

BIOCHEMICAL PREDESTINATION

Dean H. Kenyon

partment of Cell and Molecular Biolog
San Francisco State College

Gary Steinman

Department of Biochemistry
Pennsylvania State University

McGRAW-HILL BOOK COMPANY

NEW YORK, LONDON
1969

Д. КЕНЬОН, Г. СТЕЙНМАН

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕДОПРЕДЕЛЕНИЕ

Перевод с английского А. Л. Бочарова

Под редакцией и с предисловием
акад. А. И. ОПАРИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1972

Популярный, но вместе с тем написанный на строго научном уровне очерк современного состояния проблемы происхождения жизни. Авторы книги — молодые ученые, биофизик и химик, — поставили себе цель не только всесторонне изложить главные экспериментальные подходы к исследованию происхождения жизни, но и дать критический анализ всех гипотез и допущений, на которых основаны эти подходы. В книге намечены также увлекательные перспективы дальнейших исследований в этой области.

Предназначена для студентов (биологов, геологов, геофизиков, палеонтологов, астрономов, философов и др.), а также для широкого круга читателей, не занимающихся непосредственно биологией, но интересующихся современными проблемами этой науки.

Редакция биологической литературы

Книга Д. Кеньона и Г. Стейнмана «Биохимическое предопределение», русский перевод которой мы предлагаем советскому читателю, целиком посвящена проблеме происхождения жизни.

В середине нашего века в отношении естествоиспытателей к этой проблеме произошел крутой перелом. Если прежде она считалась недостойной внимания серьезного исследователя, то сейчас ею занимаются многие выдающиеся ученые самых разных специальностей во многих странах мира. В настоящее время на тему о происхождении жизни имеется обширная литература — целый поток сообщений о разнообразных наблюдениях и опытах, воспроизводящих отдельные звенья в эволюционной цепи совершавшихся некогда событий. Наряду с этим появляются и многочисленные монографии, авторы которых стремятся объединить и осознать все быстрее множасьщийся фактический материал.

В этом потоке книга Кеньона и Стейнмана занимает особое, очень видное место как по свежести подхода, так и по обилию содержащегося в ней фактического материала и очень интересных оригинальных идей.

Это обусловлено тем, что ее авторы (еще сравнительно молодые ученые) являются энтузиастами проблемы происхождения жизни и сами очень много сделали в своих экспериментальных работах в этой области. Вот почему их книга — это не просто компиляция чужих работ; она содержит обобщение результатов собственных исследований авторов и перспективы тех творческих задач, которые они ставят перед собой.

В этом отношении особый интерес представляет гл. VII. Для изложения своих идей авторы избрали очень удачный прием — это дискуссия, которую они ведут между собой. Во всех предыдущих главах авторы стремятся к возможно более объективному изложению всего добытого к настоящему времени наукой фактического материала. Естественно, что это изложение особенно полно и интересно в тех частях общего фронта исследований проблемы, в которых сами авторы являются специалистами, т. е. в абиогенном синтезе мономеров и полимеров. Напротив, началу биологической эволюции (возникновению и развитию

метаболизма и биологической структуры) уделено в книге сравнительно небольшое место.

В гл. VII авторы как бы в ходе непринужденной беседы формулируют свою общетеоретическую точку зрения на существо проблемы происхождения жизни и на перспективы ее дальнейших исследований.

Они считают, что, хотя начальные стадии абиогенного синтеза могли протекать на земной поверхности в очень разных условиях и при участии различных источников энергии (ультрафиолетовый свет, электрические разряды, тепло и т. д.), все они в конечном итоге приводили к возникновению очень сходных между собой органических соединений, ибо в модельных экспериментах ход реакций скорее определяется природой самих реагирующих молекул, чем общими условиями окружающей среды.

Отсюда у авторов возникает идея, нашедшая свое отражение и в заглавии книги, идея «биохимического предопределения». Конечно, они в этом «предопределении» не видят ничего мистического, а считают, что как возникновение мономеров из примитивных газов, так и синтез полимеров из мономеров в первую очередь предопределяется свойствами, присущими самим реагирующим молекулам.

В частности, по их мнению, даже в условиях примитивной Земли первичное, абиогенное, связывание аминокислот в полипептидные цепи происходило не беспорядочно, но отражало некую тенденцию, определяющую, к примеру, то, что глицин соединяется с другой молекулой глицина гораздо быстрее, чем, скажем, с молекулой фенилаланина. При этом оказывается, что частота ближайших соседей, определенная для дипептидов, образующихся в модельных опытах, имеет большое сходство с частотой ближайших соседей в современных белках.

В связи с этим авторы даже высказывают предположение, согласно которому (в противоположность тому, что имеет место в современных клетках) первично возникшие упорядоченные полипептиды должны были действовать как матрицы, определявшие упорядоченную полимеризацию нуклеотидов, а не наоборот. Обратная последовательность событий возникла лишь на более позднем этапе эволюции. Однако, говоря о «биохимическом предопределении», авторы книги по существу распространяют это «предопределение» только на начальные химические стадии предбиогенеза — на синтез мономеров, полимеров и формирование из них многомолекулярных комплексов. При этом сами авторы подчеркивают, что чем дальше заходит эволюция по пути усложнения возникающих систем, тем большую роль играют внешние условия.

При том разнообразии условий, которые существовали на земной поверхности, могло возникать необозримое количест-

во глубоко отличных друг от друга предбиологических систем. И здесь, при переходе от химической к биологической стадии эволюции, на первый план выдвинулось уже не биохимическое предопределение, а новая биологическая закономерность — дарвиновский принцип естественного отбора наиболее приспособленных систем.

Только на этой основе могла возникать и все время возрастать та «целесообразность», та высокая приспособленность целостных систем к условиям их существования и то соответствие строения отдельных частей этих систем (молекул, органоидов, органов) выполняемым ими функциям, которые характеризуют весь живой мир сверху донизу.

«Биохимическое предопределение» устанавливает только тенденции, а не их фактическую реализацию в процессе эволюции. Так, например, в условиях земной поверхности вполне могли бы возникать и развиваться чисто белковые или протеиноидные живые системы. Но если даже это когда-то и имело место, в дальнейшем эти системы были уничтожены естественным отбором, сметены с лица Земли, не потому, что они не могли существовать в данных условиях, а в силу того, что они не выдержали конкуренции с возникшими рядом с ними белково-нуклеиновыми системами, обладающими более совершенным механизмом передачи наследственной информации.

Авторы книги высоко расценивают ту роль, которую играет изучение происхождения жизни для самого познания ее сущности. В заключение своей дискуссии они пишут по этому поводу: «Биохимики могут и впредь анализировать детали процессов, происходящих в клетках на молекулярном уровне, и в конце концов они, вероятно, смогут описать все химические реакции, протекающие в живой клетке. Но и тогда, когда эта работа будет сделана, мы все еще не в состоянии будем объяснить, почему существуют именно эти, вполне определенные последовательности реакций, а не другие. Для того, чтобы окончательно понять природу клеточных процессов, нам необходимо решить проблему в историческом, эволюционном плане».

Богатая фактическим материалом и оригинальными идеями книга Д. Кеньона и Г. Стейнмана «Биохимическое предопределение», несомненно, привлечет к себе внимание всех читателей, интересующихся общими проблемами естествознания.

А. Опарин

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Поиски ответа на вопрос о происхождении жизни на Земле в самых различных формах начались почти с тех пор, как человек стал человеком. Попытки получить ответ на этот вопрос на строго научном уровне стали предпринимать, конечно, позднее, однако тоже уже довольно давно — на протяжении нескольких поколений. Но лишь в последние четверть века стало возможно подойти к решению этой проблемы на химическом и молекулярном уровне.

За последнее десятилетие вышло в свет несколько книг, посвященных тому или иному аспекту проблемы возникновения жизни, однако это, как правило, либо труды симпозиумов, либо сравнительно узкие работы, в которых вопрос трактуется с точки зрения какой-то одной дисциплины. Предлагаемая вниманию читателя книга относится скорее к последнему типу книг, но она гораздо шире по своим задачам, нежели все остальные, и, кроме того, в ней важно то, что она написана с точки зрения ученых разных специальностей (химика-органика и биофизика) и притом молодых. Я специально подчеркиваю слово «молодых», ибо это и в самом деле немаловажное обстоятельство. Д. Кенъон и Г. Стейнман начали свою научную карьеру после изучения основных химических и биофизических дисциплин непосредственно с экспериментальных исследований, имевших своей целью выяснение некоторых специфических вопросов, возникающих при рассмотрении проблемы возникновения жизни в целом. Такой путь привел их к весьма интересным выводам и обусловил специфический характер данной книги. По существу, эта книга является первой попыткой всестороннего анализа проблемы происхождения жизни и может быть использована в качестве основы для ее систематического обсуждения в академических и научных кругах.

Я не сомневаюсь в том, что книга Кенъона и Стейнмана займет свое место на книжных полках химиков, биохимиков и биологов, а также исследователей, занимающихся проблемой происхождения жизни.

М. Кальвин,
директор лаборатории
химической биодинамики
Калифорнийского университета

В многочисленных научных учреждениях всего мира имеются сейчас исследовательские группы, занятые экспериментальными исследованиями в новой области, название которой формулируют по-разному: химическая эволюция, протобиохимия, первичный биогенез, абиогенная молекулярная эволюция, экспериментальная органическая космохимия или просто проблема происхождения жизни. Между тем еще 20 лет назад существовала всего одна лаборатория, в которой разрабатывалась эта проблема, а 80 лет назад к проблеме происхождения жизни вообще не существовало экспериментального подхода. В настоящее время сотни исследователей, занимающихся совсем другими проблемами, тем не менее часть своего времени посвящают изучению проблемы возникновения жизни. Эти ученые имеют весьма разнообразную квалификацию и их интересы простираются крайне широко — от астрофизики до зоологии. Такое богатство научных сил, привлекаемых этой областью исследований, свидетельствует о многоплановом характере проблемы происхождения жизни, которая и служит темой нашей книги.

ЗАДАЧИ

Цель нашей книги состоит в том, чтобы не только детально рассмотреть наиболее важные экспериментальные подходы к проблеме происхождения жизни (включая и наши собственные соображения), но и дать критическую оценку *допущений и предположений* (равно как и прочно устоявшихся гипотез), лежащих в основе современных исследований. Наше изложение носит скорее иллюстративный, пояснительный характер и не может считаться исчерпывающим, ибо, по нашему мнению, в этой области число работ, результаты которых представляют реальную ценность с точки зрения интересующей нас проблемы, на самом деле значительно меньше общего числа опубликованных работ (мы имеем в виду экспериментальное направление).

Мы попытались составить книгу таким образом, чтобы она оказалась полезной как для студентов, впервые сталкивающихся с проблемой происхождения жизни, так и для исследователей,

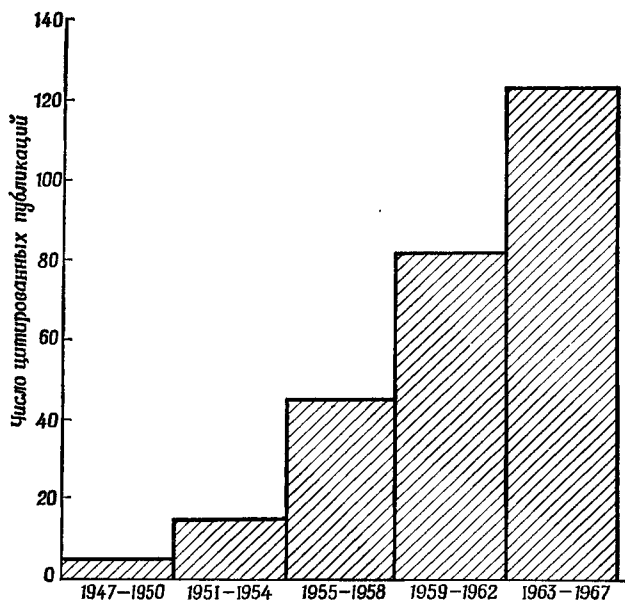
которые намерены идти в ногу с последними достижениями в этой области, независимо от того, представляет ли она для них основной научный интерес или лишь так или иначе связана с ним. Интерес к проблеме происхождения жизни носит всеобщий характер и разделяется как учеными и студентами, так и вообще всеми образованными людьми; мы в своем изложении старались избегать чрезмерного упрощения, столь характерного для большинства современных пособий в данной области, и в то же время пользоваться, как правило, лишь самыми необходимыми специальными терминами, давая всюду, где это необходимо, соответствующие разъяснения. Новичку в биохимии мы советуем обзавестись любым хорошим учебником, с тем чтобы он мог с его помощью разобраться в таких вопросах, как, скажем, строение аминокислот, поскольку такая подготовка полезна в данном случае (хотя и не абсолютно необходима для того, чтобы вполне хорошо вникнуть в проблему).

Мы надеемся, что нам удалось осветить наиболее общие выводы и представления, отражающие современное состояние исследуемой области; мы также рассчитываем на то, что эта книга послужит стимулом для появления новых гипотез и исследований в области первичного биогенеза.

ИНТЕРЕС К ПРОБЛЕМЕ

Еще несколько лет назад фактически ни в одном колледже или университете США нельзя было прослушать курс лекций на тему о происхождении жизни. Недавно в нескольких учебных заведениях, например в Пенсильванском университете и колледже в Сан-Франциско, начали проводиться семинары на эту тему, а один из таких семинаров — в Стенфордском университете — превратился в программный курс лекций. В настоящее время проблема происхождения жизни обычно весьма кратко рассматривается во вводных лекциях к курсам биологии, ботаники, зоологии и микробиологии, поскольку большинство учебников по этим дисциплинам содержат небольшие разделы, посвященные этой теме. Однако приводимые сведения в большинстве случаев очень отрывочны и как правило в значительной мере устарели. Эта проблема включена также в некоторые новые программы, введенные недавно в ряде учебных заведений. По-видимому, в ближайшие два десятилетия в большинстве американских колледжей и университетов будут введены регулярные курсы лекций на тему о происхождении жизни.

Между тем этой теме посвящено большое число магистерских и докторских диссертаций, и, вероятно, некоторые из авторов этих диссертаций и в дальнейшем посвятят хотя бы часть своего времени исследованиям в этой области.



Ф и г. 1. Число работ, цитируемых в гл. IV-VI данной книги, которые появились в печати за указанные периоды (последний столбец — число публикаций по август 1967 г. включительно).

Неуклонное увеличение числа этих работ свидетельствует о быстро возрастающем интересе к вопросу происхождения жизни и смежным с ним проблемам.

С начала 50-х годов число экспериментальных работ, посвященных исключительно проблеме происхождения жизни, постоянно растет и исчисляется в настоящее время сотнями (фиг. 1). Вот перечень основных журналов, в которых появляются статьи на эту тему: Science, Nature, Proceedings of the National Academy of Science of the United States, Biochimica Biophysica Acta и The Journal of the American Chemical Society; отдельные статьи можно найти и во многих других журналах.

С тех пор как Международный биохимический союз первый том работ своего симпозиума, проходившего в Москве в 1957 г., посвятил исключительно проблеме происхождения жизни на Земле, этот предмет послужил темой большого числа других национальных и международных встреч ученых. Кроме того, Биофизическое общество, Американская ассоциация содействия развитию науки, Американское химическое общество и Химический институт Канады недавно на своих ежегодных собраниях выделили специальные секции для обсуждения проблем химической эволюции и происхождения жизни.

Правительство США организует и финансирует большое число федеральных исследовательских программ, цель которых состоит в сборе любой информации, относящейся так или иначе к проблеме происхождения жизни на Земле; целью этих программ служит также постановка и интерпретация внеземных биологических экспериментов. Вероятно, самая известная из этих программ — это исследования по экзобиологии и химической эволюции, проводящиеся в лабораториях Управления по авиации и исследованию космического пространства. Федеральные дотации позволяют проводить также исследования по проблеме происхождения жизни в различных исследовательских институтах (деятельность одного из них всецело посвящена этой проблеме) и во многих университетах.

Таким образом, у нас есть все основания считать, что проблема первичного биогенеза в настоящее время вызывает большой интерес, растущий с каждым днем.

*Д. Кенyon
Г. Стейнман*

ГЛАВА I

ПРОБЛЕМА ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЖИЗНИ

1. ВВЕДЕНИЕ

Постановка проблемы

Вероятно, многие читатели (в особенности это относится к тем, кто сам участвует в исследованиях, связанных с проблемой происхождения жизни) имеют собственное представление о характере этой проблемы и о тех методах, посредством которых ее можно изучать. Однако если читатель — студент, впервые столкнувшийся с данным вопросом, то для критической оценки многих положений, которые встретятся при чтении книги, ему необходимо уяснить себе некоторые допущения и рассуждения, лежащие в основе современных формулировок проблемы. Мы попытаемся приблизиться к адекватной постановке проблемы интуитивным путем, т. е. задавая последовательно ряд вопросов о происхождении живого.

Каждому совершенно очевидно, что в мире помимо самого человека существуют самые разные живые организмы, и это не только неисчислимое множество видов или типов организмов, но и громадное число индивидуальных организмов каждого типа. Когда задумываешься о происхождении всего этого мира живых существ, сразу же возникает ряд вопросов. Первый из них состоит в следующем: как возник данный индивидуальный организм определенного вида (скажем, именно этот медведь коала или именно эта, а не другая сардина)? Возьмем в качестве примера человека — это нам ближе всего. Тут мы можем сказать, что человек, о котором идет речь, не всегда был таким, как теперь (это очевидно), и что было время, когда он, по-видимому, совсем не существовал. На языке современной биологии это звучит так: индивидуальный организм достигает определенного состояния за счет биологических процессов роста и развития из оплодотворенного яйца в матке материнского организма. Детали процесса, в результате которого зигота развивается в полностью сформированный организм, служат предметом эмбриологии и здесь не рассматриваются. Вопрос о происхождении существа любого другого вида, размножающегося половым путем, повлечет за собой такой же точно ответ, а именно: любая особь, независимо от вида, возникает посредством развития из оплодотворенного яйца. У видов с бесполом размножением новые организмы возникают за счет иных процессов, таких, как клеточное деление, почкование или просто рост и отделение от многоклеточного роди-

тельского организма. Так или иначе, индивидуальные организмы любого вида всегда возникают из других предсуществующих особей того же вида.

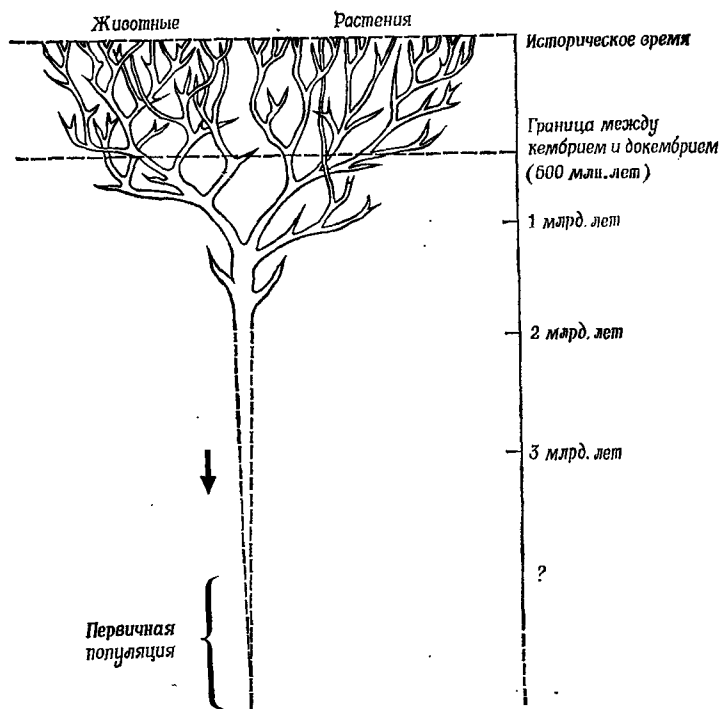
Покончив с вопросом о происхождении отдельного организма, мы можем далее задать вопрос о происхождении самих видов. (В этой связи интересно отметить, что обычно первый вопрос о биологическом происхождении, задаваемый детьми, звучит примерно так: «Откуда я взялся?». Вопрос этот, конечно, является глубоко личной версией поставленного выше вопроса. Обычно ребенок не получает научного ответа на этот свой вопрос, но через некоторое время он начинает узнавать некоторые биологические детали, связанные с размножением. И если он сохранил живую любознательность, то вполне вероятно, что, как только его интеллект разовьется, его начнет интересовать вопрос о происхождении человека.) Продолжая говорить о человеке как о наиболее близком нам объекте, можно перефразировать наш вопрос следующим образом. Остаются ли общие биологические характеристики человечества всегда, в бесчисленных поколениях постоянными вопреки смертности каждого отдельного человека? И было ли такое время в истории Земли, когда человечество вообще не существовало?

Этот фундаментальный вопрос возник уже очень давно, о чем свидетельствуют крайне детализированные мифы о сотворении мира, которые были созданы большинством крупных цивилизаций. Начиная от Платона и Аристотеля многие философы задавались этим вопросом. На протяжении древней и средневековой истории западной цивилизации общепринятым было представление, согласно которому полностью сформированные индивидуальные организмы — насекомые, рептилии и даже млекопитающие — возникают спонтанно из неживой материи [1]. Относительно происхождения человека в научных и интеллектуальных кругах и вообще в среде образованных людей в настоящее время господствуют взгляды, основанные на дарвиновской теории происхождения видов путем естественного отбора из более ранних сходных форм. Сформулированный выше вопрос можно поставить в отношении любого другого вида организмов, как ныне существующих, так и ископаемых. Оказывается, что и мифы о сотворении мира, и древний и средневековый фольклор, и теория эволюции Дарвина дают на этот вопрос один и тот же ответ: да, в истории Земли существовал такой период, когда любой данный вид организмов отсутствовал. Однако возникновение видов объясняется во всех этих случаях различными причинами. Но только в рамках дарвиновской теории эволюции естественным образом возникает третий вопрос, который непосредственно подводит нас к формулировке проблемы происхождения жизни.

Дарвиновская теория эволюции предлагает наиболее вероятное и практически неоспоримое объяснение того, как естественным путем могло возникнуть громадное разнообразие существующих в настоящее время видов. Одна из главных черт эволюции живой природы на Земле — постоянное возрастание числа типов и видов организмов на протяжении эволюции, о чем свидетельствуют палеонтологические находки. На протяжении эволюции возрастает филогенетическое разнообразие организмов. Предположим, что такое увеличение разнообразия имело место еще на очень ранних стадиях истории жизни, до возникновения видов, снабженных твердыми покровами, т. е. до той эпохи, которая соответствует границе между кембрием и докембрием (более 600 млн. лет назад).

Проводя экстраполяцию еще далее в глубь времен, мы в конце концов можем представить себе некоторый период, когда существовало лишь небольшое число видов относительно просто устроенных организмов. Дальнейшая экстраполяция во времени приведет нас, по-видимому, к такой стадии, на которой существовала всего одна или самое большее несколько первичных популяций, вероятно, сходных морфологически с простейшими представителями современных бактерий и сине-зеленых водорослей, из которых и возникли все остальные виды организмов (как растения, так и животные). Попытка такой экстраполяции во времени схематически представлена на фиг. 2.

Представление, согласно которому вся современная живая природа происходит от общей предковой популяции, находит весьма веское подтверждение в данных сравнительной биохимии [2]. Хотя разные типы организмов до некоторой степени различаются по своему биохимическому составу и метаболическим реакциям, между ними существует разительное сходство, а во многих случаях они попросту идентичны в том, что касается их биохимической организации, — и это справедливо для всего живого, исключая, быть может, лишь вирусные частицы. Эти последние не укладываются в общую систему, о которой идет речь, несмотря на то что им свойственны некоторые черты, характерные для биохимической организации всех живых форм земного происхождения; в частности, в них содержатся белки, а их генетическая информация заключена в молекулах нуклеиновых кислот (ДНК или РНК). Главная особенность вирусов, противопоставляющая их всем живым существам, состоит в том, что они не способны к воспроизведению вне сложной окружающей среды, каковой для них служит клетка-хозяин. Кроме того, при воспроизведении вирусной частицы в значительной степени используется метаболический механизм клетки хозяина, причем сама клетка при этом разрушается. Вот почему мы не считаем возможным относить вирусы к живым организмам, несмотря на



Ф и г. 2. Филогенетическое дерево, продолженное до гипотетической общей предковой популяции микроорганизмов (см. текст).

то что простота их структуры и могла бы послужить основанием для того, чтобы рассматривать их как примитивные, первичные формы жизни. Нам кажется наиболее вероятным, что вирусные частицы представляют собой дегенерировавшие формы, возникшие из участков генетического материала соответствующих организмов-хозяев или родственных им организмов (гл. VII).

Все биохимически охарактеризованные виды независимо от того места, которое они занимают на эволюционной лестнице, содержат следующие типы макромолекул [2]:

1) *нуклеиновые кислоты* — ДНК и РНК; ДНК содержит генетическую информацию, необходимую для воспроизведения потомства, а РНК участвует в переносе наследственной информации от генов к белоксинтезирующим системам живых клеток;

2) *белки*, которые в основном служат катализаторами протекающих в организмах химических реакций или структурными компонентами организмов;

3) *полисахариды и липиды*; и те и другие служат источниками энергии и структурными компонентами.

Кроме этих соединений, универсальное распространение имеют также многие низкомолекулярные соединения — α -аминокислоты, пурины, пиримидины и органические кофакторы. Еще важнее то, что почти у всех изученных форм земной жизни идентичны — вплоть до мельчайших деталей — многие *последовательности биохимических превращений и метаболические пути* (например, анаэробный гликолиз, цикл лимонной кислоты, репликация и транскрипция нуклеиновых кислот, биосинтез белка, биосинтез жирных кислот).

Нам могут возразить, что факт биохимической универсальности совместим с концепцией общей предковой популяции, но отнюдь не может служить ее доказательством, так как вполне вероятно, что вообще все живые организмы *нуждаются* в одних и тех же главных биохимических системах. Иными словами, данные сравнительной биохимии не противоречат и другой возможности, а именно тому, что в разное время и в разных местах на Земле возникали независимые первичные популяции с одинаковой в своей основе биохимической организацией и каждая из этих популяций дала впоследствии свое собственное филогенетическое древо [3].

