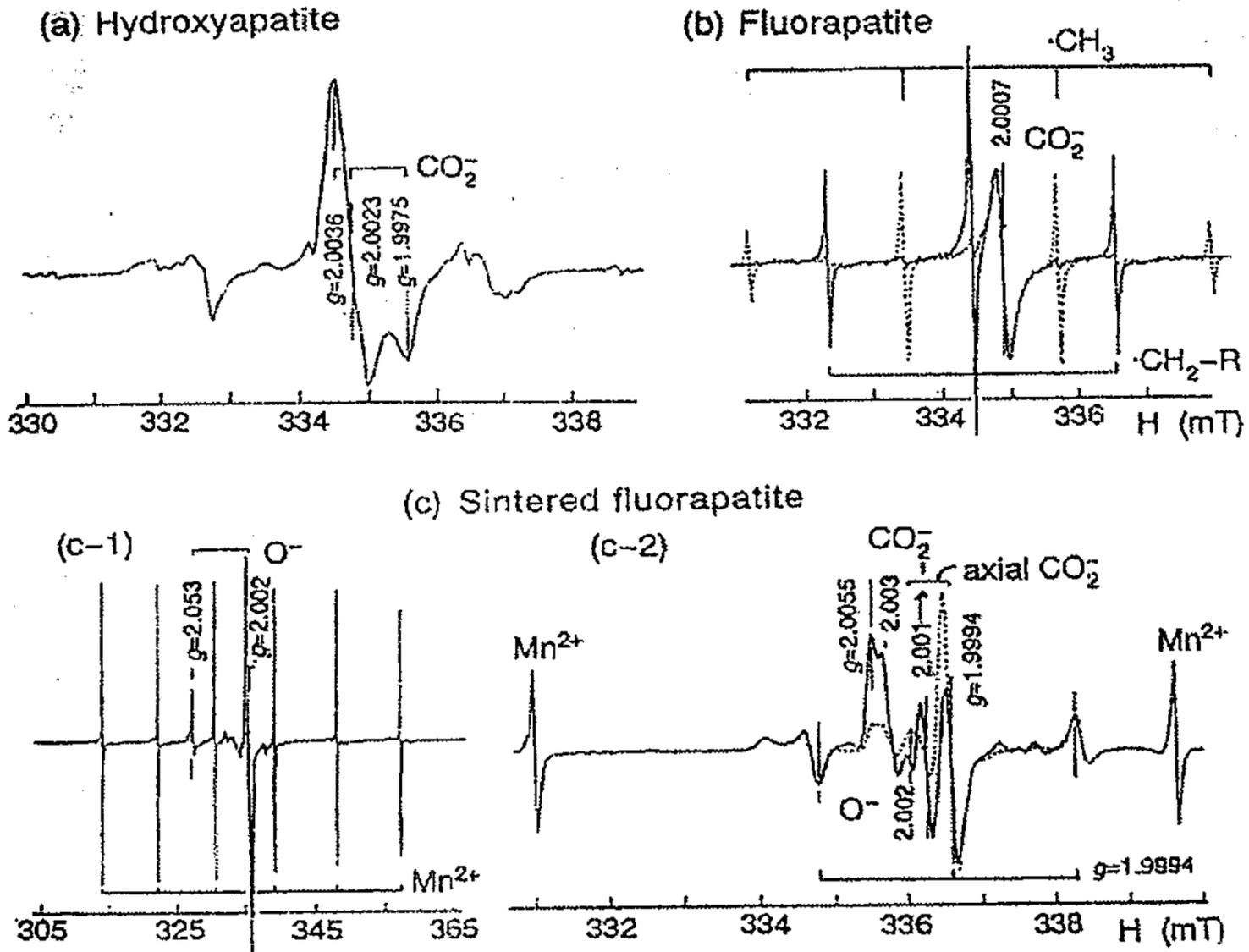


Рис. 7. Спектры ЭПР гамма облученных апатитов

Кости и зубы человека содержат коллаген в органической части и гидропатиты — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, как неорганическую составляющую и они адекватно сохраняются в археологических местах. ЭПР-спектроскопия в комбинации с радиооблучением используется для определения возраста археологических находок по костям, эмалям зубов [22, 60]. Однако парамагнитными центрами в спектрах ЭПР этих образцов являются перечисленные выше в биокarbonатах известные дефекты, т.е. частицы с нечетным числом электронов CO_2^- , O^- , Mn^{2+} и другие. На рисунке 7 приведены спектры ЭПР гаммаоблученных апатитов.

