

УДК 541.128

В.В. Гончарук, О.В. Зуй

## О ПРОИСХОЖДЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГИДРОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

*Рассмотрены возможные пути возникновения органических веществ в естественных условиях Земли. Особое внимание уделено анализу ряда физико-химических процессов, приводящих к образованию муравьиной кислоты в водной среде из неорганических компонентов. Отмечено, что существование органических соединений является необходимым, но не достаточным условием возникновения жизни на Земле.*

**Ключевые слова:** гетерогенные реакции, органические вещества, происхождение жизни, пероксид водорода, радикалы.

**Введение.** Вопросам происхождения жизни на Земле уделяется много внимания. Материальной основой жизни являются органические соединения. Поэтому одна из ключевых проблем ее возникновения сводится к возможности образования из простых неорганических соединений все более сложных органических вплоть до полимерных гигантских молекул. В настоящее время радиоспектроскопическими методами доказано наличие в космическом пространстве (в газопылевых облаках, кометах и метеоритах) достаточно сложных органических соединений, таких, как формальдегид, цианоацетилен, формамид. Поэтому можно считать, что уже в процессе формирования Земли она могла содержать в своем составе и органические соединения. Некоторые ученые отводят таким соединениям космического происхождения решающую роль в происхождении жизни. Однако большинство современных теорий включает в качестве необходимого первого этапа протекающие в атмосфере, гидросфере Земли или на ее поверхности процессы образования органических соединений из неорганических компонентов. Этот химический (абиогенный) этап возникновения сложных органических соединений предшествовал биологическому, начавшемуся после возникновения клеток.

Химический этап принято разделять на два. Сначала из компонентов первичной атмосферы в результате физико-химических процессов накапливались простые органические молекулы (формальдегид, форма-

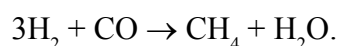
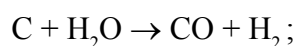
© В.В. ГОНЧАРУК, О.В. ЗУЙ, 2013

мид). Когда на Земле появилось достаточно большое количество таких молекул и образовались локальные области с их повышенной концентрацией (в водоемах, на поверхности твердых частиц, льда), возникли условия, в которых за счет химических реакций стало возможным образование более сложных химических структур, в том числе полимерных: полисахаридов, полипептидов, липидов, порфиринов [1].

Цель данной работы – анализ возможных физико-химических процессов, ответственных за возникновение и химическую эволюцию органических веществ на Земле, особенно в ее гидросфере.

Земля образовалась около 4,5 млрд. лет тому назад. Сформировавшаяся в результате газовой выделения из разогретых пород атмосфера получила название первичной. Большинство ученых считают, что она состояла из метана (CH<sub>4</sub>), аммиака (NH<sub>3</sub>) и паров воды. Существуют модели, допускающие присутствие H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S.

Образование метана описывается следующими реакциями [2]:

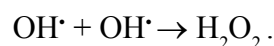
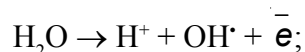


Преобразование стабильных в условиях молодой Земли неорганических молекул в органические требует энергии, источниками которой на стадии абиогенного синтеза могли служить: электромагнитное излучение Солнца; ионизирующее излучение космоса; радиоактивный распад нестабильных изотопов элементов, входящих в состав земной коры; электрические разряды (молнии); столкновения с метеоритами; вулканические процессы. Наиболее интенсивным источником энергии является Солнце, и считается, что именно фотохимические процессы в газовой фазе, растворах или гетерогенных системах, инициированные поглощением солнечного излучения, ответственны за абиогенное образование органических молекул.