Впрочем, для наших целей совершенно не важно, действительно ли живая природа развивалась монофилетически, т. е. из единственной предковой популяции, или же для нее характерен полифилетический путь развития (хотя наши исследования могут случайно пролить некоторый свет на эту проблему). В любом случае мы можем сформулировать третий вопрос, касающийся происхождения жизни: каким образом на Земле возникла та общая предковая популяция, которая дала начало филогенетическому древу? Учитывая полифилетическую гипотезу, вопрос можно поставить в более общем виде: каким образом возникла на Земле любая из нескольких возможных независимых первичных популяций? Даже если основу современной системы организмов составляют несколько первичных популяций, все они, вполне вероятно, имели в основном одинаковую биохимическую организацию; поэтому мы можем сформулировать свой вопрос еще и следующим образом: как возникла современная универсальная система биохимических процессов? Вопрос, заданный в такой форме, является логическим продолжением вопросов о происхождении индивидуальных организмов и происхождении видов. Это по преимуществу *историческая* формулировка проблемы происхождения жизни. Большинство экспериментальных работ, обсуждаемых в книге, исходит именно из такой постановки проблемы. В конце главы мы кратко рассмотрим также другие формулировки.

Заметим, что вышеприведенная формулировка проблемы происхождения жизни базируется на допущении, согласно которому в истории Земли был такой период, когда первичная предковая популяция не существовала; иначе говоря, мы полагаем, что история земной жизни *ограничена* во времени. Законность такого предположения опирается на факты, свидетельствующие о том, что сама Земля имеет конечный возраст.

Перечислим доказательства конечности возраста Земли. Они кратко сводятся к следующему:

1) в земной коре существуют радиоактивные элементы, количество которых уменьшалось за счет радиоактивного распада; бесконечность возраста Земли предполагала бы бесконечно большую массу этих элементов, что невозможно.

2) вращающееся тело рассеивает свою энергию путем трения, что должно приводить к уменьшению его углового момента; на протяжении геологического времени угловой момент Земли и в самом деле медленно уменьшался из-за процессов трения, связанных с приливами и отливами [4], но в бесконечно отдаленное время Земля должна была бы иметь бесконечно большой угловой момент;

3) если принять, что Солнце и Земля имеют одинаковый возраст, то, учитывая тот факт, что Солнце непрерывно излучает энергию, мы должны прийти к выводу, что этот возраст ограничен — иначе пришлось бы допустить бесконечность солнечной массы.

Нам могут, конечно, возразить, что жизнь могла возникнуть где-то в космосе еще до образования солнечной системы, а позже была занесена, вероятно в форме устойчивых к высокой температуре и радиоактивному излучению спор, на Землю, где споры размножились и претерпели бурное развитие [5]. Однако эта гипотеза, известная под названием *гипотезы панспермии*, считается в высшей степени маловероятной [6]. Мы будем исходить из предположения, что жизнь возникла на Земле естественным путем из неживой материи.

Решение проблемы происхождения жизни в том виде, в каком она была сформулирована выше, предполагает детальное знание химических и физических процессов, происходивших на поверхности первобытной Земли и непосредственно вовлекавшихся в превращение неживой материи в живую.

Возможные подходы к решению проблемы

Какие же здесь возможны экспериментальные подходы? Для того чтобы составить представление о стратегии и возможных методах экспериментального исследования проблемы происхождения жизни, можно попытаться выяснить, какие методоло-

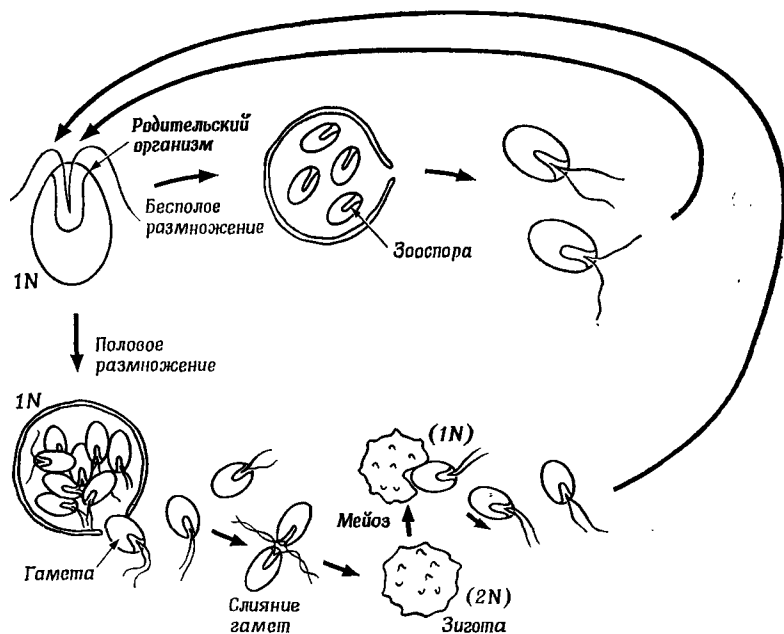
гические подходы используются применительно к проблемам, связанным с происхождением, в некоторых классических дисциплинах. Попробуем опять-таки приблизиться к решению вопроса интуитивным путем, на основе некоторых общих представлений и фактов из области элементарной биологии.

Начнем с первого вопроса из числа тех, что были сформулированы вначале. Для того чтобы понять, каким образом возникает индивидуальная особь данного вида, необходимо знать все детали *жизненного цикла* этого вида. На некоторой стадии жизненного цикла возникают новые индивидуальные организмы. Посредством повторных наблюдений репродуктивной фазы цикла мы все больше узнаем о процессе появления новых особей. Рассмотрим в качестве примера весьма простой жизненный цикл одноклеточной зеленой водоросли *Chlamydomonas* (фиг. 3). Новые особи этого организма образуются или бесполом путем, посредством образования зооспор, или половым путем, посредством образования и последующего попарного слияния гамет. Полный жизненный цикл организма занимает менее 1 ч независимо от того, идет размножение половым или неполовым путем [7].

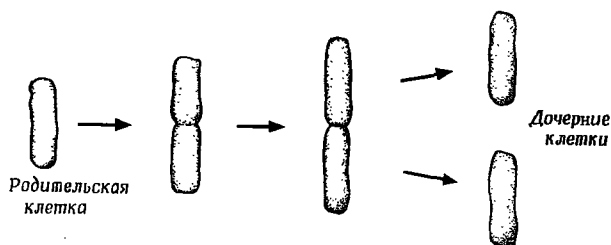
Из всех современных организмов самый простой жизненный цикл имеет палочковидная бактерия *Escherichia coli*; клетка *E. coli* просто удлинится и делится пополам путем образования поперечной перегородки, так что возникают две новые клетки (фиг. 4). В оптимальных условиях время генерации *E. coli* составляет менее 30 мин [8].

Возможность изучения микроскопических, а в конечном счете и молекулярных деталей происхождения отдельных особей как в этих простых случаях, так и для любого другого современного организма зависит от продолжительности жизненного цикла; он должен быть достаточно коротким, так чтобы его удобно было наблюдать в природе и в лаборатории. Решая такого рода проблемы, всегда удастся (пусть часто не без труда) наблюдать непосредственно само интересующее нас явление и изучать его при различных условиях температуры, концентрации питательных веществ и т. д. Это справедливо также для тех случаев, когда решается вопрос о возникновении клеточных органелл, например центриолей. Все, что здесь требуется, — это систематическое наблюдение в лабораторных условиях ряда стадий в развитии тех или иных клеток, в ходе которого происходит возникновение дочерних центриолей из «небытия». При изучении биологии клеточного развития подобного рода прием, т. е. многократное наблюдение изучаемого явления, в принципе возможен всегда.

Однако при решении проблемы происхождения жизни такой подход оказывается невозможным, поскольку, по-видимому,



Ф и г. 3. Жизненный цикл одноклеточной водоросли *Chlamydomonas* [7].



Ф и г. 4. Жизненный цикл палочковидной бактерии *Escherichia coli*.

само это явление в настоящее время в принципе нельзя наблюдать в естественных условиях. Почему это так, станет ясно из последующих глав. Здесь достаточно сказать, что любое скопление органических молекул, подвергаются ли они какого-либо рода химической эволюции из неживого в живое или нет, почти наверняка будет уничтожено вездесущими микроорганизмами и в конце концов превратится в CO_2 в результате окисления молекулярным кислородом, в изобилии содержащимся в современной атмосфере. Весьма вероятно, что химическая

эволюция, приводящая к образованию живых организмов, в действительности протекала отнюдь не на протяжении всей истории Земли. Скорее всего этот процесс охватывал какую-то одну эпоху (или самое большее несколько эпох — разных в различных областях первобытной Земли) в отдаленный период истории Земли, до начала дарвиновской эволюции.

Если методы, используемые в биологии современных организмов для решения вопросов, связанных с происхождением, по вполне очевидным причинам неприемлемы для решения проблемы происхождения жизни, то можно предположить, что стратегия исследований в этой области будет определяться методами, используемыми *эволюционной биологией* и *палеонтологией* для выяснения филогенетических взаимоотношений ископаемых организмов. Здесь главная трудность состоит в том, что сведения о филогении древних организмов добываются исключительно путем морфологического исследования сохранившихся ископаемых остатков. Как мы уже отмечали, на границе между докембрием и кембрием, что приблизительно соответствует тому переходному периоду в истории жизни, на протяжении которого возникли многие типы организмов с хорошо сохраняющимися твердыми покровами, происходит резкое уменьшение числа ископаемых остатков [9]. Было обнаружено несколько обширных групп ископаемых организмов с твердыми покровами, относящихся к докембрию [10], но все это формы, стоящие на гораздо более высокой ступени развития, чем та зачаточная протобактериальная популяция, которая, как мы представляем себе, дала начало филогенетическому дереву.

По-видимому, гораздо большее отношение к проблеме происхождения жизни имеют обнаруженные недавно в докембрийских отложениях (возраст которых достигает 3,2 млрд. лет) интактные органические остатки нескольких видов примитивных водорослей и бактерий. К настоящему времени обнаружено весьма небольшое число таких микроскопических ископаемых (гл. II), но даже эти находки свидетельствуют о том, что следы общей предковой популяции микроорганизмов могли сохраниться вплоть до наших дней. Эти открытия послужили прямым доказательством того, что жизнь на Земле возникла в очень отдаленные времена; вот почему они вызвали большой интерес среди ученых, занимающихся проблемой происхождения жизни, послужив стимулом для многочисленных дискуссий. Однако, если не считать информации, позволяющей судить о минимальном возрасте живого на Земле, эти находки не приблизили нас к разгадке *происхождения жизни*, так как даже простейшие ископаемые микроскопические структуры представляют собой, по-видимому, уже полностью сформированные организмы, способные к самовоспроизведению. Хотя детальные исследования

химического состава этих микроскопических ископаемых еще не проводились, можно предполагать, что соответствующие организмы содержали соединения тех же типов, что и современные организмы, а их биохимическая организация не отличалась от универсальной организации, присущей современным формам живого.

Прямыми микропалеонтологическими данными, имеющими отношение к проблеме происхождения жизни, можно было бы считать сохранившиеся агрегаты органических соединений, обладающие биохимической организацией, значительно менее сложной, нежели у известных нам микроскопических ископаемых, относящихся к докембрийскому периоду. Однако для того, чтобы такое скопление ископаемого органического вещества можно было идентифицировать как морфологический предшественник общей предковой популяции, оно должно быть достаточно большим, так чтобы его можно было наблюдать при помощи микроскопа (светового или электронного). Это скопление вещества должно также обладать некоторыми характерными морфологическими чертами (быть, к примеру, сходным с современными палочковидными бактериями или кокками) — чертами, которые позволяли бы отличать его от окружающего неорганического осадочного материала. Между тем крайне маловероятно, чтобы простейшие предбиологические системы могли удовлетворять этим двум требованиям одновременно.

Быть может, прямые данные о состоянии организации предбиологического органического вещества можно получить, коль скоро удастся обнаружить определенные виды органических соединений, сохранившихся в древних отложениях, относящихся к докембрийскому периоду? Недавно появились весьма многочисленные сообщения, в которых описывается выделение и очистка нескольких классов сложных органических молекул из очень древних осадков [11]. Высокая степень упорядоченности обнаруженных структур наводит на мысль об их биологическом происхождении. Возможное значение этих захватывающих результатов будет обсуждаться в следующей главе. Такого рода открытия оставляют нам единственную надежду на то, что мы сможем получить *прямые* данные о характере *предбиологических* агрегатов органического вещества. В этом случае главная трудность состоит в том, что мы должны иметь некий критерий, позволяющий отнести данный вид «молекулярных ископаемых» именно к *предбиологическим* (т. е. непосредственно вовлеченным когда-то в процессы, приведшие к возникновению жизни), а не к *биологическим* (т. е. произошедшим из каких-то предсуществовавших, полностью сформированных организмов в результате последовательных стадий их геохимической деградации) системам.

Хотя утверждать что-либо определенное, по-видимому, еще рано, следует отметить, что установление такого критерия представляется задачей чрезвычайной трудности — в первую очередь в связи с тем, что различные виды молекул, прежде чем их идентифицировать, необходимо отделить друг от друга, а при этом исчезают малейшие следы (буде они сохранились) их первоначальной организации. Далее, единственным доступным нам критерием, позволяющим отнести данный тип органических молекул к категории молекулярных ископаемых, служит их структурное сходство с теми или иными современными биологическими молекулами. Условием применимости того же самого критерия к возможным предбиологическим молекулярным ископаемым служит знание структуры тех молекул, которые характерны исключительно для предбиологических систем.

Такие же сложности будут возникать и в связи с будущими (вполне возможными) находками биохимических или предбиохимических соединений на других планетах (при помощи таких автоматических лабораторий, какие разрабатываются в настоящее время для мягкой посадки на Марс [12]). Обнаружение биологических соединений на другой планете стало бы, несомненно, одним из самых сенсационных открытий века и в значительной степени укрепило бы нашу уверенность в том, что в соответствующих условиях жизнь возникает естественным путем. Однако маловероятно, чтобы подобные открытия хоть чем-то помогли нам в выяснении самих *процессов* перехода некоего скопления органических молекул из неживого состояния в живое, если только не окажется, что в настоящее время где-либо существует какая-то четко распознаваемая промежуточная стадия, характеризующаяся избытком функционирующих *предбиологических* систем.

Если методы, используемые в биологии и палеонтологии для решения некоторых вопросов, связанных с происхождением, непригодны для решения проблемы происхождения жизни, то, быть может, здесь могут оказаться полезными методы, аналогичные тем, которые используются в исследованиях истории человечества? Так, вопрос о том, каким образом какой-либо современный обычай, установление, закон, — словом, какой-нибудь общественный институт, — возник в далеком прошлом той или иной цивилизации, по-видимому, в известной степени сходен с проблемой возникновения жизни. Вполне возможно, что условия, которые привели к возникновению того или иного общественного института, существовали только однажды и отсутствуют в настоящее время.

В своем современном виде данный институт может характеризоваться чрезвычайной сложностью и не иметь почти ника-

кого сходства с той формой, в какой он существовал в своем первоначальном виде. Проще всего эта историческая проблема формулируется следующим образом: как появился данный общественный институт? Историк немедленно отметит, что такая постановка вопроса страдает несколькими очевидными дефектами, один из которых, весьма существенный, проистекает из того факта, что любое общественное установление уходит корнями в далекое прошлое, быть может за пределы истории современного человека, так что невозможно говорить о его происхождении вне связи с происхождением самого человека. Мы можем, однако, рассмотреть более простую ситуацию, например вопрос о происхождении физических объектов, в частности таких сооружений, как афинский акрополь или египетские пирамиды.

Один из вопросов, касающихся происхождения такого рода объектов, может относиться к механическим или иным деталям строительных работ—в тех случаях, когда речь идет о том, как был построен данный объект. Необходимая информация может быть получена путем исследования уцелевших остатков этих сооружений, имеющих надписи и содержащих даты и указания на их целевое назначение. Сохранившиеся документы, составленные в период создания этих сооружений, также могут содержать сведения об их происхождении. Применим ли такого рода подход к проблеме происхождения жизни?

Информацию, имеющую отношение к природе предковой популяции, мы получаем из данных сравнительной биохимии. Данные эти получены при помощи методов, которые в общих чертах аналогичны вышеупомянутому историографическому методу, поскольку речь идет об изучении различных современных (сохранившихся до сего времени) форм жизни. Однако каких-либо осязаемых следов перехода неживого в живое обнаружить пока не удалось, так что методы исследования, в строгом смысле слова аналогичные историографическим (таким, например, как исследование недостроенных пирамид, сохранившихся документов и т. д.), к проблеме возникновения жизни неприменимы.

Поскольку в исторической геологии мы часто сталкиваемся с проблемами происхождения, причем рассматриваемые при этом промежутки времени часто очень велики, возможно, что некоторые соображения, относящиеся к этой науке, будут полезны и при решении проблемы биогенеза. Допустим, что речь идет о возникновении какой-либо долины или каньона. Хотя возникли эти формы рельефа в далеком прошлом, соответствующие геологические процессы (эрозионная работа рек, горообразование и т. д.) протекают также в настоящее время (пусть и очень медленно) и, следовательно, доступны прямому наблюдению. Конечно, локализация этих процессов в настоящее время иная и встречаются они в иных сочетаниях, нежели процессы, определившие

конкретные особенности какого-либо геологического объекта, но суть дела в том, что, изучая геологические процессы, происходящие в настоящее время, мы можем представить себе весьма вероятную картину того, каким образом в далеком прошлом происходило формирование данной формы рельефа.

Однако образование некоторых типов геологических формаций, таких, как залежи железной руды в Финляндии, относящиеся к докембрийскому периоду, происходило, по-видимому, в таких условиях, которые не существуют в настоящее время на Земле; это, в частности, восстановительная атмосфера или по крайней мере атмосфера с дефицитом кислорода (в отличие от современной богатой кислородом атмосферы). Что касается возникновения жизни, то здесь более чем вероятно, что многие необходимые условия (например, атмосфера, содержащая лишь следы O_2) и процессы не наблюдаются на современной Земле в сколько-нибудь значительных масштабах. Лишь немногие процессы из числа тех, которые, вероятно, имеют отношение к происхождению жизни, продолжают протекать и в настоящее время: это вулканическая деятельность и каталитические процессы, протекающие на поверхностях минералов. -

Теперь для нас очевидно, что стратегия исследований, которой руководствуются при решении вопросов, связанных с происхождением, в других науках, и применяемые в этих случаях методы неприемлемы для непосредственного использования при изучении проблемы происхождения жизни. Самый характер этой проблемы коренным образом отличает ее от типичных проблем, изучаемых классическими дисциплинами, а почему это так, ясно из того, что мы говорили выше. Может даже создаться впечатление, что в данной области вообще невозможен экспериментальный подход. Обычно задачи, стоящие перед физиками и химиками, связаны с явлениями, которые можно многократно наблюдать в лаборатории. Как правило, главное при этом — детальное исследование процессов, лежащих в основе непосредственно наблюдаемого явления. Иначе обстоит дело с проблемой происхождения жизни. Здесь не может быть и речи о систематическом наблюдении, ибо мы даже не знаем, в чем состояло интересующее нас явление, имевшее к тому же место в крайне отдаленный период истории Земли и, по-видимому, вообще не протекающее в природе в настоящее время.

И все же, несмотря на все вышеупомянутые ограничения и трудности, проблеме происхождения жизни посвящены многочисленные экспериментальные исследования и работа в этом направлении интенсивно развивается. Для того чтобы понять причину этого, необходимо вначале хотя бы кратко рассмотреть, с помощью каких подходов эту проблему пыталась разрешить наука прошлого.

2. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

С древнейших времен и до конца XIX в. общепринятой была точка зрения, согласно которой все организмы, помимо того, что они происходят от родительских организмов, часто могут совершенно «неожиданно», и притом в полностью сформированном виде, возникать из неживого вещества. Известно много забавных примеров, когда описываются мнимые случаи самопроизвольного зарождения самых разных организмов — от крохотных, едва различимых невооруженным глазом насекомых до лягушек, мышей и даже крокодилов. (Детальное обсуждение описаний и теорий спонтанного возникновения живых организмов читатель найдет в превосходной монографии Опарина [1].) Чаше всего, согласно таким описаниям, живые организмы возникают из разлагающегося органического материала, например из гниющего мяса, гниющего растительного материала, испражнений, слизи различного происхождения, а в некоторых случаях просто из грязи и ила, причем большое значение придавалось наличию влаги, тепла и солнечного света. Так, в древнем Египте люди верили, что амфибии, рептилии и даже млекопитающие зарождаются в илистых отложениях половодий Нила под влиянием солнечного света. Следующие строчки из «Антония и Клеопатры» Шекспира показывают нам, что точно такое же представление господствовало в Англии времен Елизаветы:

Здесьние земноводные¹ рождаются из ила благодаря действию Солнца, как, например, крокодилы.

Лепид, Акт II, Сцена 7²

В сохранившихся работах Аристотеля приводятся многочисленные «достоверные» примеры самопроизвольного зарождения различных организмов — растений, насекомых, червей, лягушек, саламандр и мышей, а также многих морских животных, таких, как лангусты и угри. И снова в качестве обязательного условия самозарождения этих организмов провозглашалось наличие разлагающегося органического вещества, навоза, испорченного мяса, различных отходов, влажного песка, грязи и в некоторых случаях пота [14]. Вера в спонтанное зарождение живых организмов была распространена также в древних цивилизациях Востока. В Древнем Китае считали, например, что тля внезапно возникает на молодых побегах бамбука при наличии тепла и влаги [1].

¹ В оригинале употреблено слово *serpent*, которое, согласно словарю Вебстера [13], определяется как «любое зловредное существо, которое ползает, шипит и жалит».

² Шекспир, Антоний и Клеопатра, перевод Н. Минского и О. Чюминой. — *Прим. перев.*

Множество описаний спонтанного возникновения живых организмов мы находим у авторов времен позднего Рима, а также в работах, относящихся к средневековью, в творениях выдающихся богословов и философов, в частности Василия Великого и Альберта Великого. В своем «Шестоднев» Василий Великий утверждает, что насекомые, лягушки, угри и мыши возникают самопроизвольно, прямо из Земли, в жаркую влажную погоду [15].

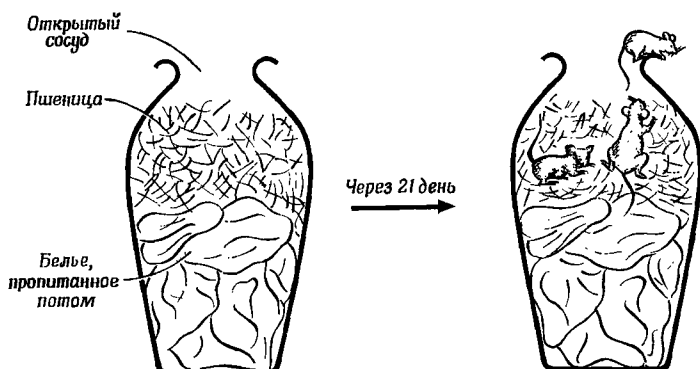
В большинстве описаний спонтанного зарождения речь идет о животных, но Альберт Великий описывает также самопроизвольное зарождение различных грибов, кустарников и даже деревьев; условия возникновения живых организмов по Альберту Великому не отличаются от обычных прописей — это разлагающееся органическое вещество и влага, но у него появляется и кое-что новое, а именно звездный свет.

Вдобавок к огромному изобилию описаний всевозможных примеров и наблюдений спонтанного зарождения на сей предмет существует большое число философских и теологических дискуссий. Точки зрения о спонтанном зарождении организмов придерживались такие выдающиеся мыслители, как Фалес, Платон, Эпикур, Демокрит, Цицерон, Плутарх, Святой Августин, Фома Аквинский, Александр Некхем, кардинал Дамиан, Парацельс, Гёте, Коперник, Галилей, Гарвей, Фрэнсис Бэкон, Декарт, Гегель и Шеллинг. Различной была только теоретическая трактовка самого феномена зарождения [1].

Детальное обсуждение воззрений различных философских школ на этот счет не входит в нашу задачу. Достаточно сказать, что вплоть до XIX в. не существовало *проблемы* возникновения жизни как таковой. Непосредственный житейский опыт, казалось бы, неопровержимо убеждал людей в том, что живые организмы либо рождаются от родительских особей, либо возникают прямо из неодушевленной Земли, хотя последнее и происходит, по всеобщему убеждению, в весьма неаппетитных условиях.

В XVI и XVII вв. в изучении природы произошел резкий перелом. — от философских рассуждений и непосредственного наблюдения к обдуманым систематическим исследованиям в *лаборатории*. Такое развитие экспериментального подхода на первых порах ничуть не поколебало представлений о спонтанном зарождении живого. Более того, помимо сообщений о случаях спонтанного зарождения, наблюдавшихся в природе, научная и философская литература «обогатилась» прописями, иногда весьма детальными, искусственного получения различного рода живых организмов.

Вероятно, самый удивительный из таких рецептов — способ получения мышей из пшеницы, описанный Ван-Гельмонтом (фиг. 5). Ван-Гельмонт известен в истории науки как крупный



Ф и г. 5. Так Ван-Гельмонт [17] предлагал получать мышей из пшеницы и потного белья.

ученый благодаря своим изящным количественным исследованиям питания растений. Следующие строчки из его «*Ortus Medicinas*» [17] свидетельствуют, однако, о том, что этот выдающийся врач не во всех исследованиях был одинаково точен [18]:

«...Такие живые существа, как платяная вошь, клопы, блохи и глисты, — наши нежеланные сожители и соседи, но рождаются они в наших внутренностях и экскрементах. Ибо если вы набьете открытый кувшин нижним бельем, загрязненным потом, добавив туда некоторое количество пшеницы, то приблизительно через двадцать один день вы почувствуете изменение запаха, поскольку закваска, находившаяся в белье, проникает сквозь пшеничную шелуху и превращает пшеницу в мышь. Но что замечательно, так это то, что возникают [из пшеницы] мыши обоих полов, и эти мыши с успехом спариваются с мышами, которые произошли естественным путем, от родителей... Но еще более замечательно, что мыши, возникающие из пшеницы и нижнего белья, являются не детенышами и даже не миниатюрными или недоразвитыми копиями нормальных мышей, а уже сразу взрослыми особями!»

Если экспериментальные методы Ван-Гельмонта, как об этом свидетельствует цитата, оставляли иногда желать лучшего (по стандартам XX в.), то об опытах, проведенных великим врачом XVI в. Ф. Реди, этого никоим образом сказать нельзя. В своих тщательно проведенных (и для своего времени блестяще продуманных) экспериментах Реди подверг проверке представление о спонтанном возникновении червей в разлагающемся

мясе. Результаты этих экспериментов впервые серьезно поколебали концепцию самопроизвольного зарождения.