2 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ИСКОПАЕМЫХ РАКОВИН МОЛЛЮСКОВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ И МОРСКИХ МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

В литературе подробно анализируются виды основных классов раковин ископаемых солоноватоводных моллюсков четвертичных и морских меловых отложений Прикаспийской впадины. Различные виды ископаемых организмов явились руководящими фаунистическими формами, определяющими относительный возраст стратиграфо-генетических комплексов отложений [61]. Для этой цели в основном использовались и морские и солоноватоводные двустворчатые моллюски (класс *Vivalvia* (*Pelecypoda*)), те или иные виды которых присущи только для определения яруса [62, 63].

Однако до сих пор остались малоизученными химико-минералогический состав и парамагнитные свойства раковин различных ископаемых морских организмов каспийских отложений, строящих свои скелеты главным образом из биологических карбонатов. Для этой цели нами были использованы современные методы исследования: ИК-, ЭПР-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и термического анализа.

2.1 Изучение раковин моллюсков методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии

Для качественной диагностики кальцит-арагонитовых раковин живых организмов были использованы их инфракрасные спектры [64]. На рисунке 8 представлены ИК-спектры раковины современного пресноводного двустворчатого моллюска *Unio* (р. Уил) и голоценовой *Didacna gr. trigonoides* Pallas (урочище Манаш). В области $699 - 712 \text{ см}^{-1}$ ν_4 имеется характерное для арагонита с ромбической сингонией дублетное расщепление спектральной линии, а также наличие характерной узкой линии в области $1100 - 1050 \text{ см}^{-1}$ ν_1 . Такие полосы в ИК-спектрах, присущие арагонитовым структурам [65], наблюдаются у всех изученных раковин, взятых из новокаспийской (*Cardium edule*, *Dreissena andrussovi*) и хвалынской (*Didacna gr. subcatillus* Andrussov, *Didacna gr. protracta*, *Didacna cracsa*, *Didacna praetrigonoides*, *Dreissena distincta* Andr.) террас Прикаспийской впадины. Для сравнения были изучены ИК-спектры ископаемых образцов мелового периода мезозойской эры, взятых с плато Актологай (Западный Казахстан). В качестве объектов исследования были взяты кораллы, белемнит, раковины брюхоногих и двустворчатых моллюсков. Все образцы мелового периода имеют в спектре полосы, характерные для кальцита тригональной сингонии (рис. 8 в).

Нами также выполнен рентгенофазовый анализ порошков исследуемых образцов [66]. При рентгенометрическом анализе арагонитовых раковин двустворчатых моллюсков и кальцитовых ископаемых образцов было установлено, что они отличаются друг от друга по положению дифракционных

максимумов. На рисунке 9 показаны межплоскостные расстояния d (0) арагонитовой (а) и кальцитовой (б) кристаллических структур исследованных образцов.

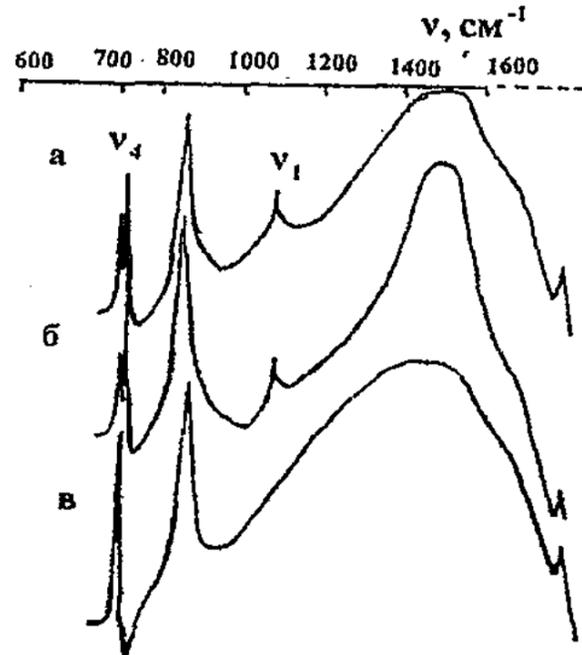


Рис. 8. Инфракрасные спектры поглощения кальцит-арагонитовых раковин Прикаспия: а – раковина современного пресноводного двустворчатого моллюска *Unio*; б – раковина двустворчатого моллюска *Didacna gr. trigonoides Pallas*; в – раковина *Belemnitella* мелового периода