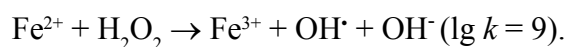
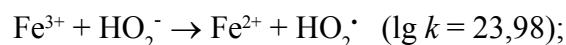
Остановимся на возможных путях образования муравьиной кислоты из неорганических компонентов в естественных условиях Земли. Этим вопросам до сих пор в научной литературе не уделялось достаточно внимания. Известно [3], что одним из механизмов самоочищения воды в открытых водоемах являются реакции окисления пероксидом водорода. Пероксид водорода образуется в открытых системах под действием различных природных процессов, например: при грозовых разрядах, под действием космического излучения, в различных химических реакциях. Установлено, что концентрация пероксида водорода в природных водах составляет  $10^{-6} - 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>. До 30 % пероксида водорода распадается с образованием радикалов. Концентрация радикалов OH• в природных водах нахо-

дится в диапазоне  $10^{-15} - 10^{-17}$  моль/дм<sup>3</sup>, концентрация пероксидных радикалов ROO<sup>•</sup> в морской воде  $-10^{-10} - 10^{-11}$  моль/дм<sup>3</sup> [4].

Пероксид водорода образуется также в ходе фотохимических реакций [5]:

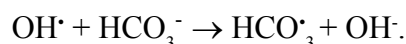


Известно, что переходные металлы (Co (II), Fe (II)) могут окисляться до трехвалентного состояния пероксидом водорода с образованием радикалов OH<sup>•</sup>, и эта реакция (реакция Фентона) термодинамически выгодна в слабощелочной и нейтральной средах [6]. Металлы переменной валентности, в том числе железо, выступают в качестве восстановителей и одновременно катализаторов процесса. Общая концентрация ионов железа в речной воде составляет 0,2 – 1,2 мг/дм<sup>3</sup>. Схему катализа ионами железа распада пероксида водорода можно представить в виде



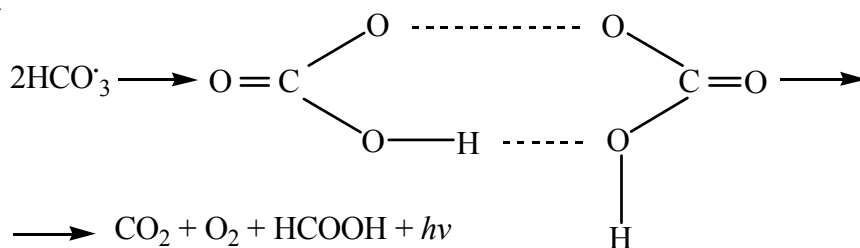
В восстановительных условиях ювенильной гидросферы имеет место лишь последняя реакция.

Поскольку в природных водах преобладают карбонаты и гидрокарбонаты, то восстановление гидроксильных радикалов наиболее вероятно по реакции



Под действием света происходит фотодиссоциация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, концентрация гидроксильных и гидропероксидных радикалов возрастает, что существенно ускоряет ход процесса.

Далее радикалы HCO<sub>3</sub><sup>•</sup> могут инициировать следующую последовательность реакций [7]:



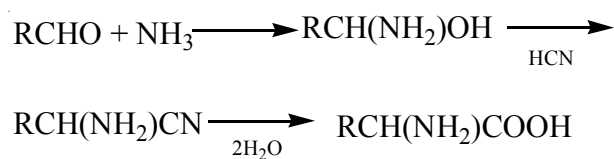
Эта последовательность реакций служит примером образования муравьиной кислоты из чисто неорганических компонентов. Такой процесс может происходить в водах в природных условиях. В незагрязненных речных и озерных водах муравьиная кислота обнаруживается в концентрациях до 830, в снеговых – до 78, в морских – до 680 мкг/дм<sup>3</sup>.

Возникновению живого вещества на Земле (и, как можно судить по аналогии, на других планетах) предшествовала довольно длительная и сложная эволюция химического состава атмосферы и гидросферы, в конечном итоге приведшая к образованию органических молекул. Эти молекулы впоследствии послужили как бы "кирпичами" для образования живого вещества.