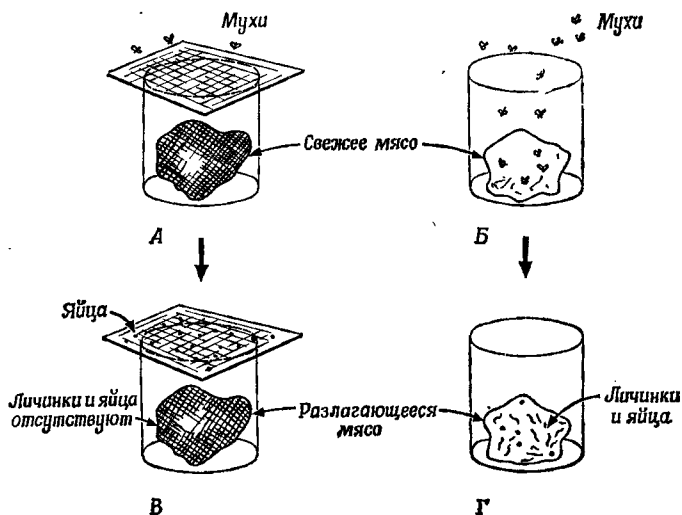
В самом первом эксперименте, в котором просто воспроизводился неоднократно описанный пример самопроизвольного зарождения, Реди поместил мясо убитой змеи в открытый сосуд. Через несколько дней он в соответствии со всеми каноническими прописями увидел маленьких червячков, которыми так и кишела поверхность разлагающегося мяса. Однако вместо того чтобы потерять интерес к дальнейшим наблюдениям, как это было, вероятно, с его многочисленными предшественниками, Реди продолжил свой эксперимент [19]:

«... Когда все мясо было съедено, черви начали энергично искать выхода, но я закрыл все отверстия. На девятнадцатый день того же месяца некоторые червячки совсем перестали двигаться, как если бы они уснули, начали сморщиваться и постепенно принимать форму, напоминающую яйцо... Я отложил эти шары отдельно в стеклянные сосуды, тщательно прикрыл их бумагой, и к концу восьмого дня из каждого шара вышла муха...»

Итак, черви, которые, как столетиями считали, спонтанно возникают в гниющем мясе, в действительности были личинками насекомых.

Реди, быть может, не исследовал бы далее это явление, если бы не высказанная У. Гарвеем мысль, что каждое живое существо (в том числе мухи) возникает в конечном счете из яйца [1], хотя сам Гарвей и не утверждал, что это исключает возможность самопроизвольного зарождения ([1], стр. 16). Реди понял, что для его экспериментов с гниющим мясом возможны два объяснения. Одно из них, общепринятое, состояло в том, что личинки мух в разлагающемся мясе возникают спонтанно. Согласно же другому, личинки каким-то образом появляются из яиц. Пытаясь разрешить этот вопрос, Реди провел опыт, который и по сей день остается эталоном изобретательного и чистого эксперимента. Он просто взял два кусочка свежего мяса, завернул один из них в муслин и поместил его в большой сосуд, который дополнительно был накрыт муслином, натянутым на деревянную рамку, а другой кусочек мяса, незавернутый, оставил в открытом сосуде. Фиг. 6 иллюстрирует результаты этого эксперимента. Совершенно очевидно, что черви (личинки) не возникают самопроизвольно из мяса, как думали прежде, а появляются из яиц, отложенных на мясе мухами.

Реди многократно повторил свой эксперимент со многими сортами мяса [19] и всякий раз убеждался, что личинки появляются только в том случае, если были отложены яйца. Таким



Ф и г. 6. Схема эксперимента, посредством которого Реди опровергал представление о самопроизвольном зарождении «червей» в разлагающемся мясе.

А — свежее мясо, завернутое в муслин и хранящееся в сосуде, закрытом муслиновым экраном; Б — свежее мясо, хранящееся незавернутым в открытом сосуде; В — завернутое мясо через несколько дней (яйца видны на муслиновом экране, но в разлагающемся мясе нет ни личинок, ни яиц); Г — незавернутое мясо через несколько дней (разлагающееся мясо покрыто массой личинок и немногочисленными яйцами) [19].

образом была доказана правильность высказанного Гарвеем положения, согласно которому все живые организмы возникают из яиц, и тем самым доктрине самопроизвольного зарождения был нанесен серьезный удар.

После того как результаты экспериментов Реди получили широкую известность, вера в самопроизвольное зарождение *любых* макроскопических организмов постепенно стала сходить на нет, и к середине XIX в. последним оплотом этой доктрины оставались микроорганизмы [20]. С тех пор как в конце XVII в. Левенгук обнаружил под микроскопом целый мир микробов, было зарегистрировано большое число «совершенно несомненных» случаев спонтанного возникновения бактерий и других микроорганизмов. Так же как и в случае макроскопических организмов, главным условием оставалось наличие разлагающегося органического вещества. Если бы Реди догадался рассмотреть кусочки гниющего мяса (фиг. 6, В или Г) в микроскоп, то он увидел бы, что они буквально кишат микроорганизмами. (Теперь мы знаем, конечно, что само гниение является результатом деятельности микроорганизмов). Микроорганизмы были обнаружены фактически в любых бродящих или разлагающихся водных экстрактах животного или растительного материала, таких,

как сенной настой, дрожжевая вода¹ с сахаром, прокисший бараний бульон, кислое молоко, свекольный и виноградный сок и уксус, если их оставляли стоять на открытом воздухе, не подвергая никакой специальной обработке [1, 20].

Однако благодаря неоспоримой ясности экспериментов Реди, который показал, что личинки насекомых в разлагающемся мясе возникают не самопроизвольно, а из предварительно отложенных яиц, мнения ученых о спонтанном возникновении микроорганизмов разошлись. Несколько в высшей степени одаренных воображением микроскопистов утверждали, что половое размножение является обычным для инфузорий, и в те настои, в которых наблюдается рост микроорганизмов, должны были попасть «яйца» микробов. Другие ученые, не наблюдавшие никаких признаков полового размножения у микроорганизмов, утверждали, что они возникают спонтанно [20].

В середине XVIII в. Дж. Нидхем опубликовал данные, казалось бы, явно подтверждавшие гипотезу самопроизвольного зарождения микроорганизмов [1]. Нидхем, этот весьма искусный натуралист и католический священник, предпринял серию экспериментов, которые сводились к следующему: он готовил в стеклянных колбах различные настои, кипятил их в течение нескольких минут, а затем закрывал (иногда герметически) обычными пробками. Через несколько дней он наблюдал появление во всех колбах бесчисленных крошечных «зверьков» («animalcules»), как тогда называли микроорганизмы. Нидхем заявил, что «не пренебрег никакими мерами предосторожности», для того чтобы убить любые зародыши микроорганизмов, первоначально присутствовавшие в настое или на стенках колб, и не дать им проникнуть в колбы извне. Нидхем пишет [1]: «... поскольку сосуд нагревался в горячей золе очень сильно, то даже если что-нибудь и существовало в той небольшой части воздуха, которая наполняет горлышко сосуда, оно разрушилось и потеряло свою продуктивную способность». Нидхем утверждал, что его результаты однозначно свидетельствуют о спонтанном зарождении микроорганизмов из неживого органического вещества.

Однако выводы Нидхема были приняты далеко не всеми, даже несмотря на то, что широко популяризировались и получили одобрение со стороны таких влиятельных натуралистов, как Ж. Бюффон. В частности, многие итальянские натуралисты, твердо уверовавшие в универсальность положения Реди о невозможности самопроизвольного зарождения, не задумываясь отвергли результаты Нидхема, правда не имея на то экспериментальных доказательств [1].

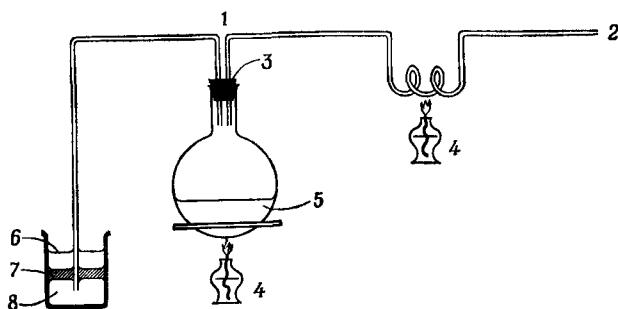
¹ Водный экстракт дрожжей, полученный кипячением.

Факты, опровергающие выводы Нидхема, были получены в серии блестяще задуманных и тщательно проведенных экспериментов, выполненных Л. Спалланцани [1]. Внешне его эксперименты мало чем отличались от экспериментов Нидхема, если не считать того, что он закупоривал сосуд, содержащий настой, не после, а до кипячения, причем герметичность соблюдалась во всех случаях, а кипячение длилось не несколько минут, а гораздо дольше — от 30 мин до 1 ч. Когда через несколько дней — время, более чем достаточное, для того чтобы гарантировать безусловное появление бесчисленных «зверьков» в экспериментах по Нидхему, — сосуды открыли и содержимое их исследовали под микроскопом, никаких микроорганизмов обнаружить в них не удалось. В результате большого числа тщательно проведенных экспериментов Спалланцани пришел к выводу, что в экспериментах Нидхема микроорганизмы в настоях появлялись либо попадая туда из воздуха (в том случае, когда сосуды закрывались простой пробкой), либо из-за недостаточно длительного кипячения (в случае герметически закрытых сосудов) [1].

Несмотря на очевидность этих результатов, Нидхем, так же как и его многочисленные сторонники, не оставил веры в доктрину спонтанного зарождения. Он ответил Спалланцани, что тот подверг свои настои слишком жестокому обращению, тем самым разрушив их жизненную силу, равно как и способность воздуха в колбах поддерживать жизнь [21]:

«Он [Спалланцани] герметически закрыл девятнадцать сосудов, наполненных различными растительными субстанциями, и в таком виде подверг их кипячению в течение часа. Но вполне очевидно, что посредством такой пытки, какой он подверг свои девятнадцать растительных настоев, он в значительной степени ослабил, а вероятно, даже полностью разрушил ростовую силу субстанций, находящихся в настоях. Но дело не только в этом, а также и в том, что испарения [растений] и сильный огонь совершенно испортили то небольшое количество воздуха, которое оставалось в незаполненной части его сосудов. Поэтому не удивительно, что его настои, обработанные таким образом, не проявили признаков жизни. Так и должно было быть».

Хотя теперь нам трудно понять, как доводы Нидхема можно было принимать всерьез, тем не менее остается фактом, что многие физиологи и натуралисты, в их числе Ламарк, Дюжарден и Пуше, считали эти доводы справедливыми и сохранили веру в самопроизвольное зарождение [1]. Взгляды Нидхема получили поддержку после того, как Гей-Люссак сообщил, что воздух,



Ф и г. 7. Прибор Шванна, использованный им для проведения модифицированного эксперимента Спалланцани (детали см. в тексте) [23].

1 — стеклянная трубка; 2 — капиллярный кончик; 3 — резиновая пробка; 4 — спиртовая горелка; 5 — экстракт нежирного мяса; 6 — слой масла; 7 — HgCl_2 ; 8 — ртуть.

остающийся в сосудах, герметически закрытых по методу Апперта (изобретателя процесса консервирования), не содержит кислорода [20]. Это открытие вполне согласовалось с заявлением Нидхема, согласно которому Спалланцани слишком сильно нагревал свои сосуды, так что остающийся в них воздух не мог более поддерживать жизнь.

Решающим для опровержения взглядов Нидхема оказался опыт, поставленный немецким врачом, искусным экспериментатором Т. Шванном (которому традиционно приписывается окончательное утверждение клеточной теории). Он модифицировал эксперимент Спалланцани таким образом, чтобы компенсировать изменение воздуха в сосудах (т. е. превращение кислорода в CO_2 при длительном кипячении в результате взаимодействия с органическим материалом, находящимся в настое) — главный пункт, на котором настаивали Нидхем и его сторонники. На фиг. 7 приведена схема аппарата Шванна. Круглодонная колба, содержащая мясной экстракт, закрыта тщательно подогнанной пробкой, которая затем залита раствором каучука в льняном масле и скипидаре. Пробка снабжена двумя стеклянными трубками. Одна из этих трубок опущена своим концом в ртуть, покрытую слоем сулемы (для того чтобы обезвредить любые организмы, которые могли бы расти в воде, образующейся при конденсации выходящего из колбы при кипячении пара) и слоем масла. Часть другой трубки закручена в спираль и имеет открытый капиллярный конец [22].

Эксперимент производился следующим образом. Сначала настои кипятили до тех пор, пока пар, выходящий из открытого конца левой стеклянной трубки, уже не мог далее конденсироваться маслом и ртутью (около 15 мин). Пока кипятился отвар, спиральный отсек правой стеклянной трубки нагревали почти до плав-

ления при помощи спиртовой горелки. Все то время, что колба охлаждалась, спиральная часть трубки поддерживалась в раскаленном состоянии. Это делалось для того, чтобы прокалить воздух, входящий в колбу (этот процесс называют еще *кальцинированием*). Длина той части трубки, которая находилась между спиральным участком и колбой, была достаточной, для того чтобы воздух, прежде чем достигнуть колбы, мог снова охладиться. После того как колба охлаждалась до комнатной температуры, капиллярный конец трубки запаивался в пламени спиртовой горелки. Воздух в колбе периодически обновлялся. Это производилось следующим образом: стеклянную спираль заново нагревали, капиллярный конец обламывали и через аппарат продували поток свежего воздуха посредством аспиратора, после чего трубку снова запаивали. В такого рода экспериментах результат всегда был отрицательным, т. е. в колбе никогда не наблюдалось появления бактерий или плесени, хотя некоторые эксперименты продолжались в течение 6 недель.

Если бы, опровергая точку зрения последователей Нидхема, Шванн полагался исключительно на результаты вышеописанных экспериментов, то его позиция была бы не менее уязвимой, чем позиция Спалланцани. Однако Шванн пошел дальше. Он показал, что лягушки могут нормально дышать в прокаленном воздухе, следовательно воздух в его колбах (в отличие от воздуха в колбах Спалланцани) содержал достаточное количество кислорода для поддержания жизни [20].

Однако этим фактам не было дано раз и навсегда покончить с верой в самопроизвольное зарождение микроорганизмов. Биологи, придерживавшиеся взглядов Нидхема, все еще могли возразить, что в отваре или воздухе присутствует какой-то неизвестный — неживой, но активный — фактор, необходимый для самопроизвольного зарождения, который разрушается при продолжительном кипячении или прокаливании. Сам Шванн на основе вышеописанных результатов и других аналогичных работ, касающихся спиртового брожения, позволил себе сделать только следующее заключение: «Тот фактор, который вызывает спиртовое брожение и гниение, не кислород, или во всяком случае не кислород атмосферы, но представляет собой нечто присутствующее в воздухе и разрушающееся при нагревании» [24].

Пока не был идентифицирован этот неустойчивый к нагреванию активный фактор, вера в самопроизвольное зарождение микроорганизмов не могла быть окончательно побеждена. Этот фактор был охарактеризован Пастером в серии исключительно четких экспериментов, описанных в его трактате «Краткое описание организованных корпускул, существующих в атмосфере: исследование учения о самопроизвольном зарождении» [25].

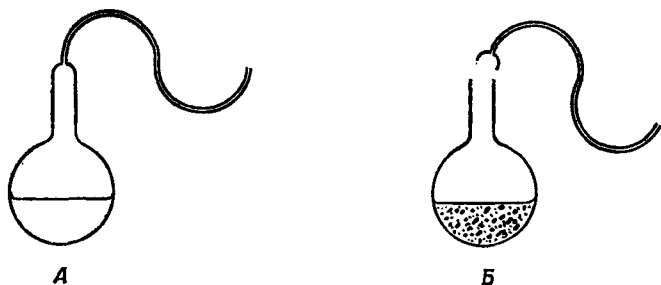
Активный интерес к спору о самопроизвольном зарождении

пробудился у Пастера в результате тех предварительных выводов, к которым он пришел на основе исследований природы ферментов [26]. Однако некоторые из выдающихся наставников Пастера, по-видимому, не разделяли его энтузиазма. В частности, Ж. Дюма вежливо предостерег его, сказав: «Я бы никому не посоветовал тратить свои силы на разрешение этого вопроса» [26]. (Отголоски такого отношения к экспериментальным исследованиям происхождения жизни можно встретить еще и сегодня.) Тем не менее в конце концов Пастеру за его диссертацию; описывающую попытки «пролить удачными опытами новый свет на вопрос о самозарождении», в 1862 г. Французской Академией наук была присуждена специальная премия (премия Альгумбера) [207].

Во времена Пастера было хорошо известно, что различные прокипяченные настои и соки, содержащие азотистые соединения, при стоянии на воздухе приобретают способность сбраживать сахара и другие простые органические соединения, такие, как молочная и винная кислоты. На основе своих ранних исследований, в частности тех, в которых он изучал превращение сахара в спирт в растворах, содержащих живые дрожжи, Пастер сделал заключение, что при брожении посредником всегда служат живые организмы. Он предположил, что организмы либо спонтанно возникают из инертного вещества в бродящих настоях при соприкосновении их с кислородом воздуха, либо заносятся в них с воздухом, который сам содержит жизнеспособные «зародыши» микроорганизмов [25].

Очевидно, что если верно второе из этих предположений, то в самом обычном воздухе должны содержаться жизнеспособные зародыши микроорганизмов. Пастер продувал через кусочек ваты, состоящей из нитроклетчатки, струю воздуха, пока на ней не оседало заметное количество пыли. Затем он растворял нитроклетчатку в смеси спирта с эфиром и исследовал нерастворившуюся пыль под микроскопом. Он обнаружил громадное количество сферических и эллипсоидных телец, идентичных по внешнему виду некоторым растительным спорам и гаметам различных микроорганизмов [25]. Конечно, в смеси эфира со спиртом эти микроскопические объекты были нежизнеспособны, так что доказательство, в высшей степени убедительное, нельзя было считать решающим.

Дальнейшим этапом послужили изящные эксперименты, проведенные со знаменитыми колбами с изогнутым горлышком [25]. В круглодонные колбы, горлышки которых были оттянуты и S-образно изогнуты (как показано на фиг. 8), заливали подсахаренную дрожжевую воду. Оказалось, что если растворы предварительно прокипятить, то они остаются стерильными неопределенно долгое время, даже несмотря на то, что колбы



Фиг. 8. Эксперимент Пастера в колбах с изогнутым горлышком.

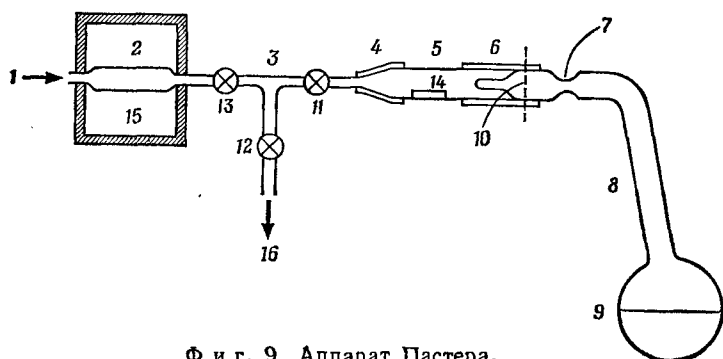
А — подсахаренная дрожжевая вода кипятится в колбе с изогнутым горлышком; раствор при стоянии остается стерильным; **Б** — та же колба через 48 ч после удаления изогнутого горлышка; наблюдается бурный рост микроорганизмов [25].

открыты. Однако если S-образный участок горлышка удалить (фиг. 8, Б), то через 1—2 дня в колбе бурно размножаются микроорганизмы. Очевидно, находящиеся в воздухе споры и гаметы попадают через открытый конец изогнутое горлышко и оседают в его нижнем колене (фиг. 8, А), откуда они не могут уже проникнуть в прокипяченный настой (ведь они тяжелее воздуха, а токи воздуха здесь отсутствуют). После удаления S-образной части, как показано на фиг. 8, Б, споры прямо попадают с воздухом в подсахаренную дрожжевую воду, где и начинается бурный рост.

Хотя результаты вышеописанных экспериментов служили веским свидетельством в пользу вывода, согласно которому брожение и гниение прокипяченных настоев вызываются жизнеспособными зародышами, логически нельзя было исключить возможность того, что за рост микроорганизмов ответственны какие-то (неживые) вещества, находящиеся в воздухе, и что самопроизвольное зарождение все же возможно. Для проверки такой возможности Пастер проделал изящный эксперимент, используя прибор, изображенный на фиг. 9 [25].

Колба, содержащая подсахаренную дрожжевую воду, стерилизовалась по методу Шванна (фиг. 7). Вначале содержимое колбы кипятилось в течение нескольких минут. Затем воздух, который вышел из колбы при кипячении, заменяли прокаленным воздухом и, наконец, открытое горлышко колбы запаивали. Запаиваемую колбу оставляли затем на месяц при 30 °С. За это время в ней не наблюдалось никакого роста микроорганизмов, и Пастер считал, что колба была совершенно стерильной.

Тогда горлышко колбы соединяли с остальной частью аппарата, как это изображено на фиг. 9 (см. подпись к фигуре). После этого платиновую трубку 2 нагревали в печи до температуры красного каления; пока запорные краны 11 и 12 оставались открытыми, кран 13 был закрыт. Затем воздух в той части аппарата, которая находилась на участке между 6 и 13, откачивали при



Ф и г. 9. Аппарат Пастера.

1 — обычный воздух из аспиратора; 2 — платиновая трубка, нагреваемая в печи (15) до температуры красного каления; 3 — медная Т-образная трубка; 4 и 6 — соединительные шланги из каучука; 5 — стеклянная трубка; 7 — сужение для последующего запаивания; 8 — колба на 250 мл; 9 — дрожжевая вода с сахаром (100 мл); 10 — место, в котором герметичность нарушалась; 11 — 13 — краны; 14 — открытая стеклянная трубка с находящимся в ней кусочком ваты или асбеста, на котором собирается пыль из воздуха; 15 — нагревательная печь [27]; 16 — вакуумный насос.

помощи вакуумного насоса. Вслед за этим кран 12 перекрывали и в систему через кран 13 впускали прокаленный воздух. Процедуру откачивания воздуха повторяли, после чего прокаленный воздух выпускали вновь. Для полной уверенности в том, что весь воздух, находившийся первоначально в контакте с пылевыми частицами на кусочке ваты, заменен прокаленным воздухом, вся процедура повторялась 12 раз. Затем кран 12 закрывали, запаянный кончик колбы отламывали по месту, показанному на фиг. 9 пунктиром, и аппарат наклоняли так, чтобы трубка 14 попала в колбу с настоем. Наконец, колбу опять запаивали в месте сужения и оставляли при комнатной температуре. Приведем выдержки из журнала Пастера [27] (вата с собранной на ней пылью попала в настой в 9,00 утра 8 января 1860 г.):

«9 января, 9.00 утра, в жидкости, находящейся в колбе, нет изменений. В 6.00 вечера того же дня отчетливо наблюдаются небольшие пучки плесени, растущие из трубки, в которой находится пыль. Жидкость остается совершенно прозрачной.

10 января, 5.00 вечера, жидкость все еще остается совершенно прозрачной, видны только шелковистые пучки плесени...

11 января, жидкость лишилась своей прозрачности. Она стала совершенно мутной, так что невозможно более различить пучки мицелия.

Затем при помощи напильника я вскрыл колбу и исследовал под микроскопом выросшие в колбе культуры.

Жидкость помутнела за счет большого количества бактерий, очень мелких по своим размерам, очень быстро и оживленно движущихся... Шелковистые пучки были образованы мицелием, состоящим из разветвленных трубочек».

Вышеописанный эксперимент был повторен несколько раз и всегда с неизменными результатами. Для отвода возможного возражения, что сама вата — продукт живого организма и потому могла повлиять на результаты, Пастер повторил свой эксперимент, используя для улавливания частиц пыли, находящихся в воздухе, асбестовые волокна. И снова он наблюдал рост микроорганизмов в колбе через 2 дня. Если же маленькая трубка с ватой нагревалась в то время, когда она находилась в стеклянной трубке 5, т. е. до введения в колбу, то никакого роста не наблюдалось [25, 27].

Этот решающий эксперимент и другие, сходные с ним, почти заставили умолкнуть сторонников теории самопроизвольного зарождения. В своем «Mémoire» Пастер, обсуждая преподносимые в литературе как достоверные указания на самопроизвольное зарождение, ясно показал, что в каждом конкретном случае наблюдение было ошибочным. В большинстве случаев экспериментаторы даже не подозревали о наличии в обычном воздухе жизнеспособных спор и гамет микроорганизмов и, конечно, не соблюдали никаких специальных мер предосторожности, имеющих целью предотвратить попадание этих жизнеспособных зародышей в прокипяченные настои. Так, результаты Нидхема, вероятнее всего, объясняются попаданием в его сосуды после кипячения, до того, как они закрывались, непрогретого воздуха, несущего жизнеспособные зародыши. Отрицательные результаты также очень легко понять. Спалланцани не наблюдал роста в своих колбах, так как он сначала закупоривал их и лишь *после этого* кипятил содержимое, что приводило к разрушению любых жизнеспособных спор, первоначально находившихся в колбах. В опытах Шванна в результате прокаливания воздуха разрушались все жизнеспособные зародыши, находившиеся в воздухе, пропускавшемся в колбу до того, как запаивался капиллярный кончик трубки (фиг. 7).

Однако утверждение Ф. Пуше [28] о самопроизвольном зарождении микроорганизмов в сенных настоях заслуживает специального рассмотрения. Этот эксперимент и возможное его истолкование Пастер не рассматривал, и возможность разных толкований, остававшаяся в данном случае, послужила причиной того, что и после опубликования Пастером его «Mémoire» вера в теорию самопроизвольного зарождения не угасла окончательно.

Пуше кипятил сенные настои и запаивал свои колбы, не заменяя в них воздух. Пока колбы оставались запаянными, ника-

кого роста в них не наблюдалось [28]. Таким же образом обрабатывал свои колбы с дрожжевой водой и Пастер, и, как он и ожидал, пока колбы оставались запаянными, никакого роста в них не было. Если герметичность нарушалась и в колбу входило небольшое количество воздуха, после чего колба снова запаивалась, Пуше неизменно наблюдал рост микроорганизмов независимо от того, проводились эксперименты в Музее естественной истории в Париже (директором которого был Пуше) или на вершинах Пиренейских гор. В то же время Пастер наблюдал рост только в части своих колб, причем число их зависело от того, где в них впускали воздух: из 19 открытых и вновь запаянных в Музее естественной истории сосудов рост микроорганизмов наблюдался только в 4, тогда как из 18 сосудов, выдержанных на открытом воздухе под деревом, рост отмечался в 16. Результаты этих экспериментов дали Пастеру дополнительные (хотя и не прямые) доказательства того, что рост объясняется не присутствием воздуха как такового, что, казалось бы, следовало, из результатов Пуше, а наличием жизнеспособных зародышей, *неравномерно* распределенных в воздухе [25].