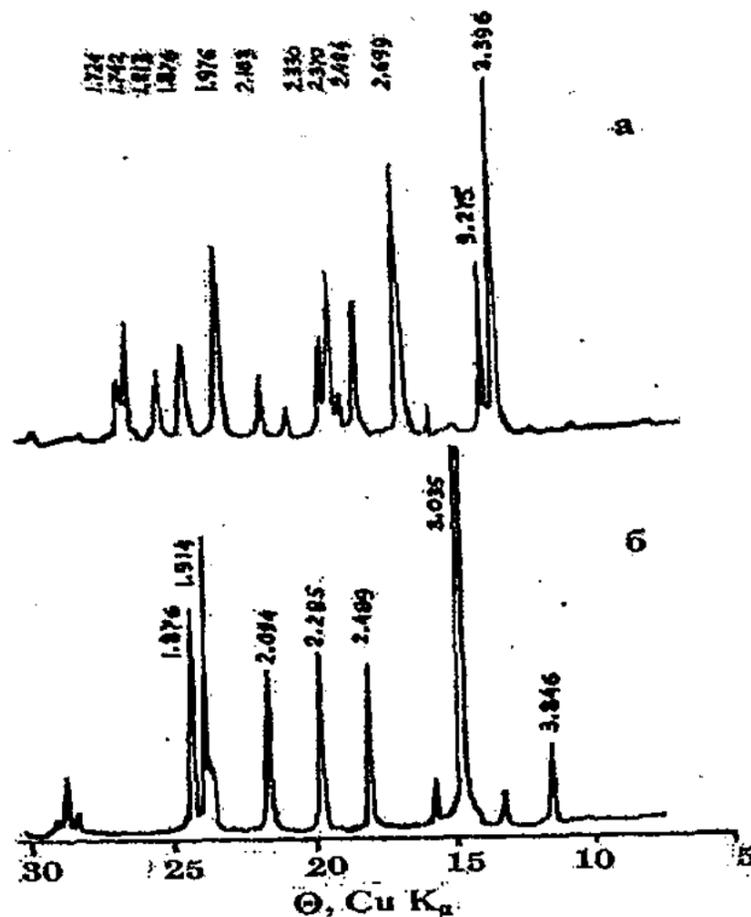


Рис. 9 – Дифрактограммы: а – арагонитовой раковины двустворчатого моллюска *Cardium edule* (Новокаспийский ярус); б – раковины *Belemnitella* мелового периода (плато Актологай, Западный Казахстан), где θ – угол дифракции, $\text{CuK}\alpha$ – излучение медного анода, серия $\text{K}\alpha$

Основные межплоскостные расстояния и индексы плоскостей для арагонитовых раковин составляют: 3,396 (III); 3,273 (021); 2,699 (012); 2,484 (200); 2,37 (112); 1,97 (211); 1,813 (132); 1,742 (113); 1,724 Å (231), а для кальцитовых образцов: 3,846 (102); 3,035 (104); 2,489 (10); 2,285 (113); 2,094 (202); 1,914 (108); 1,876 Å (116).

Необходимо отметить, что в некоторых арагонитовых раковинах хвалынского яруса наблюдается малое проявление самого интенсивного пика, характерного для кальцитовой структуры (3,033 Å). В работе [67] было показано, что рентгеновским исследованием можно не обнаружить присутствие в смеси даже 5% кальцита.

Совершенство структуры различных образцов кальцитов биологического происхождения определяется шириной дифракционной линии: чем выше совершенство структуры, тем меньше ширина. Как известно, совершенство кристаллической структуры определяется количеством и видом дефектов (или нарушением структуры). Для сопоставления совершенства кристаллической структуры исследованных кальцитовых образцов на рисунке 10 приведены дифрактограммы в области 98° (2θ) (рефлекс 3.0.12), записанные при одинаковых условиях. Судя по дифрактограмме в области больших углов дифракции совершенство структуры кальцита скорлупы яйца динозавра (рис. 10б) и раковины (рис. 10а) ниже совершенства структуры кальцита скорлупы яйца страуса (рис. 10в).

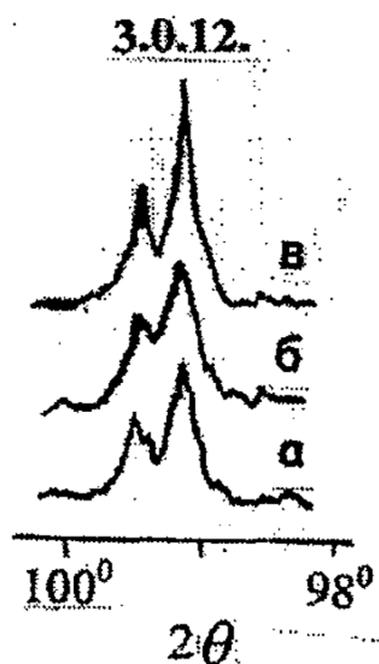


Рис. 10 . Фрагменты дифрактограммы в области 98° (2θ) с рефлексом (3.0.12): а – раковины *Belemnitella*; б – скорлупы яйца динозавра; в – скорлупы яйца страуса

2.2 Особенности спектров ЭПР Mn^{2+} в арагонитово-кальцитовых раковинах моллюсков в отложениях Прикаспийской впадины

Как показывает анализ спектров ЭПР современных раковин, наряду с радиационно-индуцированными сигналами регистрируются ионы Mn^{2+} .