Таким образом, химическая эволюция – это первый этап эволюции жизни, в ходе которого органические, предбиотические вещества возникли из неорганических молекул под влиянием внешних энергетических и селекционных факторов и в силу разворачивания процессов самоорганизации, свойственных всем относительно сложным системам, включая большие молекулы, содержащие углерод [8].

Лабораторные эксперименты доказали возможность синтеза органических соединений, в том числе аминокислот, из смесей простых неорганических соединений при воздействии любого из источников энергии (солнечное излучение, радиоактивный распад нестабильных изотопов элементов земной коры, электрические разряды – молнии, вулканические процессы). Так, американские биохимики С. Миллер и Г. Юри [9] подвергали действию электрических разрядов разного типа смесь  $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{NH}_3$ , циркулирующую над кипящей водой. Среди продуктов обнаружены мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , метилмочевина, большой набор органических кислот и шесть аминокислот. При замене  $\text{NH}_3$  на  $\text{N}_2$  качественный состав продуктов менялся слабо.

По крайней мере на определенных стадиях эволюции существовала возможность образования локальных областей с повышенной концентрацией простых органических соединений. Механизм синтеза более сложных органических молекул ни в первичной атмосфере, ни в описанных выше экспериментах окончательно не установлен. Возможно, синтез аминокислот происходит по известному механизму Штреккера [10] из альдегидов через образование  $\alpha$ -аминонитрилов:



Существование органических веществ является важным, но не достаточным условием возникновения жизни на Земле. Необходимо решить проблему точного воспроизведения белковых структур.

Доказано, что в результате применения ультрафиолетового облучения можно искусственно синтезировать не только аминокислоты, но и другие органические вещества [11]. Согласно теории академика А.И. Опарина [12] дальнейшим шагом на пути к возникновению белковых тел могло явиться образование коацерватных капель. При определенных условиях водная оболочка органических молекул приобретала четкие границы и отделяла молекулу от окружающего раствора. Молекулы, окруженные водной оболочкой, объединялись, образуя многомолекулярные комплексы – коацерваты.

Коацерватные капли также могли возникать при простом смешивании разнообразных полимеров. При этом происходила самосборка полимерных молекул в многомолекулярные образования – видимые под оптическим микроскопом капли, которые были способны поглощать извне вещества по типу открытых систем. При включении в коацерватные капли катализаторов (в том числе и ферментов) в них происходили различные реакции, в частности полимеризация поступающих из внешней среды мономеров. За счет этого капли могли увеличиваться в объеме и массе, а затем дробиться на дочерние образования. В результате коацерваты могли расти, размножаться, осуществлять обмен веществ. Далее коацерватные капли подвергались естественному отбору, что обеспечило их эволюцию. Однако такая система не может сама себя воспроизводить. Данная теория оказалась неспособной предложить решение проблемы точного воспроизведения – внутри коацервата и в поколениях – единичных, случайно появившихся эффективных белковых структур. Однако было показано, что первые коацерваты могли образоваться самопроизвольно из липидов, синтезированных абиогенным путем.

Важное значение в развитии теории происхождения жизни имеет открытие рибозимов – молекул РНК, обладающих ферментативной активностью и способных соединять в себе функции катализа биохимических реакций и хранения наследственной информации.

Липиды, синтезированные абиогенным путем, могли вступать в симбиоз с колониями самовоспроизводящихся молекул РНК [13], а такое сообщество уже можно назвать организмом.

Особую роль в самопроизвольном синтезе сложных органических молекул играет протекание реакций в гетерогенных условиях. В океане и других природных водах концентрация простейших органических молекул настолько ничтожна, что шансы встретиться и вступить в реакцию друг с другом у любых двух молекул чрезвычайно малы. По-види-

тому, указанные молекулы предварительно группировались на различных поверхностях, включая скальные породы и подобные им естественные "подложки". Это обеспечивало такие сочетания химических веществ, которые с максимальной вероятностью позволяли получить более сложные органические молекулы.