Наконец Дж. Тиндаль разрешил спор, однозначно показав, что зародыши, находящиеся в сенных настоях, выдерживают длительное кипячение и в присутствии кислорода воздуха в них начинается рост, который и наблюдал Пуше. Впоследствии, после знаменитого диспута Пастера с Г. Бестианом, были обнаружены многочисленные типы термостабильных спор [27].

После того как фундаментальные труды Луи Пастера и Дж. Тиндаля были опубликованы и получили широкую известность, доктрина самопроизвольного зарождения, после длительной и бурной истории, почти на всем протяжении которой она, по словам Опарина [1], «безраздельно господствовала в умах людей», наконец почти совсем утратила свое значение (один Бестиан до самой смерти, последовавшей в 1915 г., упорствовал в своей вере в самопроизвольное зарождение).

Затем последовал длительный период «экспериментального пессимизма», когда многие выдающиеся ученые полагали, что вопрос о происхождении жизни вообще не поддается изучению. Работы Пастера убедили всех в том, что живые существа возникают только из предсуществующих живых существ и, следовательно, жизнь во Вселенной вечна, хотя это и не обязательно должно относиться к Земле. Вот типичное высказывание такого рода, взятое из французского учебника ботаники, написанного в XIX в. [1, 29]:

«Растительность на Земле имела начало и будет иметь свой конец (они определяются, по-видимому, началом и концом самой Земли), но растительность во Вселенной, подобно самой Вселенной, существует вечно».

Этот новый взгляд на вещи привел к тому, что в последующие 50 лет фактически не проводилось никаких экспериментов, имеющих хоть какое-то отношение к проблеме происхождения жизни, хотя философская мысль продолжала так или иначе работать в этом направлении [1].

Важно отметить, что Пастер в действительности не опроверг возможности самопроизвольного зарождения, хотя многие его сторонники думали иначе. В сущности, он показал только, что описанные случаи самопроизвольного зарождения на самом деле таковыми не являются [1]. И действительно, эта доктрина позднее возродилась, но уже в совершенно иной, более современной форме. Интерес к возможности экспериментального исследования процесса происхождения жизни оказался следствием бурного прогресса в других областях науки, последовавшего за окончательным крахом идеи самопроизвольного зарождения после работ Пастера.

3. ВОЗРОЖДЕНИЕ ИНТЕРЕСА К ПРОБЛЕМЕ

Быстрое развитие биологии

Во времена Пастера фактически ничего не было известно о процессах, происходящих в бактериальных клетках. Хотя микроскопистам удалось рассмотреть некоторые внутренние структуры (преимущественно в довольно крупных клетках простейших), считалось, что большинство микроорганизмов, в особенности бактерии, лишены каких бы то ни было характерных структурных особенностей и представляют собой просто крошечные сферические тельца или мешочки живой материи. Эта кажущаяся структурная простота и послужила причиной того усердия, с которым сторонники идеи самопроизвольного зарождения защищали свои взгляды: логически не существовало никаких препятствий для внезапного возникновения таких живых единиц.

Однако примерно к середине 20-х годов XX в. было накоплено огромное количество сведений о химических процессах в живой клетке. Отметим лишь некоторые из самых ярких достижений. Было показано, что протоплазма обладает многими коллоидными свойствами, в частности в ней возможны обратимые переходы золь — гель, и что живое вещество состоит в основном (если не считать воды) из нескольких классов макромолекул, большинство которых представляют собой белки [30].

Из клеточных ядер были выделены и химически охарактеризованы нуклеиновые кислоты. Из клеточных экстрактов были получены неочищенные препараты ферментов, обладающие протеолитической и дегидрогеназной активностью. В клеточных экстрактах были идентифицированы также разнообразные низко-

молекулярные соединения — аминокислоты, сахара и различные пигменты. Было показано, что такие биохимические процессы, как гликолиз и брожение, представляют собой сложные последовательности реакций, в которых участвуют белки в качестве катализаторов.

В последней четверти XIX в. в результате детальных микроскопических исследований и благодаря применению открытой тогда новой техники специфичного окрашивания было довольно подробно изучено сложное поведение хромосом в процессе клеточного деления у простейших и у высших организмов. В эукариотических клетках помимо ядра и цитоплазмы были открыты и другие структурные единицы и органеллы — цитоплазматическая мембрана, различного рода вакуоли, ядрышко, центриоли и так называемый аппарат Гольджи [30].

В течение двух первых десятилетий XX в. постепенно начала вырисовываться новая концепция живой клетки как системы, характеризующейся большой структурной и функциональной сложностью [30]. В общем стало ясно, что в клетке существует разделение труда между разными специализированными органеллами и что в ней функционируют чрезвычайно сложные и высокоорганизованные системы сопряженных последовательностей реакций, в которых принимают участие соединения с гораздо более высоким молекулярным весом и гораздо более сложным строением, нежели те, которые исследовались химиками-органиками в первой половине XIX в.

После того как Вёлеру в 1832 г. удалось искусственным путем получить мочевину [32], было синтезировано множество других простых низкомолекулярных соединений (сахара, аминокислоты и т. д.), характерных для живых систем. Несложность некоторых из этих синтезов впоследствии навела на мысль, что такие реакции могли бы в свое время в подходящих условиях происходить на Земле еще до появления на ней жизни.

Шестьдесят лет, прошедших после пастеровских исследований самопроизвольного зарождения, были отмечены быстрым и во многих отношениях изумляющим прогрессом в физике. В частности, именно в это время Джеймс Максвелл вывел уравнения, описывающие электромагнитные поля, и прочно утвердились представления о корпускулярной природе электричества и материи [32]. Среди многочисленных достижений этого плодотворного для науки периода было и развитие спектроскопии. Спектроскопия (в частности ее применение для анализа химического состава звезд и других астрономических объектов) сыграла важнейшую роль в связи с кругом интересующих нас проблем. Данные, полученные с помощью этого метода, послужили стимулом для построения гипотез о происхождении солнечной системы [33].

Метод исторической геологии, в частности изучение пластов и исследование распределения ископаемых остатков в геологическом разрезе позволили получить данные, свидетельствующие о громадном возрасте Земли и земной жизни [34].

Однако, по-видимому, самым значительным достижением можно считать расширение кругозора, обусловленное дарвиновской теорией органической эволюции, которая постулировала, что степень филогенетической сложности возрастает постепенно и практически незаметно на протяжении всей длительной истории Земли. Дж. Холдейн [35] и А. И. Опарин [36], распространив концепцию Дарвина на углеродсодержащие соединения, существовавшие на первобытной Земле до возникновения на ней первичной популяции, возродили проблему происхождения жизни в совершенно новом виде.

Гипотеза Холдейна — Опарина¹

Новые сведения о тонкой структуре и химической сложности живой клетки, данные геологии, свидетельствующие о громадном возрасте Земли, и дарвиновская теория эволюции послужили основой для создания крайне плодотворной концепции о постепенном и совершенно естественном возникновении самовоспроизводящихся химических систем на первобытной Земле. Смысл отрицательных результатов, полученных Пастером при исследовании проблемы самопроизвольного зарождения, был пересмотрен [36]. Было отмечено, что эти эксперименты *не опровергают* возможности самопроизвольного зарождения жизни. Они просто показывают нам, что в условиях, использованных Пастером в его экспериментах, продолжительность которых слишком мала в сравнении с геологическими масштабами времени, жизнь из стерильного органического вещества не возникает.

Такой отрицательный результат вполне понятен, если учесть громадную сложность протоплазмы. Защитники теории самопроизвольного зарождения утверждали, что живые клетки могут возникать «внезапно». Гораздо более резонно предположить, что

¹ Книга Опарина появилась раньше статьи Холдейна (см. список литературы). Сам Холдейн пишет в связи с этим: «Я почти не сомневаюсь в том, что приоритет принадлежит не мне, а Опарину. К своему стыду, я не читал его ранней работы и поэтому не могу ничего сказать. Однако насколько я помню, мои первые печатные работы появились в 1927 году, а его — в 1924-м; в моей маленькой статье вряд ли можно было найти что-либо новое, чего бы не было в его книге» (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966). Поэтому правильнее было бы говорить: «Гипотеза Опарина — Холдейна», но мы везде сохраняем наименование, которое имеется в оригинале. — *Прим. перев.*

даже «простейшие» единицы живой материи (т. е. бактерии) достигли своего современного состояния постепенно, в результате развития через ряд стадий возрастающей сложности. Холдейн [35] и Опарин [36] независимо друг от друга предположили, что возникновению жизни на Земле предшествовал чрезвычайно длительный период «абиогенной молекулярной эволюции». Конечным результатом такой молекулярной эволюции была первичная общая предковая популяция, о которой говорилось выше.

Отправной точкой общей схемы биогенеза, известной теперь под названием гипотезы Холдейна — Опарина, послужили астрономические и астрофизические данные по распространенности элементов в космосе. Спектральный анализ большого числа астрономических объектов показал, что водород встречается повсеместно и, несомненно, представляет собой наиболее распространенный элемент в космосе [1, 36]. Была показана также повсеместная распространенность в относительно больших количествах углерода, как в различных состояниях ионизации, так и связанного ковалентно с другими элементами. Было обнаружено, например, что звезды и кометы содержат C^{2+} , C^+ , C , C_2 , CN , CN_4 и CN^- [1]. Если исключить инертный газ гелий, то после водорода самыми распространенными элементами в космосе являются углерод, кислород и азот (см. табл. 7). Углерод, кроме того, и наиболее характерный элемент современных земных форм жизни и вместе с водородом, кислородом и азотом составляет основную массу живого вещества [37].

Другой непременный атрибут общей схемы биогенеза составляет та или иная гипотеза происхождения солнечной системы.

Впрочем, детали такой гипотезы при рассмотрении проблемы происхождения жизни не важны. Какую бы гипотезу мы ни принимали — будь то гипотеза «холодного» или «горячего» происхождения Земли, — для нас существенно то, что в их основе лежит идея, согласно которой солнечная система образовалась из вещества, имевшего такой же средний элементарный состав, что и Вселенная в целом (см. гл. III, разд. 3). Давайте примем, что Земля образовалась в результате процесса медленного уплотнения, или конденсации, межзвездного вещества, находившегося изначально в сильно разреженном состоянии. В процессе сжатия это вещество подвергается непрерывной дифференциации в зависимости от относительной плотности его компонентов. Еще до того, как процесс сжатия привел к появлению планеты, сколько-нибудь приближающейся по размерам к современной Земле, существовали газовая, жидкая и твердая фазы.

Из-за громадного избытка водорода в первичном веществе Земли и соответственно высокого парциального давления H_2 в

примитивной атмосфере¹ более легкие элементы соединялись с максимально возможным количеством водорода (если принять, что постоянно поддерживалось состояние термодинамического равновесия) и находились в составе атмосферы формирующейся планеты в виде сильно восстановленных газов, таких, как CH_4 , C_2H_6 , NH_3 и H_2O .

Основой гипотезы Холдейна — Опарина служит предположение, согласно которому в процессе образования Земли и после того, как она окончательно сформировалась, простые соединения углерода под воздействием тепла и солнечной энергии превращались в разнообразные более сложные соединения. Основной формой энергии, доступной для участия в химических превращениях на первобытной Земле, было ультрафиолетовое излучение Солнца (так как поглощающий ультрафиолетовое излучение озоновый экран в те времена еще не существовал). Предполагают, что большинство органических реакций, относившихся к самым ранним стадиям химической эволюции, протекало в примитивной атмосфере. Простые восстановленные газы подвергались воздействию непрерывного потока солнечного излучения. При этом они претерпевали разнообразные превращения, в результате которых из них могли образовываться и более сложные соединения, в том числе такие вещества, входящие в состав современных организмов, как жирные кислоты, аминокислоты, сахара, пурины и пиримидины.

Эти нелетучие соединения диффундировали в первобытные моря, где подвергались дальнейшим химическим превращениям, приводившим к образованию, наряду с мириадами других веществ, также полипептидов и полинуклеотидов. Таким образом, первобытные моря становились чем-то вроде «жидкого органического бульона», в котором происходили многочисленные химические реакции. Согласно гипотезе, сложность этого «бульона» медленно возрастала, т. е. в нем происходила *молекулярная эволюция*.

Опарин постулировал, что после того, как в примитивной гидросфере накопилось достаточно большое количество высокомолекулярных веществ (в частности, полипептидов), в ней должно было происходить разделение фаз, в результате чего образовывались так называемые *коацерватные капельки* — небольшие (несколько микрон) органические включения, обладающие коллоидными свойствами и различной осмотической активностью [1, 36]. Согласно этой гипотезе, простые органические соединения предпочтительно накапливались внутри этих капелек (гл. VI). В конце

¹ Современные представления о различиях между «первичной» и «вторичной» примитивной атмосферой, а также данные, подтверждающие эти представления, изложены в гл. III, разд. 3.

концов стали возникать системы сопряженных реакций. Опарин считает, что между отдельными коацерватными системами имели место конкурентные взаимоотношения, которые и являли собой нечто вроде примитивного естественного отбора. При этом выживали и процветали коацерватные капли, наиболее эффективно накапливавшие вещества, составлявшие их и, следовательно, необходимые для их роста и последующего деления под влиянием сил поверхностного натяжения.

Наконец, через миллионы (или сотни миллионов) лет такой конкурентной борьбы возникали первичные популяции микроорганизмов, содержавших все универсально распространенные биохимические системы реакций, характеризующие современную жизнь. Эти популяции в процессе дарвиновской эволюции дали начало всему современному органическому миру.

Новый подход

Хотя по очевидным теперь для читателя причинам возможности экспериментального изучения процесса происхождения жизни весьма ограничены, тем не менее гипотеза Холдейна — Опарина позволяет представить себе по крайней мере один тип экспериментов. Поскольку, согласно этой гипотезе, жизнь на примитивной Земле возникла через многочисленные промежуточные стадии, кажется разумным несколько «принизить» цели наших экспериментов. Вместо того чтобы пытаться экспериментально продемонстрировать процесс самопроизвольного зарождения полностью сформированного микроорганизма из стерильного органического вещества, можно сосредоточить свое внимание на какой-либо одной конкретной стадии гипотетического процесса молекулярной эволюции. Можно, например, изучать превращения простых восстановленных газов, составлявших, по всей видимости, вторичную примитивную атмосферу, под воздействием какого-либо определенного источника свободной энергии, имевшегося, вероятно, на первобытной Земле. Такого рода эксперимент и был поставлен в 1953 г. в Чикагском университете Миллером [38]¹.

Совершенно очевидно, что одно из главных допущений при такого рода экспериментальном подходе сводится к тому, что мы и в самом деле способны более или менее строго моделировать в наших приборах условия, существовавшие на поверхности первобытной Земли. Поскольку мы не можем повторно наблюдать само исследуемое явление, как это требуется в классических на-

¹ В 1951 г. М. Кальвин и сотр. [39] провели до некоторой степени сходный эксперимент, но они использовали атмосферу из CO_2 и паров воды, а не восстановительную атмосферу, постулированную гипотезой Холдейна — Опарина.

уках, для проведения подобного эксперимента нам необходимо: 1) воспроизвести те условия, которые, *как можно полагать*, преобладали в те времена, когда данное явление имело место; 2) провести эксперимент; 3) попытаться интерпретировать полученные результаты в рамках какой-то определенной гипотезы. Такого рода подходу присуща большая доля неопределенности. При всем том эксперименты Миллера дали некоторые совершенно замечательные, весьма неожиданные и очень обнадеживающие результаты.

Миллер [38, 40] воссоздал в закрытом стеклянном приборе (в замкнутой системе) вторичную примитивную атмосферу, которую подвергал непрерывному воздействию тихих электрических разрядов в течение 1 недели, а затем анализировал образовавшуюся в результате смесь нелетучих продуктов. Исходная газовая смесь состояла из метана, аммиака, водорода и паров воды (общее давление 1 атм). С помощью хроматографии на бумаге Миллер обнаружил в образовавшейся реакционной смеси несколько α -аминокислот, встречающихся в белках современных организмов.

Эксперимент Миллера был расценен как большой успех. После публикации краткого сообщения о нем результаты Миллера были многократно подтверждены и расширены. Было проделано большое число экспериментов, в которых первоначальная схема Миллера была модифицирована (некоторые из них будут рассмотрены в гл. IV).

Здесь важно отметить, что все эти эксперименты были выполнены на основе совершенно нового подхода, при котором требование повторного (по желанию экспериментатора) наблюдения самого изучаемого явления, как того требуют классические науки, равно как и старый подход к проблеме самопроизвольного зарождения, по необходимости не соблюдается. Приступая к нашим исследованиям, мы не знаем, какие поддающиеся наблюдению явления могли быть вовлечены в процесс возникновения жизни. Вместо этого в замкнутой системе моделируются наиболее общие гипотетические условия первобытной Земли и на основе неких критериев делается попытка определить, какие из наблюдаемых химических превращений (если таковые происходят) могут иметь отношение к процессу биогенеза.

Одна из главных особенностей такого экспериментального подхода состоит в том, что после того, как система запущена, т. е. после того, как к исходной смеси газов подведена свободная энергия, исследователь больше не вмешивается в ход реакции, если не считать манипуляций, необходимых для отбора и анализа образцов. Более того, сами эти манипуляции должны проводиться таким образом, чтобы не оказать сколько-нибудь значительного воздействия на химические и физические процессы, протекаю-

щие в системе. Эти основные принципы коренным образом отличают эксперименты Миллера (равно как и разнообразные модификации этих экспериментов) от типичных органических синтезов, которые часто требуют сложного, а иногда и решающего вмешательства в экспериментальные условия. Ниже обсуждаются те весьма многочисленные допущения, которые лежат в основе такого подхода.

Описав, как Миллер проводил свои эксперименты, мы не скажем, почему он остановил свой выбор именно на тех условиях, которые мы обсуждали выше, а не на каких-либо иных. В гл. III мы попытаемся критически рассмотреть данные, свидетельствующие о том, что условия, которые поддерживались в экспериментах Миллера, действительно в самом общем виде отражают по крайней мере некоторые из главных особенностей вторичной примитивной атмосферы. Здесь достаточно сказать, что оценка вероятных пределов парциальных давлений газов в примитивной атмосфере была произведена путем термодинамических расчетов; при этом постулировалось, что в атмосфере достигалось состояние термодинамического равновесия, что лимитирующим фактором было наличие определенных равновесных геохимических процессов и что парциальное давление водорода превышало критическое значение.

4. ГЛАВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ СОВРЕМЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

«Унитарная» гипотеза

Среди исследователей, работающих в данной области, считается общепризнанным, что физические и химические законы со времен возникновения жизни и до наших дней оставались по существу неизменными; иначе говоря, законы природы, открытые в последние несколько сот лет, действовали на протяжении всей истории Вселенной (или по крайней мере на протяжении истории Земли) и всюду (в любой данный момент) в пределах Вселенной. Проблема происхождения жизни—историческая по своей сути, и ее постановка имеет смысл только при таком допущении. Если наша задача заключается в том, чтобы накопить как можно больше данных о тех физических и химических процессах, которые происходили на первобытной Земле и которые были непосредственно вовлечены в процесс зарождения жизни, то мы должны принять за данное, что эти процессы можно, по крайней мере до некоторой степени, воспроизвести в лаборатории. При этом подразумевается, что никакое сверхъестественное начало, внешнее по отношению к природе, не играло никакой, и тем более решающей, роли в возникновении жизни.

Прямые доказательства на этот счёт получить очень трудно. Одним из таких доказательств является наличие плеохроичных ореолов, обнаруженных в некоторых очень древних породах и представляющих собой следы воздействия α -частиц [9]. Такие ореолы образуются вследствие того, что радиоактивные вещества испускают α -частицы с различной, но вполне определенной энергией. Ореолы имеют очень четкие очертания, а это свидетельствует о том, что физические законы, по которым происходит испускание α -частиц и их торможение при прохождении через кристаллическую решетку, оставались неизменными на протяжении геологического времени. Строго говоря, этот факт имеет непосредственное отношение к правомерности только таких методов определения абсолютного геологического возраста, которые основаны на использовании естественных α -излучателей. Однако он одновременно служит некоторой поддержкой нашему допущению о неизменности физических законов. Конечно, любые дополнительные доказательства будут встречены с огромным энтузиазмом.

События вероятные и редкие

Еще одно совершенно необходимое допущение состоит в том, что жизнь на Земле возникла как результат физических и химических событий, случавшихся достаточно часто, и ее происхождение не зависело решающим образом от очень редких событий. Если какие-либо очень специфические, крайне редкие или сверхъестественные события сыграли на той или иной стадии решающую роль, то придется оставить всякую надежду воспроизвести их в лаборатории. Поэтому, если считать, что проблема происхождения жизни является предметом научного исследования, мы должны принять наше первое предположение.

В некоторых работах умозрительного характера, касающихся проблемы происхождения жизни, выдвигается такой довод: утверждается, что события, в высшей степени маловероятные (такие, например, как спонтанное возникновение молекул ДНК и ДНК-полимеразы в каком-то одном месте в одно и то же время), фактически неизбежны, если учесть огромные промежутки геологического времени. Однако этот вывод не подкрепляется никакими серьезными количественными аргументами. Одна из главных задач этой книги состоит в том, чтобы попытаться оценить, в какой степени упорядоченные химические процессы могли быть вовлечены в процесс возникновения жизни. Мы приведем доводы, говорящие о том, что любые гипотезы, основывающие возникновение жизни на случайных, редких событиях, не только недоступны экспериментальной проверке, но и противоречат большинству имеющихся данных.

Принцип биохимического подобия

Все проводившиеся до настоящего времени экспериментальные исследования базируются на допущении, что соединения, входящие в состав *современных организмов*, были необходимы также и для возникновения жизни. Именно то обстоятельство, что это положение подсознательно или сознательно подразумевается всеми, и обусловило немедленный и громкий отклик, который имели эксперименты Миллера, а также эксперименты этого же типа, проводившиеся в водной фазе. Это положение никоим образом не является необходимым, но оно служит простейшей рабочей гипотезой [41]. В экспериментах типа миллеровского, как и можно было ожидать, из многочисленных простых исходных веществ образовывались многочисленные более сложные продукты. Но удивительнее всего то, что при этом *не образовывались* многие наиболее вероятные низкомолекулярные соединения [42].

Для того чтобы определить, имеют ли полученные результаты какое-либо отношение к проблеме происхождения жизни, нам необходимо иметь некие обоснованные критерии, которыми мы могли бы руководствоваться при интерпретации результатов. Чаще всего таким критерием служит присутствие среди продуктов реакции соединений, встречающихся в современных организмах. Шумный успех описанных экспериментов с пропусканием электрических разрядов объясняется тем, что среди продуктов реакции были обнаружены α -аминокислоты. Конечно, кроме них образовывались также и другие вещества, многие из которых не были идентифицированы [43]. Вполне вероятно, что некоторые из этих оставшихся неизвестными соединений не встречаются в современных биологических объектах.

Хотя этот принцип биохимического подобия *применительно к специфическим соединениям, имеющим биологическое значение*, и служит наиболее распространенным критерием, он не только не является единственным, но и отнюдь не является необходимым. В таких экспериментах можно, например, попытаться обнаружить не какие-то специфические продукты, а специфические *процессы*. Такими процессами, имеющими отношение к нашей проблеме, могли бы быть окислительно-восстановительные реакции и процессы увеличения молекулярного веса, происходящие под воздействием излучения, или упорядочение организации аминокислотных остатков в растущих полипептидных цепях, поскольку соответствующие процессы в том или ином виде встречаются в современных организмах. Впервые процесс такого рода, заключающийся в восстановлении двуокиси углерода до муравьиной кислоты и формальдегида под воздействием радиоактивного излучения, был продемонстрирован Кальвином [39].

В качестве альтернативы принципу биохимического подобия было выдвинуто утверждение, согласно которому в процессе возникновения жизни решающую роль могли бы сыграть многочисленные типы соединений, не встречающиеся в современных живых системах [44]. Однако совершенно неясно, каким образом эту гипотезу можно было бы проверить экспериментально.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И ФОРМУЛИРОВКА ВЫВОДОВ

Методы проведения экспериментов

Многие методы, применяемые в настоящее время при экспериментальном изучении проблемы происхождения жизни, ничем не отличаются от методов, используемых в других областях, скажем в аналитической химии или биохимии белка. Так, например, наблюдая со стороны аналитическую часть исследований, в которых моделируется состав примитивной атмосферы, совершенно невозможно определить, что эти работы имеют отношение к проблеме происхождения жизни. Здесь точно так же используются хроматография на бумаге, электрофорез и другие методы, применяемые при решении самых разных химических задач. И при этом характер получаемых результатов, равно как и характер ограничений и ошибок, также будет одинаковым независимо от того, имеет данная работа отношение к проблеме биогенеза или нет. Но существуют и такие приемы, которые специфически присущи экспериментам, связанным с проблемой происхождения жизни, например заполнение и опорожнение аппаратов, предназначенных для проведения экспериментов с пропусканием искровых разрядов. Но даже и в этом случае многие индивидуальные операции, такие, как использование вакуумной техники и высоковольтного оборудования, идентичны тем, которые применяются при исследовании ряда химических и физических проблем.

Формулировка выводов

Наиболее характерные особенности исследований, касающихся происхождения жизни, связаны отнюдь не с теми или иными методами, а с формулировкой самой проблемы, с выдвижением гипотез, с установлением критериев, позволяющих оценить успешность экспериментов, и с формулировкой выводов. На основе результатов большого числа различного рода модельных экспериментов начинает вырисовываться очень сложная и весьма детализированная, хотя и далеко не полная картина, которая постепенно обретает все большее правдоподобие. В данном случае

процесс, в результате которого мы приходим к более или менее окончательным выводам, напоминает нам соответствующую ситуацию в исторических науках.

Имея дело с проблемой первичного биогенеза, мы не в состоянии получить доказательства в том смысле, в каком их понимают в химии и физике. Есть также одна важная причина, по которой, исследуя проблему происхождения жизни, мы не можем делать выводы с той степенью определенности, с какой это возможно в исторических науках; это объясняется отсутствием осязаемых доказательств — документов и вещественных следов деятельности людей, обычно используемых при решении проблем, связанных с историей человечества.

Однако, несмотря на все эти ограничения, поражает удивительная логическая согласованность основных экспериментальных результатов в интересующей нас области исследований (эти результаты будут подробно обсуждаться в гл. IV—VI). Такая согласованность свидетельствует о том, что проводимые исследования и выводы, сделанные на их основе, и в самом деле позволяют, по крайней мере *в общих чертах*, судить о тех процессах, которые составляли основу биогенеза. В дополнение к этому обнаруженные недавно молекулярные ископаемые, идентифицированные в отложениях, относимых к докембрийскому периоду, могут до некоторой степени возместить нам отсутствие прямых данных, касающихся возникновения жизни на Земле [11].

6. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ФОРМУЛИРОВКИ ПРОБЛЕМЫ; НЕКОТОРЫЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ТРУДНОСТИ

Формулировка проблемы происхождения жизни как проблемы исторической требует, чтобы в любом эксперименте была сделана попытка так или иначе воспроизвести конкретную совокупность условий, которая наиболее полно соответствовала бы данной гипотетической фазе молекулярной эволюции на первобытной Земле. Однако в данном случае именно степень соответствия часто служит предметом спора между исследователями, работающими в этой области. В гл. III будут обсуждаться факты, составляющие основу различных теорий о характере условий, существовавших когда-либо на поверхности первобытной Земли.

Создание любой модели ранней истории Земли возможно только на основе исчерпывающего анализа всех геофизических и геохимических данных о поверхности и глубинных областях Земли, о метеоритах и других телах солнечной системы, а также на основе спектральных данных (добытых с необычайной изобретательностью) о распространенности элементов в космосе. Юри [45] рассмотрел такие данные, полученные до 1952 г., и высказал ряд

вполне правдоподобных предположений касательно *общих* условий, преобладавших на поверхности первобытной Земли. Он рассмотрел, например, возможный состав вторичной примитивной атмосферы, возможный объем первобытных океанов, состояние окисления поверхностных пород и вероятные пределы температуры земной поверхности. Большинство его положений в той или иной степени оспаривается другими исследователями, но по основным пунктам существует безусловное согласие, по крайней мере среди тех, кто занимается проблемой происхождения жизни; к числу таких безоговорочно принимаемых пунктов относится, в частности, положение об отсутствии во вторичной первобытной атмосфере молекулярного кислорода.

Однако многие *детали* первобытных условий не только неизвестны, но, возможно, непознаваемы в принципе; так, сейчас совершенно невозможно выяснить точный состав атмосферы, pH океанов, виды поверхностных минералов, их количество и распределение, а также тонкую структуру высокоспециализированного микроокружения. Между тем некоторые из этих конкретных свойств поверхности первобытной Земли, возможно, были необходимы для возникновения жизни. В частности, возникновение жизни могло определяться весьма характерной совокупностью суточных циклов, таких, как морские приливы и отливы, колебания температуры, а также изменения в отложении органических веществ на отмелях в устьях рек, в интенсивности солнечного излучения и в локальных концентрациях различных соединений. Из-за неопределенности геохимических данных, касающихся условий на примитивной Земле, у некоторых ученых появилось пессимистическое отношение к любым планам экспериментальных исследований в этой области, которые они считали совершенно неоправданными. Другие исследователи попытались несколько иначе сформулировать саму проблему, чтобы для постановки эксперимента не требовалось детального знания первобытных условий [46].

Здесь полезно вновь вернуться к вопросу о том, почему эта проблема вызывает такой большой интерес: мы хотим, чтобы читатель еще раз прочувствовал, почему, несмотря на все описанные ограничения, ученые настойчиво пытаются найти именно экспериментальные подходы к проблеме. Мы уже говорили о том, каким образом при обратной экстраполяции от современного разнообразия органических форм на геологические промежутки времени естественным образом возникает проблема происхождения жизни. Мы говорили и о том, как каждый данный индивид самостоятельно приходит к постановке этой проблемы в процессе развития природной любознательности, начиная с детского вопроса: «Откуда я взялся?» Однако мы еще не упоминали об аргументе Опарина, согласно которому, для того чтобы полностью понять

химическую природу *современной жизни*, необходимо знать, каким образом жизнь возникла [47]. Молекулярная биология может, вероятно, объяснить если не все, то большинство молекулярных процессов, протекающих в живой клетке, но даже тогда мы не в состоянии будем понять, почему одни последовательности реакций встречаются в живых клетках, а другие — нет. В этом смысле проблема происхождения жизни заслуживает внимания по тем же причинам, по каким заслуживает внимания всякое историческое исследование: результаты подобных исследований, по-видимому, помогают нам понять настоящее.

Другой, гораздо ближе связанный с практикой стимул для изучения происхождения жизни заключается в потенциальной чисто практической пользе новых химических реакций, открываемых в модельных экспериментах. Так, например, недавно разработан метод промышленного получения аденина по модифицированной схеме, открытой первоначально в эксперименте, в котором моделировались процессы, происходившие на поверхности первобытной Земли [48]. Далее, информация, получаемая в экспериментах, моделирующих примитивную атмосферу, могла бы послужить полезным руководством в поисках возможных ранних стадий предбиологической эволюции, протекающей, быть может, в настоящее время на других планетах.

Одна из альтернативных формулировок проблемы (в форме вопроса) имеет следующий вид: каковы общие условия, необходимые для спонтанного возникновения самовоспроизводящихся систем из неживой среды? Такая формулировка значительно шире приводившейся выше исторической формулировки и предусматривает возникновение жизни в условиях, отличных от условий Земли. Упор при этом делается на поиск необходимого и достаточного числа условий самого общего порядка. Поэтому большинство подобных работ имеет теоретический характер и сопряжено с исследованием основанных на теории вычислительных машин модельных систем, которые так или иначе проявляют тенденцию к возрастанию сложности поведения вплоть до появления способности к самовоспроизведению [49]. Такой подход, очевидно, не зависит непосредственно от знания специфических условий, существовавших когда-либо на поверхности первобытной Земли. Схему экспериментов, предназначенных для проверки такого типа теорий, составить достаточно трудно, но возможно.

В третьей формулировке проблема возникновения жизни выглядит следующим образом: возможно ли вообще обнаружить какую-либо единственную в своем роде последовательность химических и физических процессов, которая обусловила бы переход от неживого к живому? Такая последовательность процессов может и не иметь ничего общего с теми событиями, которые в действительности происходили на примитивной Земле. Мы полагаем,

что любой успех в этом направлении оказался бы крайне полезным в наших попытках понять, каким образом на Земле возникла жизнь [50].

Хотя эти две формулировки и позволяют поставить некоторые экспериментальные задачи, до настоящего времени экспериментальная работа в основном была сознательно направлена на решение проблемы, сформулированной в историческом плане. Условия, в которых эксперименты проводятся в лаборатории, не слишком сильно отличаются от условий, существовавших, как полагают, на первобытной Земле.

Неопределенность, обусловленная отсутствием детальных знаний первобытных геохимических условий, до некоторой степени снимается благодаря следующему обстоятельству: оказалось, что в экспериментах, моделирующих примитивную атмосферу, всегда образовывались α -аминокислоты, несмотря на то что исходные газовые смеси и источники свободной энергии были различными. Поэтому отсутствие сведений об относительной значимости каждого из источников свободной энергии, а также о том, что касается точного состава вторичной примитивной атмосферы, не обесценивают вывода, согласно которому в условиях примитивной атмосферы происходило обильное образование α -аминокислот. Однако мы все же нуждаемся в доказательствах, которые могли бы подтвердить наши соображения об основных свойствах примитивной атмосферы, например о том, что она имела в общем и целом *восстановительный* характер в отличие от современной, *окислительной*, атмосферы.

Точно так же, если окажется, что полимеризация биомономеров в биополимеры может происходить в разных экспериментальных условиях, причем комбинации этих условий, испытанные в каждом эксперименте, возможны с геохимической точки зрения (или по крайней мере более или менее соответствуют немногочисленным данным о характере поверхности первобытной Земли, имеющимся в нашем распоряжении), то тем самым будет получен ответ на один из главных вопросов, а именно могут ли полимеры возникать в естественных условиях неферментативным путем? Однако вполне возможно, что подробности этого процесса в том виде, в каком он в действительности протекал на первобытной Земле, мы так никогда и не узнаем.

До сих пор мы упоминали только о тех экспериментах, в которых исследовалась лишь какая-то крайне ограниченная часть молекулярной эволюции; в этих опытах испытывались довольно простые сочетания условий. Недавно был предложен другой экспериментальный подход. При этом в одном приборе воспроизводится гораздо более сложная комбинация условий, как предполагается, *полностью* моделирующая условия, существовавшие на побережье первичного океана [49].

Для того чтобы понять, на чем основан этот подход, необходимо рассмотреть одну из теорий происхождения самовоспроизводящихся макромолекулярных систем, что и будет сделано в гл. VII. Однако в большинстве модельных экспериментов, выполненных до настоящего времени, главный упор делался на получение тех или иных биохимических соединений, а не на поиск механизмов, с помощью которых эти соединения могли бы спонтанно организовываться в самосохраняющиеся, *динамические*, самовоспроизводящиеся химические системы.

Полагают, что решающим фактором в такого рода самоорганизации, возможно, послужило сложное микроскопическое окружение, в частности такие его детали, как дефекты в кристаллических решетках минералов или свойства микросреды вблизи определенных участков растущих полипептидов [49]. Поэтому логично было попытаться реализовать в ходе модельного эксперимента все те общие условия, которые были возможны на первобытной Земле. К таким условиям относится наличие стерильной морской воды, песка и глинистых минералов, восстановленных газов, ультрафиолетового излучения; необходимо также периодически наклонять аппарат — для моделирования приливов и отливов — и создавать чередование светового и темнового периодов — для моделирования суточного цикла освещенности. После запуска аппарата необходимо производить периодическое исследование различных частей системы для доказательства того, что вся эта химическая система, пребывающая в целом в хаотическом состоянии (исходное условие), проявляет тенденцию ко все более организованному поведению и в конечном счете к некоему подобию зачаточного самовоспроизведения.

Проведение такого опыта связано с весьма существенной трудностью: экспериментатору абсолютно неясно, что ему нужно искать. Какого рода явление следует считать знаком того, что перед нами живая система или система с тенденцией к превращению в живую? По-видимому, совершенно необходимо определить те минимальные требования, которым должна удовлетворять живая система. Хотя на первый взгляд эта задача кажется весьма простой, на самом деле она крайне сложна, и в научной литературе существуют большие разногласия на этот счет. Все три главные формулировки проблемы происхождения жизни, равно как и проблема поиска внеземной жизни, предполагают существование какого-либо определения понятия «жизнь». Напомним, что в начале этой главы речь шла о некой гипотетической первичной популяции микроорганизмов, сходных по своей организации с простейшими современными микроорганизмами. Можно думать, что свойства этих организмов помогут создать вполне пригодное для наших целей приблизительное определение первых проявлений жизни, так что можно будет представить себе, какого рода

явления следует искать, скажем, при проведении экспериментов, моделирующих примитивные условия, существовавшие некогда на морских побережьях. Прекрасно, если когда-нибудь нам удастся в такого рода модельном эксперименте наблюдать появление полностью сформированного организма. Но мы нуждаемся в каких-то критериях, которые могли бы помочь нам распознать *промежуточные* стадии динамического процесса самоорганизации. Трудности, возникающие при формулировке таких критериев, являются, вероятно, самым серьезным вызовом всем тем, кто занимается экспериментальным изучением проблемы возникновения жизни.

В следующей главе мы вкратце опишем немногочисленные известные ископаемые остатки древних организмов, относящиеся к докембрию, и методы, используемые для определения их абсолютного возраста. Гл. III посвящена обсуждению самых различных данных, используемых для подтверждения современных концепций о тех гипотетических процессах, которые привели к возникновению жизни на Земле.

ЛИТЕРАТУРА

1. О п а р и н А. И., The Origin of Life on the Earth, Academic Press, Inc., New York, 1957.
2. F l o r k i n M., Comparative Biochemistry, Academic Press, Inc., New York, 1964.
3. K e r k u t G. A., Implications of Evolution, Pergamon Press, New York, 1960.
4. М у н к W. H., М а с D o n a l d G. L. F., The Rotation of the Earth, Cambridge University Press, London, 1960.
5. A r r h e n i u s S., Worlds in the Making, H. Borns (trans.), Harper and Row, Publishers, Incorporated, New York, 1908.
6. Ш к л о в с к и й И. С., S a g a n C., Intelligent Life in the Universe, Holden-Day, San Francisco, 1966.
7. N a s o n A., Textbook of Modern Biology, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1965.
8. T h i m a n n K. V., The Life of Bacteria, The Macmillan Company, New York, 1955.
9. R u t t e n M. G., The Geological Aspects of the Origin of Life on Earth, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1962.
10. G l a e s s n e r M. F., Biol. Rev. Cambridge Phil. Soc., 37, 467 (1962).
11. E g l i n g t o n G., C a l v i n M., Sci. Am., 32 (January, 1967).
12. H o r o w i t z N. H., Science, 151, 789 (1966).
13. W e b s t e r ' s New Collegiate Dictionary, p. 773, G. C. Merriam Company, Springfield, Mass., 1953.
14. A r i s t o t t l e: De generatione animalium, A. L. Peck (trans.), Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1953.
15. St. Basil the Great, in: «A Select Library of Nicene and Post-Nicene Fathers of the Christian Church», ser. 2, vol. 8, p. 102, B. Jackson (trans.), Oxford University Press, London, 1895.
16. S i g h a r t J., Albertus Magnus, sein Leben und seine Wissenschaft, G. J. Manz, Regensburg, 1857.

17. Van Helmont J. B., *Ortus Medicinae*, p. 709, Mercurius van Helmont, Amsterodami, 1667.
18. Hawkins B. (trans.), личное сообщение.
19. Redi F., *Experiments on the Generation of Insects*, M. Bigelow (trans.), The Open Court Publishing Company, La Salle, Ill., 1909.
20. Bulloch W., *The History of Bacteriology*, Oxford University Press, London, 1936.
21. Needham J. T., *Phil. Trans. Royal Soc. London*, № 490, p. 615 (1949).
22. Schwann T., *Ann. Physik.*, 41, 184 (1837).
23. Cheyne W., W., *Antiseptic Surgery*, Smit, Elder and Co., London, 1882.
24. Original in Ref., 22; English translation in Ref., 27.
25. Pasteur L., *Ann. Physik.*, 64, 5 (1862).
26. Dubos R. J., *Pasteur and Modern Science*, Doubleday and Company, Inc., Garden City, N.Y., 1960.
27. Conant J. B., *Pasteur's and Tyndall's Study of Spontaneous Generation*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1953.
28. Pouchet F., *Hétérogénéité ou traité de la génération spontanée basé sur de nouvelles expériences*, J. B. Baillière et fils, Paris, 1859.
29. van Tieghem P., *Traité de botanique*, Libraire F. Savy, Paris, 1884.
30. Stern H., Nanney D. L., *The Biology of Cells*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1965.
31. Wohler F., *Pogg. Ann.*, 3, 177 (1825); 12, 253 (1828).
32. Richtmyer F. K., Kennard E. H., Lauritsen T., *Introduction to Modern Physics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1955.
33. Pannekoek A., *A History of Astronomy*, Interscience Publishers, New York, 1961.
34. Grabau A. W., *A Textbook of Geology*, D. C. Heath and Company, Boston, 1921.
35. Haldane J. B. S., *Rationalists Ann.*, 148 (1929).
36. Опарин А. И., *Происхождение жизни*, изд-во «Московский рабочий», М., 1924; Опарин А. И., *The Origin of life*, The Macmillan Company, New York, 1938.
37. Oro J., *Annals N.Y. Acad. Sci.*, 108, 464 (1963).
38. Miller S. L., *Science*, 117, 528 (1953).
39. Garrison W. M., et al., *Science*, 114, 416 (1951).
40. Miller S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2351 (1955).
41. Young R. S., Ponnamperna C., *Early Evolution of Life*, BSCS Pamphlet 11, D. C. Heath and Company, Boston, 1964.
42. Palm C., Calvin M., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2115 (1962).
43. Miller S. L., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life on the Earth*, p. 123, The Macmillan Company, New York, 1959.
44. Pirie N. W., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life Earth*, p. 76, The Macmillan Company, New York, 1959.
45. Urey H., *The Planets*, Yale University Press, New Haven, Conn., 1952.
46. Pattée H. H., Nord F. F. (ed.), *Advances in Enzymology*, vol. 27, p. 381, Interscience Publishers, New York, 1965.
47. Опарин А. И., *Life Its Nature, Origin and Development*, Oliver and Boyd Ltd., Edinburgh, 1961.
48. *Chem. Eng. News*, p. 39, August 8, 1966.
49. Pattée H. H., *Biophys. J.*, 1, 683 (1961); in S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 385, Academic Press Inc., New York, 1965 (*Происхождение предбиологических систем*, изд-во «Мир», М., 1966).
50. Schramm G., Fox S. W. (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 299, Academic Press, Inc., New York, 1965.

ГЛАВА II

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИЗНИ НА ЗЕМЛЕ

1. КОНЦЕПЦИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА

В этой главе мы рассмотрим два вопроса:

1. Как давно существует на Земле жизнь в любых ее проявлениях?

2. Как давно существует сама Земля как полностью сформированное сферическое тело?

Прежде чем заняться современными подходами к этим вопросам, обсудим наше самое непосредственное понимание «возраста». Разные люди имеют разный возраст — это звучит как банальность. Естественно, возраст человека изменяется на протяжении его жизни, и в большинстве случаев может быть установлен вполне точно. Тот факт, что возраст данного индивидуума легко определить, может показаться в высшей степени тривиальным и не имеющим отношения к интересующей нас проблеме. Однако критерии, которые лежат в основе определения возраста человека, не столь уж очевидны и их рассмотрение, как увидит читатель, поможет понять сущность гораздо более сложной проблемы — определения хронологического возраста жизни вообще.

Итак, во-первых, возраст данного индивидуума определяется числом лет, прошедших с момента его рождения. При этом совершенно не важно, когда образовались различные вещества (скажем, химические элементы, неорганические ионы и простые соединения, такие, как вода), входящие в состав его организма. Возраст человека — это по существу то время, в течение которого *некое* скопление материи *организовалось* в данное человеческое существо.

Во-вторых, сама возможность установления хронологии определяется тем, что человек с древнейших времен научился воспринимать некоторые общие и устойчивые периодические процессы, протекающие в природе. К ним относятся смена дня и ночи, смена лунных фаз, чередование времен года и находящееся в кажущемся соответствии с ним годовое движение солнца среди неподвижных звезд. Этот последний процесс дает нам единицу измерения времени, при помощи которой обычно оценивается хронологический возраст.

В-третьих, необходим какой-то надежный способ регистрации числа повторений определенного стандартного периодического

процесса, а именно обращения Земли вокруг Солнца на протяжении времени между рождением индивидуума и настоящим моментом. По-видимому, минимальное требование в данном случае — хорошая память и наличие некоторой системы отсчета. Однако без помощи записи любые определения возраста будут крайне приближенными и так или иначе будут вызывать сомнения, в особенности для лиц, имеющих большой возраст. Запись обеспечивает простой и надежный способ регистрации числа годовых циклов, прошедших с любого выбранного нами момента времени. Если каждому последовательному годовому циклу придать свой номер, получится календарь. В свою очередь он обеспечивает четкий способ определения абсолютного хронологического возраста: все, что необходимо в данном случае, — это сохранение записи, в которой зарегистрирован год рождения данного индивидуума. Этот же метод используется для людей, живших в разное время в прошлом, при условии, что имеется, кроме того, еще и запись года смерти.

Наличие записей позволяет определять возраст не только людей, но и неодушевленных предметов, событий и т. д. Имея в своем распоряжении документ, в котором зарегистрирован, скажем, год постройки того или иного здания, ничего не стоит определить его возраст. И в этом случае «возраст» опять-таки означает число лет, прошедших с тех пор, как строительные материалы впервые были организованы в данную конструкцию, и не относятся к возрасту самих материалов. Систематическое точное соотношение определенных календарных дат с различными объектами в конце концов позволяет выработать интуитивное понимание степени древности различного рода предметов материальной культуры, так что удается определять их возраст, уже не обращаясь непосредственно к календарю. Таким образом, возможно датировать различные предметы, представляющие историческую ценность, — керамические плитки, оружие, орудия труда и т. п., — хотя на них может и не быть никаких надписей, имеющих хронологический смысл. Однако во всех этих случаях требуется предварительное сравнение со сходными предметами, возраст которых известен.

Записи позволяют также обнаружить и точно датировать различные события человеческой истории даже в том случае, если к настоящему времени не сохранилось никаких других их следов. Но если мы, прослеживая хронологию истории человечества, попытаемся по сохранившимся документам представить себе возраст самого человечества, то обнаружим, что за пределами приблизительно 5000 лет фактически никаких документов не существует. Наиболее древние из известных письменных документов — например клинописные таблички, обнаруженные в долине Тигра и Евфрата, относят к периоду около 3000 лет до н. э. [1].

Это соответствует, по-видимому, наиболее раннему периоду возникновения письменности, и, следовательно, для абсолютной датировки более ранних периодов человеческой «истории» и тех эпох в истории Земли, которые предшествовали появлению человека, необходимо располагать какими-то другими данными.

Вероятно, самый широко известный пример того, как можно определять абсолютный возраст без помощи письменных памятников, — это подсчет числа годовичных колец на поперечных срезах стволов некоторых деревьев. Хотя при этом, естественно, и не используются какие-либо письменные документы, в которых была бы зафиксирована последовательность лет, тем не менее названный метод удовлетворяет тем основным требованиям, которые, как мы говорили, необходимо соблюдать при определении абсолютного возраста. Годичные кольца представляют собой реальные следы определенных биологических процессов, имеющих периодический характер [2]. Конечно, этот метод был бы неприменим, если бы не существовало корреляции между наблюдаемым характером годового роста ствола у современных деревьев, с одной стороны, и рисунком отдельных концентрических колец — с другой. Впрочем, в данном случае речь идет о возрасте деревьев, т. е. высокоразвитых форм живого, и потому этот метод совершенно непригоден для датировки процессов происхождения жизни. Небезынтересно, однако, что максимальный возраст современных деревьев, определенный посредством этого метода, не превышает нескольких тысяч лет. Для ископаемых деревьев необходимо отличать возраст от числа лет, прошедших со времени их гибели.

Существует еще один метод абсолютной датировки, в принципе сходный с методом подсчета годовичных колец у деревьев, но основанный на периодичности геологических, а не биологических процессов; он позволяет раздвинуть абсолютную временную шкалу далеко за пределы, ограниченные самыми ранними из сохранившихся письменных памятников. Этот метод заключается в подсчете числа чередующихся тонкозернистых и крупнозернистых прослоев в некоторых осадочных образованиях. Примером таких образований могут служить так называемые ленточные глины с типичным регулярным чередованием летних и зимних прослоев, отлагавшиеся в ледниковых озерах [2, 3]. Таким образом, простым подсчетом числа прослоев можно определить, сколько лет потребовалось для образования осадочного слоя данной мощности. Так определяют абсолютный возраст в несколько десятков тысяч лет, что соответствует времени, прошедшему с эпохи последнего оледенения.

Этот метод также удовлетворяет фундаментальным требованиям, предъявляемым к определениям абсолютного возраста. Годовую последовательность геологических процессов можно на-

блюдать в ледниковых озерах и в настоящее время. Каждый цикл приводит к появлению четкой и устойчивой системы слоев, годовых годовичным кольцам деревьев или знакам и символам сохранившихся исторических документов. В случае ленточных глин «записи» совершается при помощи геологических процессов (отложение осадочных пород). Численное «поименование» следующих друг за другом лет достигается посредством последовательного отложения правильно чередующихся слоев. Однако, так же как и с годовыми кольцами деревьев, мы здесь можем оперировать промежутками времени, исчисляемыми самое большее тысячами лет [3]. Это несколько не приближает нас к тем невероятно длительным промежуткам времени, которые соответствуют древнему возрасту нашей Земли.

Итак, мы рассмотрели те методы определения абсолютного возраста, которые заключаются в расшифровке тем или иным способом вполне осязаемых «записей», содержащих дискретное число четко распознаваемых знаков или структур, прямо соответствующих числу лет. Как мы уже видели, такие методы не позволяют нам углубиться в отдаленные времена земной истории. Теперь мы перейдем к рассмотрению группы методов, отличающихся от описанных выше в одном очень важном отношении: природные процессы, на которых основаны эти методы, не являются периодическими, а происходят непрерывно. Однако в каждом случае эти процессы можно наблюдать и в настоящее время, а их скорости вполне поддаются определению. Таковы, в частности, методы, в которых используются распад естественных радиоактивных изотопов; скорости распада этих изотопов удается очень точно измерить, даже несмотря на то, что в большинстве случаев эти скорости чрезвычайно малы.

Прежде чем перейти к обсуждению методов радиоактивной датировки, позволяющих получать наиболее надежную информацию о поистине необъятных промежутках времени, на протяжении которых протекала история Земли, рассмотрим два специфических и в некотором смысле более простых метода, уже отошедших в прошлое, несмотря на то что они были очень остроумно задуманы. Сейчас установлено, что эти методы приводят к весьма значительным ошибкам; тем не менее их разбор даст нам представление о тех величинах, которыми приходится оперировать при описании истории Земли.

Рассмотрим первый пример. В свое время была сделана попытка установить среднюю скорость связанного с эрозией отложения материалов, образовавших осадочные породы на протяжении геологического времени. Изверженные и метаморфические породы на суше непрерывно разрушаются в основном под действием выветривания и работы ручьев и рек [4]. Образующиеся при этом частицы горных пород переносятся потоками и в кон-

це концов отлагаются, образуя осадочные толщи; таковы, к примеру, илистые наносы, возникающие при разливах Нила.

Если бы удалось определить среднюю скорость, с которой в течение геологического времени увеличивается мощность осадочных отложений (предполагая, что процесс отложения является чисто кумулятивным процессом), можно было бы определить время, необходимое для образования этих толщ. Путь к решению вопроса дало следующее открытие [4]: в 1854 г. в Мемфисе, в дельте Нила, на глубине 2,7 м под слоем речных наносов была найдена статуя Рамсеса II, которая датируется приблизительно 1200 г. до н. э. Таким образом, средняя скорость накопления осадков составляет 2,7 м за 3000 лет, т. е. около 0,1 м за столетие. Различные определения средней мощности осадочных пород дают для земного шара в целом значения, лежащие в пределах от 750 до 2400 м [5]. Теперь подсчитаем время, необходимое для образования колонки осадков высотой, скажем, 1500 м, приняв за среднюю скорость отложения 0,1 м за 100 лет; ответ оказывается равным примерно 1,5 млн. лет.

Этот результат, конечно, всего лишь очень грубое приближение, характеризующее минимальный промежуток времени, необходимый для образования осадочных пород; дело в том, что те 2,7 м ила, под которыми была погребена статуя Рамсеса II, соответствуют гораздо более длительному промежутку времени, так как подобный расчет не учитывает уплотнение породы под нагрузкой вышележащих слоев, сопровождающееся удалением воды. Кроме того, осадочные породы сами участвуют в так называемом *геохимическом цикле*, превращаясь в метаморфические породы под действием высокого давления, как это происходит, например, в основании столба осадков [5]. Таким образом, фиксируемая в настоящее время общая мощность осадочных пород не может непосредственно служить мерилom количества осадков, отлагавшихся на протяжении геологического времени. Тем не менее на основании расчетов, проведенных описанным способом, можно считать, что возраст Земли должен исчисляться по меньшей мере миллионами лет.