Повышенное содержание Mn^{2+} наблюдается в ископаемых образцах меловых отложений (кораллы, морской еж, белемнит, раковины двустворчатых и брюхоногих моллюсков). Наличие Mn^{2+} в спектрах биологических карбонатов обуславливается, по-видимому близкими значениями радиуса иона Mn^{2+} (0,91 Å) и радиуса иона Ca^{2+} (1,06 Å), образующего кристаллическую структуру арагонитовых и кальцитовых карбонатов. Длительный диффузионный обмен веществ между ископаемыми организмами и окружающими породами сильно изменяет состав опорных и панцирных частей организмов, в результате чего общая концентрация ионов Mn^{2+} , внедренных в кристаллическую структуру биологических карбонатов, увеличивается с их геологическим возрастом.

Обнаружено, что в спектрах ЭПР голоценовых и плейстоценовых раковин, собранных в Прикаспийском регионе, фиксируются линии, относящиеся к двум ионам марганца с отличными спектральными параметрами [68]. На рисунке 11а представлен спектр ЭПР раковины двустворчатого моллюска *Cardium edule* новокаспийского яруса. Спектр представляет собой наложение двух секстетов сверхтонкой структуры (СТС) от двух различных ионов Mn^{2+} , возникающих в результате сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренных электронов Mn^{2+} с ядром ^{55}Mn , спин которого равен 5/2.