Имеются данные [14], свидетельствующие, что муравьиная кислота, а также, возможно, формальдегид и другие органические соединения могут образовываться в условиях, моделирующих условия Марса. Новейшими исследованиями NASA показано, что на Марсе действительно обнаружены муравьиная кислота и другие органические вещества [15]. Это дает возможность предполагать, что химический (абиогенный) путь возникновения органических веществ может быть реализован и на других планетах, обладающих сходными с Землей температурными и другими условиями.

**Выводы.** Таким образом, показано, что в результате физико-химических процессов, включающих фотолиз воды с образованием гидроксильных, а затем гидрокарбонатных радикалов, возможно образование муравьиной кислоты из чисто неорганических субстратов. Подобный механизм образования простых органических веществ может реализовываться и на других планетах, обладающих сходными с Землей условиями.

**Резюме.** Розглянуто можливі шляхи виникнення органічних речовин в природних умовах Землі. Особливу увагу приділено аналізу ряду фізико-хімічних процесів, що призводять до утворення формиатної кислоти у водному середовищі з неорганічних компонентів. Відзначено, що існування органічних сполук є необхідною, але не достатньою умовою виникнення життя на Землі.

*V.V. Goncharuk, O.V. Zuy*

## **ON THE ORIGINS OF ORGANIC SUBSTANCES IN THE EARTH'S HYDROSPHERE**

### **Summary**

Possible ways of origination of organic substances in the natural conditions of the Earth have been examined. Particular attention has been given to analysis of a number of physico-chemical processes associated with formation of formic acid from inorganic components in aqueous media. It has been pointed out

that existence of organic compounds is a necessary but not sufficient condition to the advent of life on the Earth.

#### Список использованной литературы

- [1] *Акопян М.Е.* // Соросовский образовательный журн. – 1999. – № 1. – С. 56 – 60.
- [2] *Химия окружающей среды* / Под ред. Дж.О.М. Бокриса – М.: Химия, 1982. – 672 с.
- [3] *Гончарук В.В.* Наука о воде. – К.: Наук. думка, 2010. – 512 с.
- [4] *Штамм Е.В., Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.И.* // Успехи химии. – 1991. – **60**, № 11. – С. 2373 – 2411.
- [5] *Goncharuk V.V., Bozhko I.V., Fal'kovskii N.I. et al.* // J. Water Chem. and Technol. – 2008. – **30**, N 5. – P. 261 – 268.
- [6] *Коттон Ф.А., Уилкинсон Г.* Современная неорганическая химия: Химия переходных элементов. – М.: Мир, 1969. – Ч. 3 – 592 с.
- [7] *Zhang S., Wu Y., Li H.* // Talanta. – 2000. – **53**. – P. 609 – 616.
- [8] *Шкловский И.С.* Вселенная, жизнь, разум. – [5-е изд., перераб. и доп.] – М.: Наука, 1980. – 352 с.
- [9] *Lurquin P.F.* // The Origins of Life and the Universe. – New York; Chichester; West Sussex: Columbia University Press, 2003. – P. 96 – 99.
- [10] *Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А.* Начала органической химии: В 2-х т. – М.: Химия, 1974. – Т.1 – С. 458.
- [11] *Rauchfuss H.* // Chemical evolution and the origin of life. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. – P. 85 – 110.
- [12] *Опарин А.И.* Материя – жизнь – интеллект. – М.: Наука, 1977. – 203 с.
- [13] *Марков А.В.* Рождение сложности. Эволюционная биология сегодня: неожиданные открытия и новые вопросы. – М.: Астрель, CORPUS, 2012. – 527 с.
- [14] *Tseng S.-S., Chang S.* // Origins of Life and Evolution of Biospheres. – 1975. – **6**, N 1/2. – P. 61 – 73.
- [15] *Foustoukos D.I., Stern J.C.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 2012. – **76**. – P. 14 – 28.

Поступила в редакцию 12.12.2012 г.