Теперь рассмотрим метод определения минимального возраста океанов по скорости поступления растворенных солей в океаны из рек и ручьев [4]. Метод, по крайней мере в принципе, очень прост и заключается в простом сопоставлении двух величин: общего количества растворенных солей в современных океанах и общего количества растворенных веществ, поступающих в океаны за год. Первую цифру получить довольно легко, так как имеется много данных о содержании солей в различных участках океана; известен также приблизительный общий объем океанов ($1370 \cdot 10^6$ км³ [5]). Среднее содержание солей в океанах составляет около 3,6 г на 100 см³ воды, так что общее содержание солей равняется при-

мерно $50 \cdot 10^{21}$ г, или приблизительно $5 \cdot 10^{16}$ т [5]. Гораздо труднее получить вторую необходимую величину; у разных авторов ее значение колеблется от $1,6 \cdot 10^8$ [4] до $30 \cdot 10^8$ т/год [5]. Если принять, что средняя скорость поступления солей в океаны на протяжении всей истории их существования составляла примерно $5 \cdot 10^8$ т/год, то легко рассчитать время, необходимое для того, чтобы содержание солей поднялось от нуля до современной величины. Это время оказалось равным 100 млн. лет.

В этом расчете мы пренебрегли несколькими важными факторами [4]. Так, например, средняя скорость поступления солей в настоящее время, по-видимому, значительно выше, чем средняя скорость их поступления в течение геологического времени, так как, согласно многочисленным данным, на протяжении значительной части истории Земли ее рельеф был гораздо менее резким, чем в настоящее время. Поэтому и эрозия происходила в меньших масштабах. Вероятно также, что подъем ложа океана и образование суши сопровождалось удалением из океанов значительного количества солей, а последующие процессы эрозии возвращали их в океаны. Таким образом, значительная часть растворенных веществ, которые в настоящее время переносятся реками, вероятно, многократно проходила этот цикл. Поэтому для того, чтобы получить достаточно точное значение истинной скорости накопления солей в океанах, необходимо из общего количества солей, доставляемых крупными речными системами, вычесть количество солей, повторно включавшихся в цикл. В результате мы приходим к заключению, что даже время в 100 млн. лет едва ли является хотя бы минимумом для продолжительности геологического времени.

2. ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ

Осадочные породы

Теперь, когда читатель получил некоторое представление о проблеме абсолютной продолжительности геологических периодов и о тех многочисленных трудностях, с которыми связано точное определение таких больших промежутков времени, мы кратко рассмотрим другой способ определения возраста. Метод основан на том наблюдении, что осадочные породы во всем мире имеют более или менее «ритмичную» структуру, представленную системой залегающих один на другом пластов различной структуры, цвета и толщины [6]. Наличие такой системы слоев служит одним из главных отличительных признаков осадочных пород в противоположность изверженным и метаморфическим породам.

Образование осадков в дельте Нила служит примером начальных стадий формирования осадочных пород. В результате выве-

тривания происходит вынос некоторых компонентов из горных пород; эти вещества затем переносятся рекой к месту отложения. По мере того как увеличивается масса накопленного осадка, возрастает давление на нижележащие слои, вследствие чего происходят уплотнение и некоторое обезвоживание материала, слагающего эти слои. В конце концов образуется плотный, твердый слой горной породы [7]. Изменения в структуре и цвете последовательных слоев отражают различия в среднем составе материала, отлагавшегося на протяжении различных промежутков времени. Оценка относительного возраста осадочных образований производится на основе принципа суперпозиции, суть которого сводится к следующему: образование последовательных слоев происходило в строгом хронологическом порядке, так что нижележащие слои древнее тех, которые залегают выше [3].

«Классические» ископаемые остатки

Если бы удалось найти способ корреляции данной системы слоев, расположенных на одном участке, с другой системой, сформировавшейся одновременно с первой, на каком-то другом участке, то в таком случае для геологических процессов можно было бы установить хронологический порядок, охватывающий значительные промежутки времени вплоть до весьма отдаленных периодов земной истории. До сих пор мы почти не говорили об ископаемых остатках, сохранившихся от прошлых форм жизни, хотя абсолютный возраст земной жизни и составляет один из принципиальных вопросов, обсуждаемых в данной главе. По-видимому, именно сейчас как раз настал подходящий момент для того, чтобы рассмотреть данные об ископаемых остатках. Ископаемые остатки обнаружены в большинстве осадочных пород, и их присутствие в этих породах дает нам прекрасный метод соотношения одной системы слоев с другой даже в масштабах всей Земли. Дело в том, что разные слои содержат различные, очень характерные ассоциации ископаемых остатков [3].

Начнем с нескольких общих положений [8]. Прежде всего при исследовании все более глубоко лежащих слоев осадочных пород обнаруживается общая тенденция к уменьшению морфологической сложности ископаемых. Далее, с увеличением глубины слоев уменьшается число видов ископаемых остатков. И наконец, можно проследить на протяжении ряда слоев последовательности незначительно различающихся ископаемых остатков, относящихся к одному типу, например ископаемых морских гастропод. Все эти факторы согласуются с общей картиной возрастающей филогенетической дивергенции в ходе дарвиновской эволюции (гл. I).

Здесь важно упомянуть, что последовательность осадочных слоев можно отнести к двум большим эпохам, соответствующим двум эпохам в истории жизни. Это подразделение производится в зависимости от видов ископаемых остатков, преобладающих в каждой системе слоев. Если данный вид ископаемых остатков обнаруживается лишь в нескольких непосредственно соседствующих слоях, но при этом встречается в осадочных породах всего земного шара, то его можно использовать как своего рода «маркер» для сопоставления возраста различных слоев осадочных пород разной локализации. Допустим, такую *руководящую* окаменелость находят в многочисленных удаленных друг от друга слоях; в этом случае вполне разумно было бы предположить, что соответствующие слои образовались в одно и то же время. Используя несколько таких руководящих ископаемых (к их числу относится, в частности, морское беспозвоночное *Hypothyridina cuboides* [4]), удастся расположить многие области земного шара на одной относительной временной шкале, хотя мы еще не располагаем способами определения абсолютного возраста эпох, соответствующих нашему геологическому разрезу в глобальном масштабе. Однако, поскольку геологи и палеонтологи уже провели детальное исследование ископаемых остатков и решили многие проблемы установления относительного возраста задолго до того, как во всеобщее употребление вошли методы радиоактивной датировки, соотнесение абсолютной временной шкалы со шкалой геологического разреза превратилось в крайне несложную операцию.

Казалось бы, зная абсолютный возраст наиболее древних земных осадков, можно определить и возраст земной жизни. Однако количество ископаемых остатков резко уменьшается задолго до того, как мы достигаем наиболее древних осадочных пород [9]. Этот резкий скачок отмечается как раз на границе между кембрием и докембрием — именно в это время впервые появляются многочисленные виды организмов с хорошо сохраняющимися твердыми покровами, такими, как раковины. В более глубоко лежащих слоях сохранившиеся остатки живых организмов крайне скудны. Немногочисленные скопления ископаемых остатков докембрийского периода, обнаруженные до настоящего времени, состоят в основном из таких организмов, как радиолярии и ракообразные; все это организмы, стоящие на эволюционной лестнице выше, нежели та гипотетическая первичная популяция протобактерий, о которой шла речь в гл. I [3, 9]. К счастью, недавно были обнаружены ископаемые остатки некоторых очень древних микроорганизмов докембрийского периода, напоминающих синезеленые водоросли и бактерии. Мы еще поговорим подробно об этих замечательных находках.

Итак, ясно, что определение абсолютного возраста возможно лишь в том случае, если:

1) существуют сохранившиеся следы некоего кумулятивного геологического или биологического процесса, который может быть либо периодическим, либо постоянным;

2) соответствующий зависящий от времени процесс наблюдается и в настоящее время, причем его абсолютная скорость поддается измерению.

Методы датировки, основанные на циклических процессах, период которых равен одному году, позволяют определять максимальный возраст, исчисляемый величинами порядка нескольких тысячелетий. Методы, основанные на очень медленных, кумулятивных геологических процессах, охватывают промежутки времени, исчисляемые сотнями тысяч лет, но и это все еще не отражает огромного возраста Земли.

Далее, мы уже подчеркивали, что для многих классических ископаемых остатков была установлена *относительная* хронология путем сопоставления соответствующих слоев, находящихся в далеко отстоящих друг от друга географических точках. Надежное определение абсолютного возраста для нескольких ключевых пунктов глобальной геологической шкалы, таких, как рубежи каждой из больших эпох, позволило бы составить абсолютную временную шкалу для значительной части существовавших в прошлом форм земной жизни. Для этого необходимо воспользоваться недавно разработанным весьма сложным методом радиоактивной датировки. Кумулятивный, зависящий от времени процесс, на котором основан этот метод, представляет собой распад некоторых нестабильных атомных ядер с большим периодом полураспада, входящих в состав земных пород. В последующих разделах мы более подробно обсудим, каким образом с помощью «радиоактивных часов» удастся оценить возраст земной жизни и самой Земли.

3. РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ КАК ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЧАСЫ

Основные принципы

Любой образец изверженной породы содержит большое число различных минералов, которые состоят из определенных атомов, образующих высокоупорядоченные кристаллические решетки [5]. Элементы, наиболее часто встречающиеся в породообразующих минералах земной коры, можно расположить в следующий ряд (в порядке уменьшения их распространенности): O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, и K; кроме этих элементов в состав минералов входят также многие другие, но уже в виде минорных компонентов [5].

Атомы фиксированы в ячейках кристаллических решеток благодаря действию весьма значительных электростатических сил.

Хотя на наружных поверхностях кристаллов возможны в ряде случаев медленные химические изменения, внутри кристаллических решеток практически не происходит никакого обмена (например, замещения одних атомов на другие). Таким образом, относительное расположение атомов может оставаться неизменным на протяжении значительных промежутков времени. Поскольку любой существующий в настоящее время образец изверженной породы сформировался некогда путем кристаллизации составляющих его минералов в процессе охлаждения расплавленной магмы, за абсолютный возраст этой породы можно принять число лет, прошедших с тех пор, как завершился процесс кристаллизации [5, 10]. Для осадочного слоя подобное определение абсолютного возраста было бы неправомерным. Составляющие его минералы уже существовали на протяжении различных неизвестных промежутков времени в других осадках или же в изверженных или метаморфических породах до того, как они подверглись процессу выветривания и попали в конце концов в данный слой осадков. Абсолютный возраст рудных жил соответствует времени, прошедшему с тех пор, как произошло отложение рудных минералов либо из газовой фазы магмы, либо из горячего водного раствора [3].

Заслуживает упоминания одно важное свойство порообразующих минералов. Хотя элементарный состав любого образца минерала представляет собой вполне определенный и доступный измерению параметр, в субмикроскопических областях кристаллических решеток возможны случайные нарушения ионного состава [5]. Обычно в повторяющейся пространственной конфигурации решетки некоторые ионы преобладают, причем ионы каждого элемента занимают вполне определенные узлы. Рассмотрим, к примеру, биотит. Общий состав этой стабильной слюды, встречающейся в граните и часто используемой при определениях абсолютного возраста, может быть охарактеризован следующей формулой: $K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Содержание железа и магния в отдельных образцах слюды непостоянно, но оно варьирует в некоторых совершенно определенных пределах. Помимо фигурирующих в формуле элементов кристаллы содержат также небольшие варьирующие количества многих других элементов. В некоторых минералах встречаются в ничтожных количествах представители чуть ли не всей периодической системы.

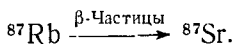
Очевидно, минералы нельзя рассматривать как истинные химические соединения в обычном смысле слова, поскольку разные образцы могут иметь различный состав. Минорные компоненты включаются в состав минерала в процессе его кристаллизации из магмы и служат обычно постоянной характеристикой кристал-

лической структуры. Специфическая трудность возникает, однако, в связи с инертными газами. Поскольку они способны принимать участие в лучшем случае лишь в очень слабых химических взаимодействиях, они могли, по-видимому, покидать кристаллическую решетку минерала на протяжении геологического времени [11]. Этот факт будет иметь для нас большое значение в связи с двумя основными методами радиоактивной датировки, которые мы будем рассматривать.

Большинство атомов в кристаллах минералов имеет стабильные ядра, которые, вероятно, не изменились со времени происхождения самих элементов и, несомненно, со времени включения их в состав кристаллической решетки. Каждый элемент, присутствующий в любом образце породы, имеет несколько изотопов. Возможность определения абсолютного возраста образцов изверженной породы основана на том замечательном факте, что некоторые изотопы нестабильны и в результате характерных ядерных превращений переходят в стабильные изотопы других химических элементов [10]. Например, один из изотопов калия, постоянно встречающегося в горных породах, претерпевает непрерывное превращение в аргон и кальций согласно следующей схеме [3, 10]:



Изотоп рубидия, способного замещать калий в кристаллических решетках минералов, превращается в единственный дочерний продукт, а именно в изотоп стронция [3, 10]:



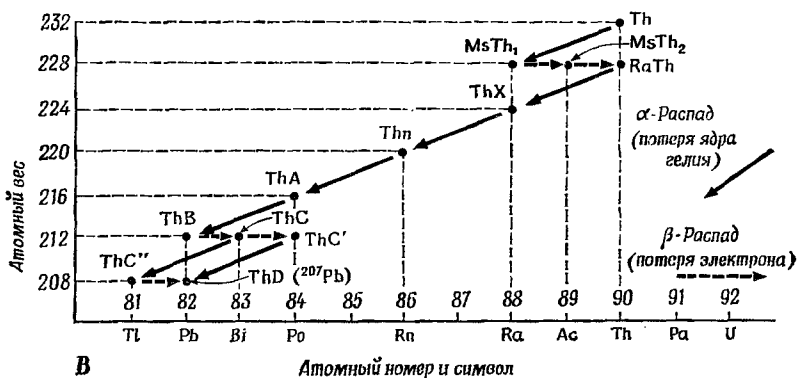
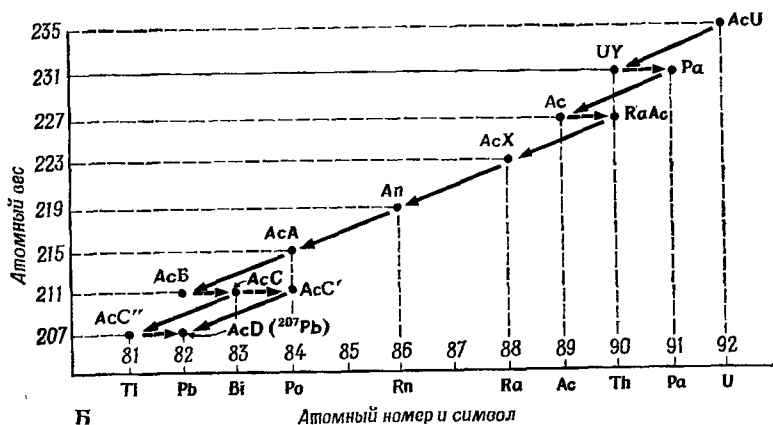
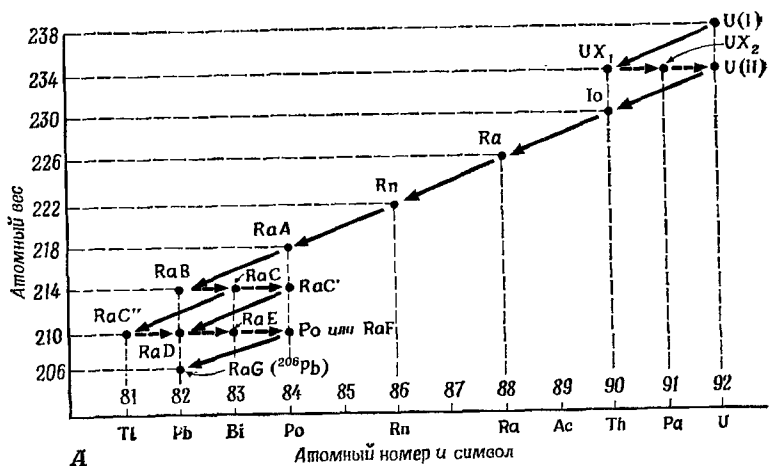
Изотопы ${}^{40}\text{K}$ и ${}^{87}\text{Rb}$ относят к так называемым *радиоактивным* изотопам: при ядерных превращениях, которым они подвергаются, испускается характерное излучение, которое легко обнаружить. Оба упомянутых процесса детально исследованы в лаборатории, а их скорость измерена с большой точностью. Скорость распада обычно характеризуют так называемым *периодом полураспада*, который представляет собой время, необходимое для превращения половины исходного числа радиоактивных атомов в стабильные дочерние продукты. Для ${}^{40}\text{K}$ период полураспада равен 12,4 млрд. лет. Для ${}^{87}\text{Rb}$ это значение еще выше и составляет $47 \cdot 10^9$ лет [12]. А период полураспада ${}^{14}\text{C}$, вероятно самого известного из всех радиоактивных изотопов, используемых для определения абсолютного возраста в истории и археологии, составляет всего 5680 лет [12].

Тяжелые радиоактивные элементы уран и торий присутствуют в небольших, но измеримых количествах во многих минералах, а в некоторые из них они входят в качестве основных компонентов; так, UO_2 и ThO_2 составляют главную часть уранита [3, 13]. С точки зрения проблемы абсолютного возраста нас будут интересовать три изотопа этих элементов, а именно ^{235}U (период полураспада $\tau = 0,7$ млрд. лет), ^{238}U ($\tau = 4,5$ млрд. лет) и ^{232}Th ($\tau = 13,9$ млрд. лет) [12]. Каждый из этих изотопов служит исходным элементом в характерной сложной последовательности процессов радиоактивного распада, завершающихся образованием стабильных изотопов свинца. Схема всех трех процессов представлена на фиг. 10.

В принципе все вышеупомянутые радиоактивные изотопы мы вправе использовать в качестве своего рода геологических часов, по которым можно определять абсолютный возраст изверженных пород и руд, содержащих эти изотопы. Они претерпевают превращение, которое в настоящее время умеют легко обнаруживать, а именно радиоактивный распад, приводящий к непрерывному накоплению идентифицируемых стабильных дочерних продуктов. Несмотря на то что скорость распада некоторых изотопов чрезвычайно мала, она может быть точно измерена с помощью соответствующего электронного оборудования.

Для того чтобы понять, как этот метод применяют на практике, рассмотрим пример с черной слюдой гранитов — биотитом [10]. Биотит богат калием. В узлах его кристаллической решетки, занятых атомами калия, преобладает изотоп ^{39}K , имеющий стабильное ядро. Однако в немногочисленных узлах присутствует радиоактивный изотоп ^{40}K . В течение любого заданного промежутка времени, скажем 1000 или 1 000 000 лет, определенное число атомов ^{40}K подвергается спонтанному распаду с образованием атомов ^{40}Ar и ^{40}Ca , которые остаются фиксированными в исходных узлах кристаллической решетки. Доля числа распадов, приводящих к образованию ^{40}Ar , со временем не меняется и равна 12% [10, 12]. С течением времени за счет распада ^{40}K происходит накопление двух дочерних продуктов. Для установления возраста требуется просто определить содержание в образце ^{40}K и ^{40}Ar (как мы увидим далее, определять количество ^{40}Ca в минерале не обязательно). Такого рода измерения можно произвести очень точно методом масс-спектрометрии при условии, что опасность загрязнения образца ^{40}Ar из воздуха будет сведена к минимуму [10]. Далее, необходимо вывести математическое уравнение, связывающее количества материнских и дочерних элементов в образце породы с ее абсолютным возрастом. Для этого рассмотрим сначала общий закон радиоактивного распада:

$$P(t) = P(0)e^{-\lambda t}, \quad (1)$$



Ф и г. 10. Схемы распада естественных радиоактивных элементов в рядах урана, актиния и тория.

А — семейство урана I; Б — семейство актиния; В — семейство тория.

где $P(t)$ — число атомов (в данном образце минерала с известной массой) материнского радиоактивного изотопа, оставшегося в кристаллической решетке минерала по прошествии времени t после кристаллизации магмы; $P(0)$ — число атомов материнского изотопа, присутствовавших в минерале в момент его кристаллизации; время t идентично абсолютному возрасту образца минерала. Постоянная радиоактивного распада λ связана с периодом полураспада соотношением $\lambda = \ln 2 / \tau$. Закон радиоактивного распада просто описывает тот экспериментальный факт, что за равные промежутки времени в дочерние продукты превращается постоянная доля имеющихся радиоактивных атомов. Далее мы будем обозначать дочерние продукты общим символом D .

Если принять, что наш образец представлял собой *замкнутую систему* все время своего существования (т. е. что он не терял и не приобретал никаких атомов материнских или дочерних изотопов или каких-либо промежуточных изотопов — для случая распада урана и тория), то общее число материнских и дочерних атомов можно считать постоянным и написать следующее уравнение:

$$P(0) = P(t) + \Delta D, \quad (2)$$

где ΔD — общее число атомов дочерних элементов радиогенного происхождения, образовавшихся за все время существования образца.

Теперь обратимся к интересующему нас конкретному методу датировки, основанному на распаде ^{40}K . В данном случае ΔD складывается как из атомов ^{40}Ar , так и из атомов ^{40}Ca . Но мы знаем, что доля распадов, приводящая к образованию ^{40}Ar , постоянна и составляет 12%, следовательно, мы можем написать

$$\Delta D_A = 0,12 [P(0) - P(t)], \quad (3)$$

где ΔD_A — число атомов ^{40}Ar , образовавшихся радиогенно за время существования минерала. Член, заключенный в квадратные скобки, обозначает число атомов ^{40}K , претерпевших радиоактивный распад. Решая уравнение (1) относительно $P(0)$ и подставляя результат в уравнение (3), получаем

$$\frac{\Delta D_A}{P(t)} = 0,12 (e^{\lambda t} - 1). \quad (4)$$

На практике удается измерить только *общее количество* дочерних продуктов. Однако нельзя исключить возможность того, что в момент образования минерала он уже содержал некоторое количество дочернего продукта. Поэтому общее количество ^{40}Ar [$D_A(t)$] представляет собой сумму

$$D_A(t) = D_A(0) + \Delta D_A, \quad (5)$$

где $D_A(0)$ — количество ^{40}Ar в минерале в начальный момент. К счастью, оказалось, что аргон, по-видимому, не включается в растущую кристаллическую решетку минералов, образующихся при охлаждении магмы [5, 10], и поэтому можно приять, что $D_A(0) = 0^1$ и, следовательно, $D_A(t) = \Delta D_A$.

Тогда уравнение (4) можно записать в виде

$$\frac{D_A(t)}{P(t)} = 0,12 (e^{\lambda t} - 1). \quad (6)$$

Решая его относительно t , получаем

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{D_A(t)}{0,12 P(t)} + 1 \right]. \quad (7)$$

Сходные уравнения могут быть выведены и для других широко применяемых методов радиоактивной датировки. В следующем разделе мы проиллюстрируем использование таких уравнений на конкретном примере определения абсолютного возраста.

Наш краткий обзор общих принципов радиоактивной датировки, быть может, создаст у читателя впечатление, что эти методы относительно просты и позволяют получать прямые ответы. Однако такое впечатление будет ошибочным. Не говоря уже о том, что для точного измерения ничтожных количеств радиогенных изотопов требуется чрезвычайно сложное оборудование², приходится учитывать также недостаточную надежность предпосылок, на которых основан этот метод. В частности, это касается допущения, согласно которому данный образец горной породы всегда представлял собой замкнутую систему. Это в особенности относится к свинцовым методам, так как при этом в качестве одного из промежуточных продуктов образуется газообразный элемент — радон (фиг. 10), способный диффундировать в породах на протяжении геологических эпох; в результате возраст, определенный описанным методом³, оказывается заниженным. Известно также, что кислые грунтовые воды удаляют из торийсодержащих минералов преимущественно ^{208}Pb , и в результате возраст, определяемый ^{232}Th — ^{208}Pb -методом, оказывается существенно

¹ В случае уран-свинцового и торий-свинцового методов такое упрощение неприемлемо, так как при кристаллизации минералов уже вначале обычно присутствуют различные количества радиогенных изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb [10, 11].

² Элементарные и четкие сведения об устройстве такого оборудования читатель найдет в превосходных обзорах Руттена [3] и Херли [10].

³ Такого рода утка может быть довольно интенсивной в некоторых очень древних породах, богатых ураном, в которых из-за сильного внутреннего облучения возникли многочисленные нарушения в структуре кристаллических решеток.

ниже, чем при определении другими методами [15]. Аргон также медленно улетучивается из некоторых (но не всех) минералов, содержащих калий. Таким образом, для определения абсолютного возраста подходит отнюдь не любой образец руды или изверженной породы.

Критерием того, что данный образец пригоден для проведения определений абсолютного возраста и что полученные результаты достаточно надежны, служит сравнение результатов, полученных на этом образце при помощи двух или более различных изотопных методов. Если результаты сильно расходятся, метод непригоден. В то же время если различные методы дают близкие результаты, то, по-видимому, полученные величины отражают истинный возраст породы, поскольку маловероятно, чтобы разные изотопы исчезали из кристаллической решетки минерала с одинаковой скоростью. Пример такой «согласованности» результатов дает определение возраста образцов биотита, собранных в штате Колорадо. Их возраст, определенный при помощи модифицированного свинцового метода (определялось отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), составляет 1,7 млрд. лет, что незначительно отличается от величины, полученной при использовании $^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$ -метода (1,65 млрд. лет) [16].

Главное положение, на котором зиждется самая возможность применения обсуждаемых радиоактивных методов для определения абсолютного возраста, сводится к тому, что абсолютные скорости распада различных изотопов оставались постоянными на протяжении геологического времени. Если когда-либо в прошлом скорости распада радиоактивных изотопов заметно отличались от скоростей, наблюдаемых в настоящее время, то вполне очевидно, что наши результаты будут совершенно неправильными. Положение о неизменности скоростей радиоактивного распада является частным случаем более общей «унитарной» доктрины, обсуждавшейся в гл. I. Мы уже отмечали, что фактически единственное более или менее прямое доказательство, подтверждающее правильность этой доктрины, мы получаем для случая радиоактивного распада некоторых изотопов из семейства урана, протекающего с испусканием α -частиц. Речь идет о так называемых плеохроичных ореолах, различимых под микроскопом в некоторых породах, где имеется вкрапленность урановых минералов [3, 20]. Отчетливая выраженность этих ореолов служит свидетельством постоянства физических параметров, связанных с процессом α -распада.

Теперь мы перечислим все требования к образцу минерала и прочие требования, соблюдение которых обеспечивает надежность определений абсолютного возраста.