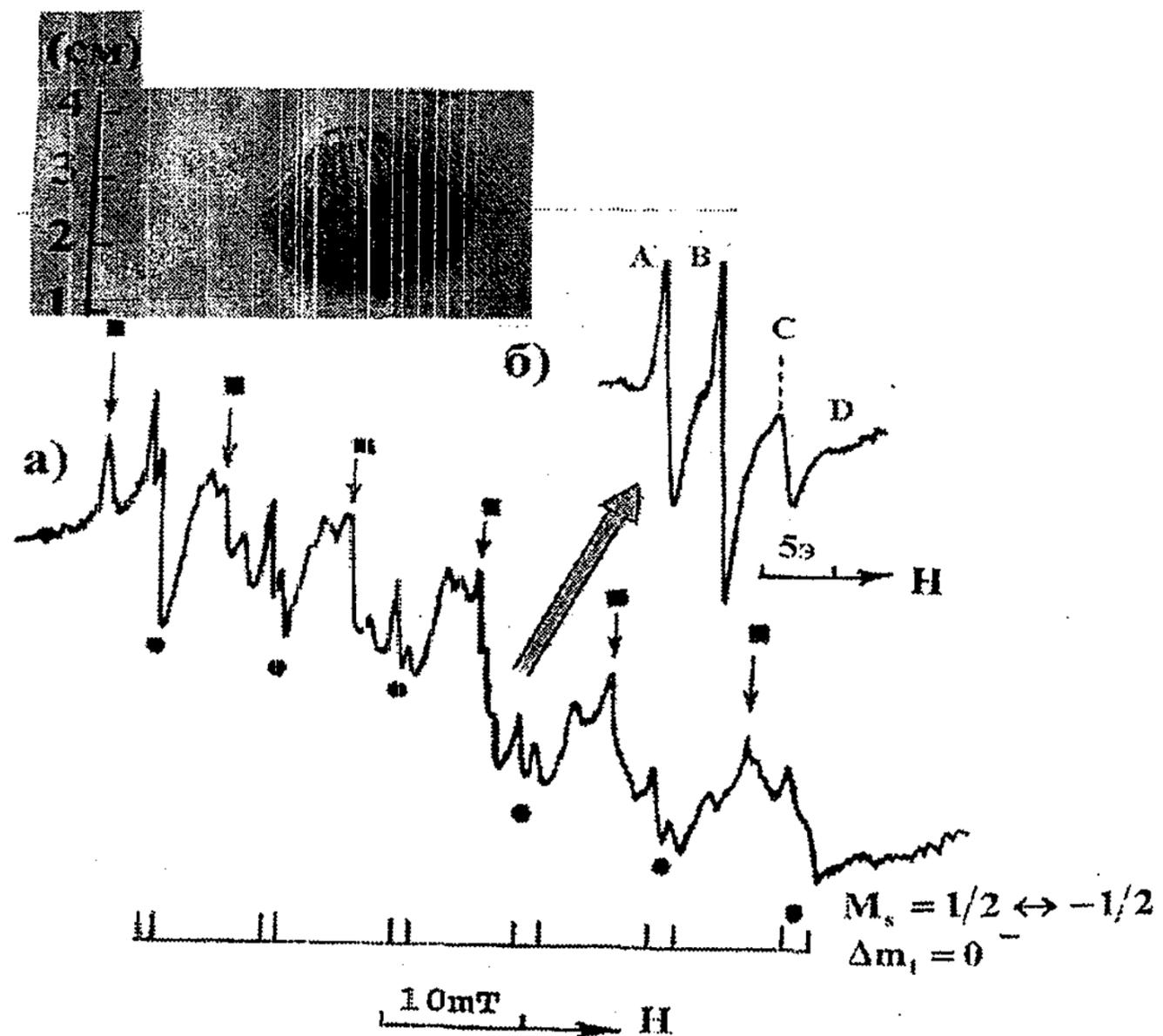


Рис. 11 . Спектр ЭПР раковин *Cardium edule* (*Cerastoderma* sp.), а – взятой из местности Манаш (Новокаспийская терраса); б – центральная часть спектра между 3 и 4 линиями Mn^{2+}

Два спектра, по-видимому, соответствуют двум кристаллическим структурам, в которые включены ионы марганца Mn^{2+} . Константы СТВ, измеренные между третьей и четвертой компонентами, равны соответственной 9,4 и 9,6 мТ, а g-факторы – $g_1 = 2,0047$, $g_2 = 2,0069$. На рисунке 11б представлена центральная часть спектра ЭПР радиационно-индуцированных ПМЦ, записанная при меньшей развертке магнитного поля. Сопоставление интенсивностей двух крайних линий, представленных произведением $\Delta H^2 l$, где ΔH – ширина линии, а l – ее амплитуда, показывает, что интенсивность линии, отмеченной кружочком, составляет около 8% от суммарной интенсивности двух линий, отмеченных квадратиком и кружочком. Таким образом, если связывать различные спектральные параметры с ионами марганца, внедренными в арагонитовые и кальцитовые структуры раковины, то линии, отмеченные квадратиками, естественно отнести к первой, а линии отмеченные кружочками – ко второй кристаллическим структурам.

Этот вывод согласуется с данными ИК-спектров и рентгеноструктурного анализа порошков изученных раковин двустворчатых моллюсков, отобранных из голоценовых и хвалынских отложений Прикаспийской впадины. Следует отметить, что недостатком метода рентгеновской дифрактометрии является низкая чувствительность обнаружения минерала кальцита в смеси. Так на дифрактограммах арагонитовых раковин хвалынского яруса наблюдается незначительное проявление самого интенсивного пика характерного для кальцитовой структуры (3,035 Å) (рис. 9а).

Нагревание исследуемых голоценовых и плейстоценовых раковин в течение 5 мин при 450°C вызывает исчезновение спектра, отнесенного нами к арагонитовой структуре; в спектре остаются только возросшие по интенсивности линии Mn^{2+} , характерные для кальцитовой структуры (рис. 12б).

Подобные спектры (рис. 12б) наблюдаются в ископаемых образцах более древних отложений (кораллы, морской еж, белемнит, раковины двустворчатых и брюхоногих моллюсков) и в карбонатных породах осадочных отложений Прикаспийской впадины и могут быть отнесены к Mn^{2+} , включенному в решетку минерала кальцита.

В качестве примера на рисунке 13 приведен спектр ЭПР белемнита, относящийся к отряду вымерших беспозвоночных животных класса головоногих моллюсков (подкласс внутреннераковинные). Как видно из рисунка 6б, он состоит из шести основных слегка анизотропных компонентов сверхтонкой структуры, соответствующих основным переходам в ионе Mn^{2+} ($M_S = 1/2 \leftrightarrow -1/2$, $\Delta m_I = 0$), между которыми наблюдаются линии меньшей интенсивности от запрещенных переходов ($\Delta m_I = \pm 1$).

Отсутствие минерала арагонита в обломках раковин меловых и более древних отложений Прикаспийской впадины связано с превращением их первоначальной арагонитово-кальцитовой структуры в кальцит.