1. Образец должен быть взят либо из изверженной породы, либо из рудной жилы. Способы образования большинства мета-

морфических или осадочных пород исключают возможность однозначного определения возраста при помощи изотопного метода.

2. Образец должен содержать измеримые количества материнских изотопов и стабильных дочерних продуктов радиоактивного распада. Абсолютные скорости этих процессов распада должны быть точно известны.

3. Период полураспада родительских изотопов должен быть сравним с абсолютным возрастом минерала. Если период полураспада данного изотопа очень мал по сравнению с абсолютным возрастом породы, то это означает, что изотоп уже давно полностью исчез из породы. И действительно, в древних породах не обнаруживаются быстро распадающиеся изотопы, скажем ^{59}Fe ($\tau = 45$ дней) [12]. Исключения составляют промежуточные изотопы, возникающие при распаде урана и тория. Хотя некоторые из них имеют периоды полураспада, измеряемые секундами или минутами, их все же можно обнаружить в очень малых количествах в образцах пород. Если период полураспада материнского изотопа на несколько порядков выше абсолютного возраста докембрийских пород, то за время существования минерала не будет происходить сколько-нибудь заметного распада. Естественно, что такие изотопы классифицируются как нерадиоактивные.

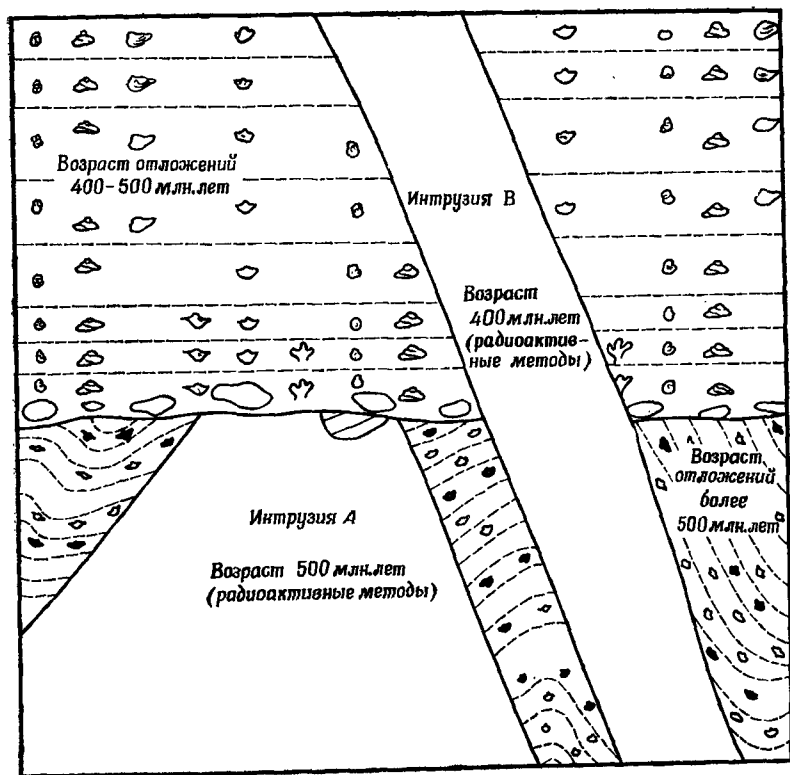
4. Минерал должен оставаться замкнутой системой в том, что касается потерь или приобретения материнских, промежуточных и дочерних изотопов, на протяжении всего времени существования. Если результаты определения возраста породы двумя или более изотопными методами совпадают, то образец, по-видимому, удовлетворяет этому критерию.

5. Должны существовать методы точного определения количества дочерних изотопов, включенных в минеральную решетку в момент кристаллизации.

6. Должны существовать экспериментальные способы определения степени загрязненности образца радиогенными изотопами, которые попадают в образец извне в процессе лабораторных исследований.

7. Должна быть справедливой «унитарная» доктрина, по крайней мере в том, что касается радиоактивного распада соответствующих изотопов.

Как мы указывали выше, определение возраста древних докембрийских образований изотопными методами может быть проведено только для рудных отложений или изверженных пород. Однако нашей первоначальной целью было установление абсолютной временной шкалы для осадочных пород, так как только в них содержатся остатки древних форм жизни. Возможно ли каким-то образом соотносить абсолютный возраст изверженных пород с абсолютным возрастом слоев геологической колонки? Ответ, к счастью, оказывается положительным. Осадочные породы



Ф и г. 11. Один из возможных подходов к определению относительного и абсолютного возраста в геологии.

Внизу — разрез более древних осадков, нарушенных в процессе складкообразования. К концу орогенического периода в осадки проникла магма. В результате образовалась изверженная порода (интрузия А). Обнажившиеся на поверхности складки в дальнейшем подверглись выветриванию и размытию, после чего на них был отложен слой более молодых осадков. В своем основании последние содержат гальку изверженной породы интрузии А, так что интрузия А древнее слоев осадков, залегающих над ней. Позднее в древние и более молодые породы внедрилась еще одна порция магмы (интрузия В). Относительный возраст более молодых осадков в данном разрезе может быть установлен исходя из взаимного положения отдельных слоев. Относительный возраст всей толщи осадков, развитой на обширной площади, может быть установлен с помощью руководящих ископаемых остатков, обнаруживаемых в данной толще пород. Аналогичный метод может быть применен к слою пород более древних осадков. Хотя слои последних деформированы, тем не менее нижние слои от верхних отличить можно, так как руководящие окаменелости в процессе складкообразования сохраняются.

Интрузия А относительно моложе слоев осадков, в которые она внедрилась, и древнее вышележащих слоев. Относительный возраст интрузии В меньше, чем возраст вышележащих слоев осадков, изображенных в верхней части фигуры, и значительно меньше возраста нижележащих слоев.

Можно определить абсолютный возраст обеих интрузий. В то же время абсолютный возраст осадков может быть найден лишь приближенно; можно утверждать только, что данный осадочный слой древнее или моложе данной интрузии [3].

часто прорываются интрузиями, имеющими различный возраст [3]. Типичный случай представлен на фиг. 11. В подписи к фиг. 11 указаны те геологические процессы, в результате которых могла образоваться эта частная система осадочных слоев. Достаточно сказать, что интрузия *A* должна быть древнее находящихся над ней слоев, но моложе тех слоев, в которые она внедрилась. Точно так же интрузия *B* должна быть моложе всех верхних и нижних слоев отложений, которые она прорвала. Таким образом, по абсолютному возрасту интрузии *B* устанавливается минимальный возраст верхних слоев. Если исходить из принципа суперпозиции, возраст слоев, лежащих на кровле интрузии *A*, должен составлять около 500 млн. лет, тогда как возраст слоев, лежащих вблизи верхних границ интрузии *B*, должен быть равным примерно 400 млн. лет. Таким методом была определена продолжительность всех периодов геологической колонки. В частности, границу кембрий — докембрий датируют 600 млн. лет.

Пример определения абсолютного возраста

Для того чтобы читатель постиг хотя бы основы применения описанных методов для определения абсолютного возраста в лаборатории, мы подробно рассмотрим применение ^{87}Rb — ^{87}Sr -метода датировки [17]. В качестве примера возьмем обнажения очень древних гранитов в центральном Трансваале (Южная Африка). Большие массивы обнаженных гранитов обнаружены во многих областях Южной Африки; они известны как наиболее древние породы земного шара [18]. Для нас они представляют особый интерес, так как по крайней мере на одном участке в осадочных породах, стратиграфически сопоставимых с гранитами, были обнаружены остатки древних бактерий [19].

Теперь рассмотрим образцы, собранные в одном и том же пласте, но в разных областях Трансваала [17]. Для того чтобы определить абсолютный возраст этих образцов рубидий-стронциевым методом, необходимо определить в них общее содержание ^{87}Rb и ^{87}Sr и выяснить, какая часть общего ^{87}Sr была включена в породу во время первоначальной кристаллизации. Зная все это, можно рассчитать возраст при помощи уравнения, которое представляет собой несколько модифицированный вариант уравнения (7):

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}^*}{{}^{87}\text{Rb}} + 1 \right), \quad (8)$$

где ${}^{87}\text{Rb}$ — общее число атомов ^{87}Rb , а ${}^{87}\text{Sr}^*$ — общее число атомов ^{87}Sr (на 1 г породы), образовавшихся радиогенно из ^{87}Rb за время существования образца. Дробная константа, т. е. 0,12, в урав-

нении (7) не входит в уравнение (8), так как ^{87}Rb превращается только в ^{87}Sr (см. стр. 68).

Сначала обломки гранита размельчают и тщательно перемешивают, вслед за этим небольшие количества порошка (≈ 1 г) отвешивают для анализа. Образцы обрабатывают сначала HF для удаления кремния в виде газообразного SiF_4 , а затем — HClO_4 ; при этом образуются перхлораты различных катионов, в том числе Rb^+ и Sr^{2+} . После высушивания смеси перхлораты переносят в известный объем 3 н. HCl . Концентрации изотопов рубидия и стронция в растворе определяют методом масс-спектрометрии. При помощи этого метода разные изотопы определяют по различию отношений заряда к массе [20].

Прежде чем приступить к анализу при помощи масс-спектрометра, из каждого раствора желательно выделить отдельные относительно чистые фракции рубидия и стронция. Этого легко добиться с помощью простых химических методов в сочетании с ионообменной хроматографией на подходящей смоле. Затем каждую фракцию подвергают масс-спектрометрии и посредством усиления ионных потоков определяют отношение изотопов. Абсолютные количества ^{87}Rb и ^{87}Sr в данном образце определяют методом «изотопного разведения» [17, 20]. Для этого в растворы вносят известные количества контрольных изотопов (^{87}Rb и нерадиогенного изотопа ^{86}Sr) и вновь определяют отношение изотопов. Далее при помощи простого расчета легко найти искомые величины [17].

Нахождение доли радиогенного стронция-87 (т. е. $^{87}\text{Sr}^*$) представляет наибольшие экспериментальные трудности. В работе, из которой мы взяли описываемый пример, эта проблема была решена следующим образом: отношение стронция-87 радиогенного происхождения к рубидию-87 [$^{87}\text{Sr}^*/^{87}\text{Rb}$; см. уравнение (8)] определялось графически на основании изотопных данных, полученных для ряда пород из одного и того же пласта, характеризующихся различными отношениями *общего* содержания рубидия к *общему* содержанию стронция (rb_i/sr_i). Тот факт, что это отношение может различаться от породы к породе, сам по себе не означает того, что исследуемые образцы пород имеют различный абсолютный возраст; о нем можно судить только на основании отношения содержания ^{87}Sr и ^{87}Rb .

В табл. 1 представлены результаты определений содержания изотопов рубидия и стронция в пяти различных образцах гранита. Величины, приведенные в первом столбце, получены непосредственно при помощи масс-спектроскопического анализа экстрактов пород. Величины, приведенные во втором и третьем столбцах, получены методом изотопного разведения. Отношения, представленные в четвертом столбце, рассчитаны по данным, представленным во втором и третьем столбцах. Если изотопные

Таблица 1

Содержание рубидия и стронция в пяти образцах древнего гранита (собраны в Южной Африке [17]) по данным масс-спектрометрии

Номер образца	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	^{86}Sr	^{87}Rb	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$
1	0,753	32,2 ¹⁾	30,4 ¹⁾	0,934
2	0,789	26,7	46,7	1,729
3	0,862	17,3	58,3	3,321
4	0,915	13,7	62,1	4,488
5	1,089	12,1	101,7	8,321

1) Содержание в микрограммах на 1 г породы.

отношения, соответствующие каждому образцу, принять за координаты точек на координатной плоскости, то эти точки лягут на прямую, описываемую уравнением

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \left[\frac{^{87}\text{Sr}^*}{^{87}\text{Rb}} \right] \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} + \left[\frac{^{87}\text{Sr}_0}{^{86}\text{Sr}} \right], \quad (9)$$

где $^{87}\text{Sr}_0$ — количество стронция-87, присутствовавшего в образце во время кристаллизации. Члены уравнения, находящиеся за скобками, могут варьировать для разных образцов, но если все эти образцы имеют одинаковый возраст (как об этом можно судить по их стратиграфическому положению), то заключенные в скобки члены постоянны. Тогда искомое отношение, т. е. $^{87}\text{Sr}^*/^{87}\text{Rb}$, равно тангенсу угла наклона полученной прямой, который в данном случае составляет 0,0455. Подставляя эту величину в уравнение (8) и принимая $\lambda = 1,39 \cdot 10^{-11}$ лет⁻¹, получаем для абсолютного возраста этих образцов гранита следующее значение:

$$t = \frac{1}{1,39 \cdot 10^{-11} \text{ лет}^{-1}} \ln (0,0455 + 1) = 3,2 \text{ млрд. лет.}$$

Описанный метод не требует точного определения количества $^{87}\text{Sr}_0$ в различных образцах. Однако численные значения этого параметра можно получить путем расчета: точка пересечения прямой с осью ординат дает значение $^{87}\text{Sr}_0/^{86}\text{Sr}$, а количества ^{86}Sr могут быть взяты из табл. 1. Тот факт, что отношение $^{87}\text{Sr}^*/^{87}\text{Rb}$ постоянно для всех образцов пород, говорит о том, что граниты оставались закрытыми системами со времени первоначальной кристаллизации.

Сходные измерения были выполнены на многих других образцах древних грантов Южной Африки; их возраст, определенный этим способом, достигает 3,4 млрд. лет [18]. В некоторых случаях оказалось возможным подтвердить значения возраста, полученные Rb — Sr-методом, при помощи калий-аргонового и различных свинцовых методов. Хотя отдельные методические детали определения возраста могут варьировать в зависимости от типа породы или по воле экспериментатора, основные особенности, характерные для разобранного примера, сохраняются фактически во всех методах датировки, на которые мы будем ссылаться при обсуждении ископаемых остатков докембрийского периода. А теперь, после этого несколько затянувшегося экскурса в методологию датировки, рассмотрим проблему возраста Земли.

Возраст Земли

Прежде всего следует определить смысл понятия «возраст Земли». Если в качестве рабочей гипотезы принять гипотезу холодного, планетезимального, образования солнечной системы (см. гл. III, разд. 3), то за начало отсчета наиболее уместно принять такой момент, когда консолидированная земная масса начинает дифференцироваться на кору и мантию. Как мы увидим в следующей главе, на протяжении значительного периода ранней истории Земли происходило выделение расплавленного железа в ядро, и, следовательно, этот период здесь рассматриваться не будет.

Так как возраст древнейших земных пород, определенный самыми надежными методами, составляет более 3 млрд. лет [18], Земля должна иметь *по меньшей мере* тот же возраст. В таком случае наша проблема заключается в том, чтобы определить время, прошедшее с «момента» образования коры до начала кристаллизации этих древних пород земной коры.

Один из возможных подходов к решению проблемы — оценка среднего относительного содержания изотопов урана и свинца в образованиях земной коры. Если предположить, что со времени своего формирования кора остается замкнутой системой (по крайней мере в отношении содержания урана и свинца), то, зная содержание радиогенных изотопов ^{207}Pb и ^{206}Pb , при условии, что нам известны периоды полураспада изотопов урана, можно оценить возраст Земли. Однако нам необходимо также знать начальное содержание ^{206}Pb и ^{207}Pb в коре, для того чтобы определить, какая часть современного радиогенного Pb образовалась в результате распада урана на протяжении истории Земли. Иначе говоря, нам необходимо выяснить соответствующие значения параметра $D(0)$ в уравнении (5). Нет причин полагать, что эти изотопы отсутствовали в первичной земной коре. Однако мы мо-

жем оценить *верхний предел* возраста Земли, если просто примем, что среднее содержание ^{207}Pb в современной земной коре *всего* определялось распадом ^{235}U . Результат оказывается равным 5,5—6,0 млрд. лет [10]. Таким образом, величина возраста Земли лежит где-то между 3,2 и 5,7 млрд. лет.

Наша проблема была бы безнадежно трудной, если бы не то счастливое обстоятельство, что отношение изотопов свинца в первичной земной коре удастся оценить на основании данных, полученных на троилитной фазе железных метеоритов [11, 12]. В данном случае исходят из допущения, согласно которому Земля и родительские тела метеоритов сформировались в одно и то же время, так что отношение изотопов свинца в участках метеоритов, не содержащих урана, по существу такое же, как и в примитивной земной коре.

С помощью масс-спектрометра легче измерять отношения изотопов, чем их абсолютные количества, удобным же стандартом для масс-спектрометрических определений служит нерадиоактивный изотоп свинца ^{204}Pb . Для расчета возраста Земли пользуются следующим уравнением [11, 12]:

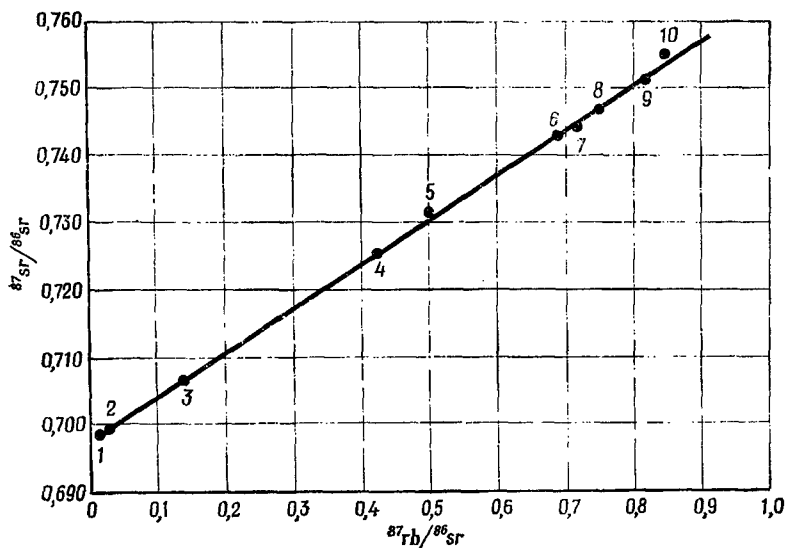
$$\frac{(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) - (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0}{(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0} = \frac{1}{137,7} \frac{e^{\lambda T} - 1}{e^{\lambda' T} - 1}, \quad (10)$$

где $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — средние отношения изотопов в современной коре, определенные путем анализа морских осадков; $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ и $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ — отношения изотопов свинца, экстрагированного из троилитной фазы железных метеоритов (они принимаются равными соотношениям изотопов свинца в примитивной земной коре); λ и λ' — постоянные распада ^{235}U и ^{238}U соответственно; T — возраст Земли. Коэффициент $1/137,7$ представляет собой отношение изотопов ^{235}U и ^{238}U , существующее в настоящее время. В одном из случаев использованы следующие значения отношений изотопов [11]:

$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15,61	} Морские осадки
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18,45	
$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$	10,42	} Троилитная фаза железных метеоритов
$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$	9,56	

Расчет с использованием этих параметров дал для возраста Земли значение 4,55 млрд. лет.

В другом случае определения возраста Земли, когда вместо средних отношений изотопов в современной коре, определенных путем анализа морских осадков, использовались данные по отношению изотопов свинца в древней горной породе известного



Ф и г. 12. Rb — Sr-изохрон для каменных метеоритов.

Наклон прямой соответствует возрасту около 4,3 млрд. лет [11]. 1 — Пасамонте, 2 — Эстер-вилль, 3 — Накла, 4 — Муррей, 5 — Фармингтон, 6 — Хольбрук, 7 — Бат, 8 — Брудер-хейм, 9 — Гомстед, 10 — Форест-Сити.

возраста, тем же методом было получено значение 4,75 млрд. лет [23]. В последнее время были разработаны более точные уран-свинцовые методы; один из них основан на измерениях отношений изотопов в океанических базальтах с различными отношениями U/Pb. Возраст Земли, определенный этими методами, оценивается в $4,53 \pm 0,04$ млрд. лет [21]. Все перечисленные методы требуют определения первобытных количеств свинца, которое производится по данным измерений его содержания в железных метеоритах.

Если Земля и родительские тела метеоритов сформировались в одно время, то определение возраста самих метеоритов должно дать те же результаты, что были получены для возраста Земли. Так оно и оказалось на самом деле, по крайней мере при использовании двух указанных методов. При использовании уран-свинцового метода применительно к кремнийсодержащей фазе каменных метеоритов получаются значения примерно 4,5 млрд. лет [24]. При помощи метода, который обсуждался в предыдущем разделе, был проведен анализ большого числа каменных метеоритов с различными отношениями общего рубидия к общему стронцию [11]. Для каждого из образцов метеоритов были получены данные того же типа, что и представленные в табл. 1; результаты показаны графически на фиг. 12. Наклон прямой [см. урав-

нение (9)] соответствует абсолютному возрасту 4,3 млрд. лет. Возраст железных метеоритов оказался равным приблизительно 4,4 млрд. лет [11].

Большой разброс получается только при использовании калий-аргонового метода; для каменных метеоритов результаты варьируют в пределах от 0,5 до 5 млрд. лет, для некоторых железных метеоритов — от 7 до 10 млрд. лет [11]. Такой разброс, однако, может объясняться разной скоростью потери аргона различными метеоритами.

Несмотря на ненадежность данных, получаемых с помощью применения калий-аргонового метода, можно, основываясь на всех остальных результатах, полагать, что вероятный возраст земной коры составляет около 4,55 млрд. лет.

4. ИСКОПАЕМЫЕ ОСТАТКИ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ДОКЕМБРИУ

Введение

Теперь, когда мы нашли верхний предел продолжительности земной жизни, перейдем к исследованию ископаемых остатков, с тем чтобы попытаться найти нижний ее предел. Прежде всего нас будут интересовать «морфологические» остатки, обсуждение же ископаемых органических соединений мы отложим до следующего раздела. Все известные ископаемые находки мы расположим в обратном хронологическом порядке, начиная с наиболее поздних.

Мы уже указывали на тот весьма досадный факт, что на границе между кембрием и докембрием отмечается довольно резкое уменьшение числа ископаемых остатков. Факт этот объясняется, по-видимому, двумя основными причинами: 1) многие осадочные породы, имеющие абсолютный возраст более 600 млн. лет, подвергались интенсивному метаморфизму или повторно разрушались и переотлагались в результате процессов складчатости и эрозии, и вполне можно представить себе, что любые ископаемые остатки, попавшие в свое время в эти породы, могли при этом разрушиться; 2) до начала кембрийского периода не существовало животных с хорошо сохраняющимися твердыми частями тела.

Еще два десятилетия назад мы не располагали никакими достоверными данными об ископаемых остатках, которые относились бы к докембрийскому периоду, так что казалось маловероятным, чтобы возраст земной жизни мог значительно превышать абсолютный возраст самых нижних слоев кембрийской системы. Однако недавно были обнаружены довольно значительные скопления остатков животных, относимых к периоду позднего докембрия [9]. Вероятно, наиболее значительным из них является скопление ископаемых остатков в районе Эднакара-Хиллс, Южная Австра-

лия [9, 25]. В древних песчаниках этого района были обнаружены отпечатки и окаменелости вымерших родов медуз, мягких кораллов, сегментированных и двусторонне-симметричных плоских червей, а также других совершенно неизвестных форм животных. По видимому, все ископаемые организмы, представленные в этом скоплении, были мягкотелыми, поскольку такие характерные признаки твердых покровов, как линии излома, отсутствуют. Хотя в этих песчаниках, содержащих ископаемые остатки, отсутствуют подходящие для определения абсолютного возраста минералы, они, несомненно, относятся к докембрийскому периоду, так как лежат на 150 м ниже слоя доломитового известняка, содержащего ископаемые остатки, характерные для начала кембрийского периода.

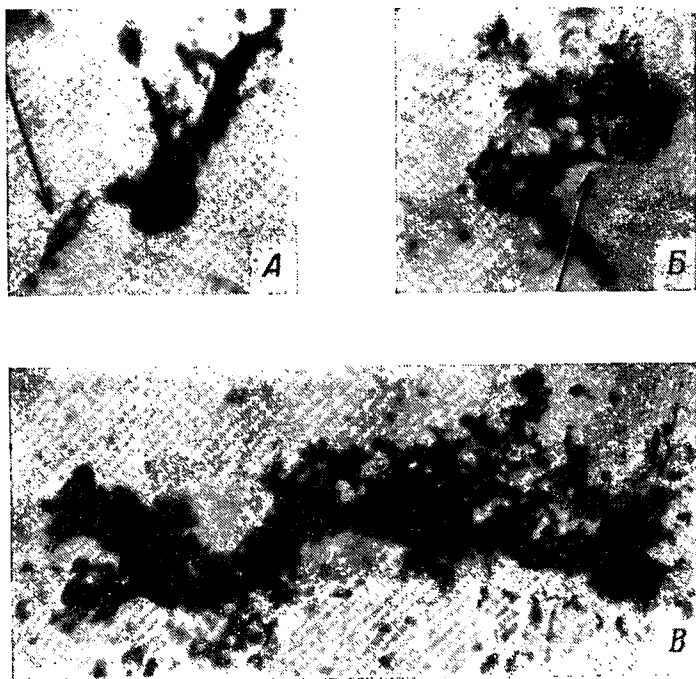
Размеры ископаемых остатков в скоплении Эдиакара-Хиллс достаточно велики, так что их можно рассмотреть невооруженным глазом. Например, представители *Dickinsonia costata* варьируют по своим размерам от 0,05 м до 0,6 м. Таким образом, в сравнении с нашей гипотетической предковой популяцией протобактерий многоклеточные организмы скопления Эдиакара-Хиллс представляют собой высокоразвитые формы.

Сланец Нансач

Глинистый сланец Нансач — это плотное докембрийское осадочное образование, залегающее на севере штата Мичиган [26]. Пласты этой системы, общая мощность которых составляет приблизительно 180 м, обнажены на обширном пространстве в области Уайтпайн близ южных берегов озера Верхнее. Определение абсолютного возраста этой формации с помощью уже известного читателю рубидий-стронциевого метода по монолиту дает значение 1,05 млрд. лет [26].

При химическом и микропалеонтологическом исследовании образцов серой илистой породы, взятых из самого нижнего (9—10,5 м) слоя формации Нансач, были обнаружены заметные количества синтопического органического материала. Мы вернемся к обсуждению этих фактов в разделе о химических ископаемых. Сейчас нас интересуют главным образом «морфологические» остатки. При микроскопическом исследовании в этом материале можно различить три типа морфологической организации: 1) угловатые непрозрачные тела, лежащие между минеральными зернами, 2) округлые массы неправильной формы и 3) фрагменты примитивной растительной ткани в виде отдельных нитей длиной от 1 до 15 мкм и скоплений нитей (длина этих скоплений может превышать 100 мкм).

Микроскопическая организация растительных микроскопических элементов



Ф и г. 13. Микроскопические ископаемые растения, обнаруженные в органической глине, образовавшейся из серой илистой породы (см. текст), взятой из самых нижних осадочных слоев сланца Нансач на севере штата Мичиган (абсолютный возраст 1,05 млрд. лет).

А — разветвленные и неразветвленные нити вместе с плотным шариком аморфного органического материала. Стрелкой указана структура, имеющая, по всей видимости, клеточное строение (шириной приблизительно 1 мкм); $\times 1600$. Б — агрегат нитей, связанный с плотным сферическим телом из органического вещества. Стрелкой указана разветвленная нить; $\times 1300$. В — широкий слой растительной ткани, состоящий из остатков нитей, имеющих клеточное строение; $\times 675$ [26].

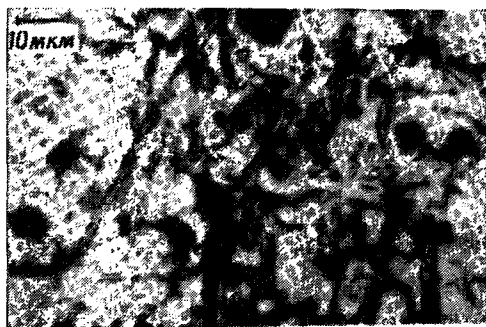
различима на препаратах, из которых удален окружающий минеральный матрикс. Эту операцию проводили, растворяя образец илистой породы в водном растворе HCl и HF . Высвобождающийся органический материал далее центрифугировали и промывали раствором ZnBr_2 , после чего наносили на предметное стекло в виде суспензии в глицерине. При исследовании этих препаратов с помощью микроскопа были обнаружены структуры, представленные на фиг. 13, А, Б и В. На фиг. 13, А и В можно различить участки, имеющие клеточное строение. Из-за плохой сохранности этих растительных остатков невозможно с какой-либо степенью точности установить их филогенетические связи. Кажется вероятным, однако, что эти остатки представляют собой примитивные формы морских водорослей или грибов.

Железоносная формация Ганфлинт

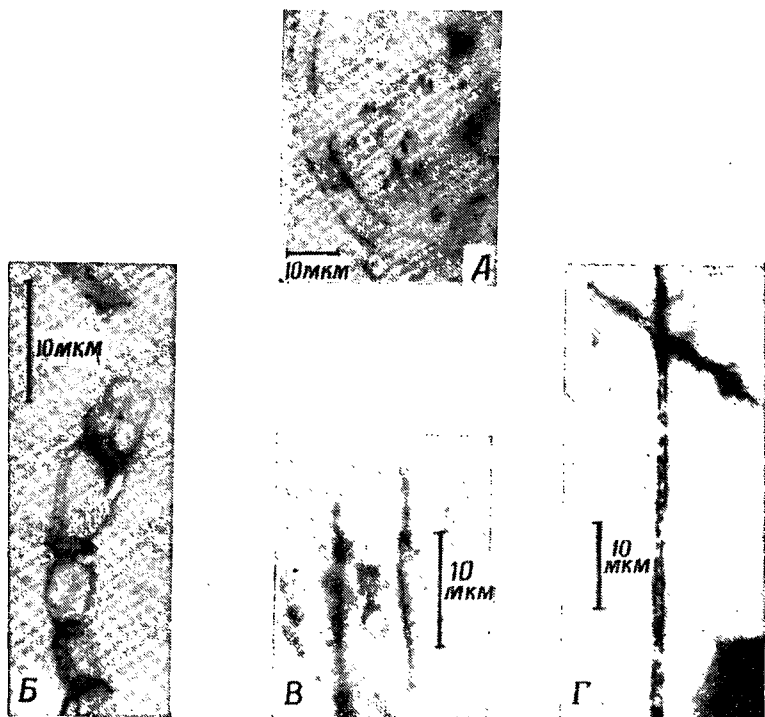
Наиболее интенсивно изученное и, вероятно, наиболее представительное скопление примитивных ископаемых остатков докембрийского периода обнаружено в слоях черного сланца (кремнистый сланец — микрокристаллический кварц, содержащий мелкозернистый пирит, а также органический материал и различающийся по цвету от желтого до черного), залегающего близ основания железоносных отложений Ганфлинт в районе озера Онтарио [27, 28]. Эта осадочная формация претерпела, по-видимому, очень незначительный метаморфизм. В образцах черного сланца, отобранных в обнажениях пластов этой формации в нескольких местах (на протяжении 190 км), были обнаружены поразительно хорошо сохранившиеся органические ископаемые остатки. Образцы чешуек слюды, находящейся в осадочной формации Ганфлинт в виде включений, были исследованы $^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ar}$ -методом; результаты анализа свидетельствуют о том, что возраст отложений Ганфлинт около 1,9 млрд. лет [29]. В одном месте посредством $^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ar}$ - и $^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$ -методов был определен возраст гранита, подстилающего осадочную толщу; он оказался равным 2,3—2,6 млрд. лет.

Попытки выделить органические остатки из кристаллического сланца путем обработки HF почти всегда приводили к значительному повреждению их тонкой структуры. Таким образом, этот метод, который в случае более устойчивых органических остатков формации Нансач позволяет выявить структуру ископаемых остатков, в данном случае неприемлем. Однако, как оказалось, это небольшая потеря, так как исследование с помощью светового микроскопа очень тонких (30—60 мкм) шлифов сланца позволяет выявить множество морфологических деталей в остатках, сохранившихся в этом полупрозрачном минерале. В сотнях таких тонких шлифов, изученных микроскопически, обнаружены многочисленные типы ископаемых растений — от разнообразных одноклеточных до разветвленных и неразветвленных нитчатых форм. Некоторые из этих ископаемых организмов близко напоминают по своей структуре некоторые простые современные растения, например нитчатые сине-зеленые водоросли, тогда как другие не имеют сходства ни с одним из современных или ископаемых организмов. Фиг. 14—17 иллюстрируют главные категории структурных типов микроскопических ископаемых, описанных и классифицированных к настоящему времени в формации Ганфлинт. Все это микрофотографии тонких срезов сланца, полученные в проходящем свете [28].

Нити с поперечными перегородками и без них — тип структуры, наиболее часто встречающийся в ганфлинтском скоплении (фиг. 14 и 15). Диаметр отдельных нитей колеблется в пределах от

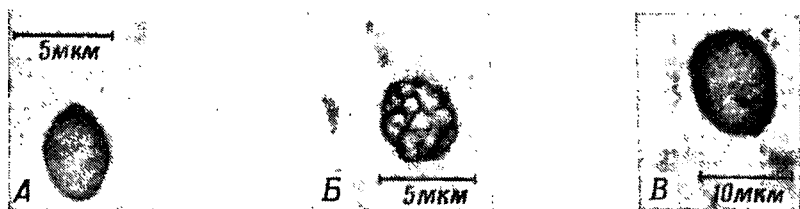


Фиг. 14. Сложный конгломерат органических структур с большим числом нитей, обнаруженный в сланце Ганфлинт; абсолютный возраст 1,9 млрд. лет [28].



Фиг. 15. Нитчатые микроскопические ископаемые, найденные в сланце Ганфлинт.

Эти формы напоминают некоторые современные сине-зеленые водоросли [28] (подробности см. в тексте).



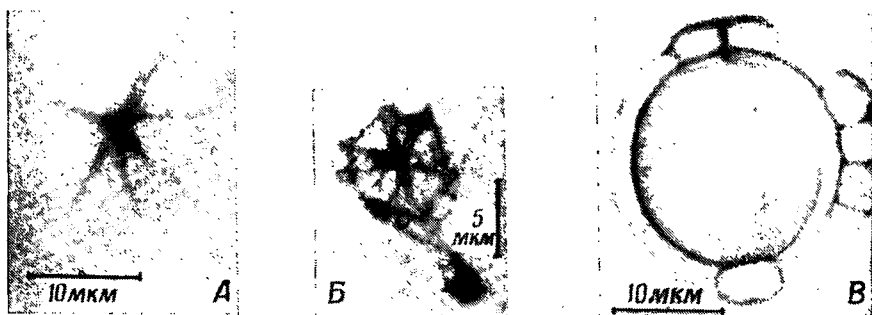
Ф и г. 16. Органические споровидные тельца, обнаруживаемые на тонких (от 30 до 50 мкм) шлифах сланца Гаифлинт [28] (подробности см. в тексте).

0,5 до 6,0 мкм. Некоторые формы с близко отстоящими друг от друга поперечными перегородками (фиг. 15, А и Г) напоминают современные сине-зеленые водоросли из рода *Oscillatoria*. Диаметр большинства нитчатых форм составляет 1,1 мкм, так что, по-видимому, здесь преобладает какой-то один вид сине-зеленых водорослей.

В ганфлинтском сланце содержатся также многочисленные более или менее сферические образования, напоминающие споры; они имеют различный диаметр (от 1 до 16 мкм) и различную толщину стенок. На фиг. 16 представлены три разновидности таких сферических тел. Говоря о природе этих структур, Баргхоорн указывает, что это могут быть: 1) одноклеточные сине-зеленые водоросли, аналогичные представителям современного рода *Chroococcus*; 2) эндоспоры сине-зеленых водорослей или железобактерий; 3) динофлагелляты, жгутики которых не сохранились; 4) споры грибов.

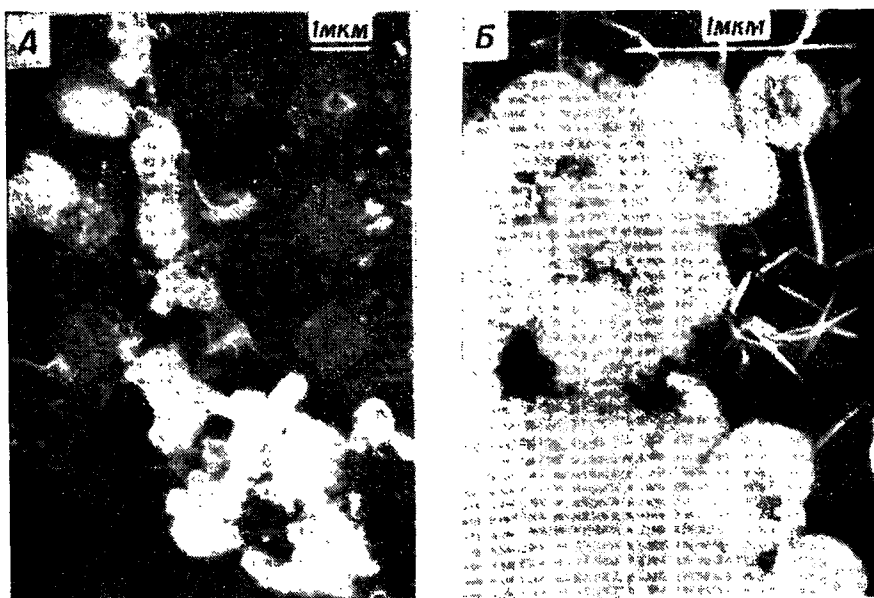
Среди ископаемых остатков формации Ганфлинт встречается замечательный организм звездчатой формы (*Eoastrion*, «утренняя звезда») (фиг. 17, А). Этот организм состоит из центральной глобулы органического материала, от которой радиально расходятся многочисленные тонкие сегментированные нити равной длины; максимальные линейные размеры организма варьируют от 8 до 25 мкм. В некоторых случаях все эти нити находятся, по-видимому, в центре тонкой сферической раковины.

Представитель сложных микроископаемых другого вида, в изобилии представленных в ганфлинтском сланце, правда в очень ограниченном районе (близ Какабеска-Фоллс, Онтарио), приведен на фиг. 17, Б. Этот организм, отнесенный к новому роду *Kakabekia*, имеет диаметр от 12 до 30 мкм и, таким образом, несколько превосходит по размерам «утренние звезды». Хотя морфологически некоторые представители *Kakabekia* напоминают гидроидные полипы, они, вероятно, слишком малы для того, чтобы их можно было отнести к кишечнополостным. Очень редкий и, вероятно, наиболее причудливый микроскопический ископаемый организм из всех найденных в скоплении, представлен на



Ф и г. 17. Органические формы необычного строения, обнаруженные в ганглийном сланце.

A — *Eoastrion*; B — *Kakabekia*; V — *Eosphaera tyleri* [28].



Ф и г. 18. Электронные микрофотографии углеродных реплик черного сланца Ганглиит.

Образцы были очищены, отшлифованы и поверхность их протравлена HF. Протравленные поверхности были отполированы платиной, после чего получали их реплики на углеродных пленках (см. текст). A — структуры, напоминающие палочковидные бактерии; типичные размеры $0,55 \times 1,1$ мкм; B — сферические объекты, напоминающие кокки [30].

фиг. 17, В. Диаметр отдельных представителей этой группы относительно постоянен и колеблется в пределах от 28 до 32 мкм. Из-за сферической формы ему было дано название *Eosphaera* («утренняя сфера») *tyleri*. Мы не можем назвать ни одного организма, с которым он мог бы находиться в близком филогенетическом родстве.

Наконец, путем электронно-микроскопического исследования препаратов образцов, полученных с помощью специально разработанных, весьма остроумных методов, в образцах ганфлинтского сланца удалось выявить крошечные образования, напоминающие палочковидные бактерии и кокки [30]. Вот описание типичной процедуры: образец плотного черного сланца, отобранный в местонахождении Шрайбер, был очищен и отполирован, а затем его поверхность была подвергнута мягкому травлению плавиковой кислотой. Затем протравленную поверхность оттеняли платиной в вакуумном испарителе и получали углеродную реплику. Реплики накладывали на поверхность разведенного водного раствора HF и, наконец, помещали на сетку электронного микроскопа. Такой метод получения препарата приводил в большинстве случаев к удалению бактериальных структур с поверхности сланца и включению их в реплику.

На фиг. 18 представлены две электронные микрофотографии полученных таким образом препаратов. Палочковидные структуры на фиг. 18, А имеют размеры ($0,55 \times 1,1$ мкм), близкие к размерам наиболее мелких современных палочковидных бактерий. Они встречаются по отдельности или группами, а также в виде цепочек различной длины, которые могут иметь ложные ответвления. На других электронных микрофотографиях можно различить нечто вроде энкапсулирующих чехлов. В некоторых отношениях, например по своим кажущимся размерам, ганфлинтские ископаемые остатки напоминают некоторые современные железобактерии, что, однако, не удивительно, если учесть, что формация Ганфлинт богата железом. Сферические объекты (их приблизительный диаметр составляет около 0,35 мкм) также напоминают представителей некоторых родов современных железобактерий (фиг. 18, Б).

О том, что эти напоминающие бактерии формы действительно входили в состав черного сланца, а не были загрязнениями, внесенными в препарат в процессе его приготовления, свидетельствует тот факт, что во многих случаях эти формы включены, по видимому, в отполированную поверхность минерала.

Водорослевые известняки Южной Родезии и Сахары

До сих пор мы касались исключительно подлинных органических остатков существовавших некогда живых организмов (единственным исключением были отпечатки в песчанике Эдиакара-

Хиллс). Теперь мы обратимся к совсем иным свидетельствам существования очень древних организмов в докембрии. В двух толщах песчаника в Африке обнаружены характерные следы метаболической активности примитивных организмов.

В 1940 г. А. Мак-Грегор сделал в Геологическом обществе Южной Африки короткое сообщение, в котором он описал интересную систему частых волнистых прослоев в некоторых докембрийских графитовых известняках, обнажающихся в карьере Хантсмен-Лайм-Воркс близ Булавайо, Южная Родезия [31]. В бортах карьера видны полосы (достигающие в толщину одного сантиметра) темного материала с волнистой верхней границей, идущие по простиранию обнажающихся пород. При травлении поверхности такой полосы разбавленной кислотой обнаруживается тонкая пластинчатая текстура. Тонкие лентовидные темные полосы, разделенные прослоями толщиной в среднем 0,2—0,3 мм, представляют собой поперечные срезы пленок тонкодиспергированных частиц графита. Выпуклости на верхней части полосы представляют собой вертикальные срезы эллиптических конусов; эти выпуклости расположены в среднем на расстоянии 0,5—2,5 см друг от друга. Мак-Грегор предположил, что какие-либо реальные остатки клеточных структур здесь отсутствуют в связи с тем, что этот известняк является слишком грубозернистым для того, чтобы было возможно сохранение хрупких органических структур.

Сходные системы конкреционных пластинчатых образований были обнаружены также в других областях Африки и Северной Америки [3, 31, 32]. То, что такие системы возникли не только в результате неорганических геологических процессов, но на самом деле представляют собой общий продукт осадконакопления, с одной стороны, и жизнедеятельности примитивных водорослей, выделявших известь, — с другой, подтверждается их близким сходством со «структурами, находимыми в настоящее время в известковых отложениях Багамских островов и представляющими собой отпечатки растений, относящихся к простейшему и наиболее примитивному классу водорослей — *Suaporhysaeae*» [32].

По данным анализа гранитных интрузий калий-аргоновым и рубидий-стронциевым методами, минимальный абсолютный возраст водорослевых известняков Южной Родезии составляет 2,7 млрд. лет [3, 18].

Во многих областях Центральной Африки в изобилии встречаются другие типы водорослевых известняков. Наиболее замечательные из них — многочисленные водорослевые рифы, обнаруженные в некоторых районах пустыни Сахары [33]. Хотя определить их абсолютный возраст с какой-либо степенью точности очень трудно из-за неопределенности стратиграфического поло-

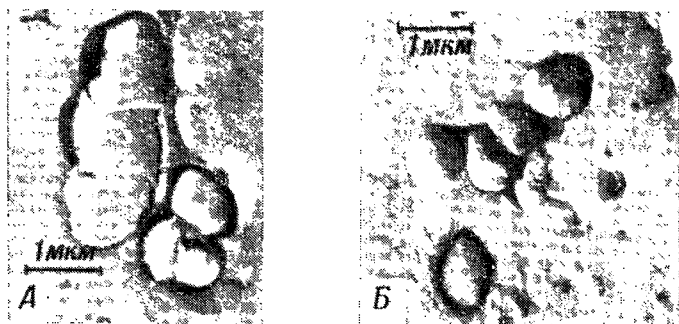
жения пород этих районов и отсутствия подходящих методов датировки, Руттен [3] утверждает, что их возраст составляет около 1—2 млрд. лет.

Железоносная формация Соуден

Формация Соуден (северо-восток штата Миннесота) относится к наиболее древним осадочным формациям, богатым углеродом [34]. Анализ отдельных минералов гранитных интрузий этой формации уран-свинцовым и калий-аргоновым методами дает сходные результаты — 2,7 млрд. лет [35]. Помимо железных руд и углерода в форме графита, породы этой формации содержат прослойки сланца, различные силикаты и серный колчедан; последний встречается в виде шариков от 1 до 3,5 см в диаметре. Именно в этих шариках и обнаружены структуры, наводящие на мысль о примитивных живых формах.

Образцы пород, содержащие серный колчедан, были взяты в руднике в Соудене на глубине 545 м. Препараты для электронной микроскопии получали следующим образом: сначала шарик пирита разрезали; получившуюся плоскую поверхность шлифовали и снимали с нее реплики с помощью палладия и напыленного в вакууме углерода. При исследовании реплик с помощью электронного микроскопа чаще всего не удается обнаружить ничего, кроме случайных незначительных деталей, напоминающих характерные дефекты поверхности на пленке нитроклетчатки, которую использовали для удаления всех потенциально интересных объектов с поверхности пирита. В нескольких репликах, однако, выявляются структуры, архитектурные детали которых резко отличаются от типичных круговых дефектов нитроклетчатки. Об этих структурах читатель может судить по микрофотографиям, представленным на фиг. 19. Диаметр структур колеблется от 0,8 до 1,5 мкм. Такая относительная однородность размеров наряду с тем фактом, что эти структуры имеют тенденцию объединяться в небольшие скопления, наводит на мысль о том, что это могут быть ископаемые остатки древних сине-зеленых водорослей или бактерий. Однако, как читатель и сам отчетливо видит, данных для такого утверждения явно недостаточно, и исследователи, проводившие наблюдения, ясно понимали это: «Хотя они более достоверны, чем многие предполагаемые ископаемые остатки докембрия, мы не уверены до конца в том, что эти объекты не являются структурами какого-то абиогенного коллоидального материала, случайно попавшего в пирит» [34].

Если морфологические данные мало что могут дать для решения вопроса о том, являются ли находки в формации Соуден остатками некогда живых организмов, то химический анализ (об этих работах речь пойдет ниже) дает материал для утвержде-



Ф и г. 19. Электронные микрофотографии углеродных реплик внутренних отшлифованных поверхностей шариков пирита, найденных в формации Соуден (абсолютный возраст 2,7 млрд. лет) [34].

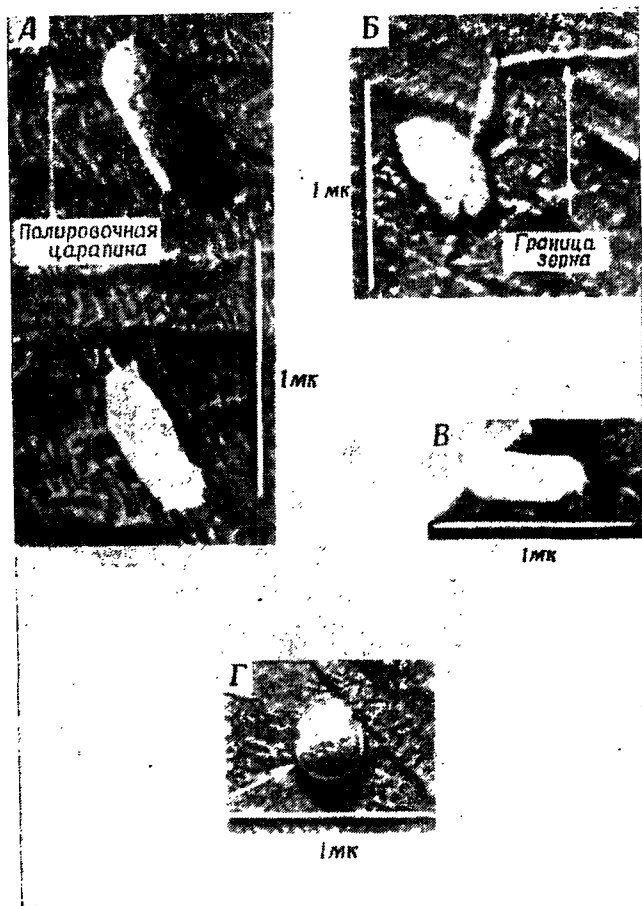
■ — Подробности см. в тексте.

ния, согласно которому весьма значительная часть органического углерода, присутствующего в породах этой формации, имеет биогенное происхождение.

Формация Фиг-Три

Выше, разбирая пример определения абсолютного возраста $^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$ -методом, мы говорили об очень древней гранитной формации (3,2 млрд. лет), развитой в центральном Трансваале, Южная Африка. Сравнимая с ним по возрасту (3,1 млрд. лет, согласно $\text{Rb} - \text{Sr}$ -методу [19]) осадочная формация, содержащая богатые углеродом плотные полосы черного сланца, сходного со сланцем формации Ганфлинт, расположена в восточном Трансваале. Образцы черного сланца, полученные из обнажения пород, представленных серией отложений, известных под названием Фиг-Три, были подвергнуты тщательному микропалеонтологическому обследованию на возможное присутствие органических ископаемых остатков [19].

В данном случае опять-таки более подходящий метод обработки образца — получение реплик поверхности шлифов сланца, а не обработка HF , которая часто приводит к значительному повреждению очень древних микроскопических ископаемых. Образцы готовились еще тщательнее, чем в рассмотренном нами примере (выявление бактериальных форм в ганфлинтском сланце), но большинство деталей остается неизменным, и поэтому мы не будем повторять здесь описание метода. Электронно-микроскопическое исследование реплик поверхности и в самом деле позволяет выявить многочисленные разнообразные органические микроструктуры. По сравнению с богатством и изобилием форм в



Ф и г. 20. Электронные микрофотографии углеродных реплик образцов черного сланца Фиг-Три, свидетельствующие о возможном наличии примитивных палочковидных бактерий (*Eobacterium isolatum*).

Подробности см. в тексте. Стрелка на фиг. Г указывает на структуру, которая, возможно, представляет собой клеточную стенку (толщиной 0,015 мкм) в поперечном разрезе. Абсолютный возраст 3,1 млрд. лет [19].

сланце Ганфлинт в осадках Фиг-Три ископаемые остатки очень скудны. Некоторые из форм, выявляемых на репликах поодиночке, близко напоминают по своему строению современные палочковидные бактерии. Несколько таких структур представлено на фиг. 20.

Все структуры, представленные на фиг. 20, рассматриваются как ископаемые органические остатки одного примитивного вида бактерий, которому Баргхоорн дал название *Eobacterium isola-*

tum. Средние размеры этих ископаемых организмов составляют $0,56 \times 0,24$ мкм — это примерно соответствует нижнему пределу размеров современных палочковидных бактерий. Имеется целый ряд данных, позволяющих отнести *E. isolatum* к микроископаемым. Так, часто можно наблюдать, что ископаемые структуры в минеральном матриксе пронизаны халцедоном. И еще одно важное обстоятельство — на репликах с предметных стекол микроскопа, приготовленных тем же способом, что и реплики с поверхности сланца, бактериальные структуры отсутствуют.

Конечно, все эти данные не позволяют полностью исключить ту возможность, что структуры, называемые нами *E. isolatum*, представляют собой просто-напросто коллоидальные органические артефакты; для окончательного решения вопроса необходимы дальнейшие исследования. Поскольку эти структуры сохраняются при травлении HF, их, по-видимому, нельзя отнести к кремнийсодержащим неорганическим артефактам. Несмотря на все сомнения, очень заманчивым выглядит заключение, пусть даже рассматриваемое как предварительное, что *E. isolatum* как самые древние из известных нам более или менее достоверных остатков примитивных земных организмов эволюционно приближаются к тем гипотетическим протобактериям, поисками которых мы занимаемся.

В табл. 2 перечислены и бегло охарактеризованы основные находки микроскопических ископаемых, о которых мы говорили.

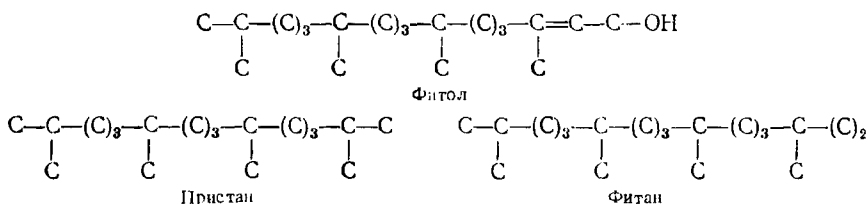
Таблица 2

Микроскопические ископаемые докембрийского периода

Возраст, млрд. лет	Образец	Характер ископаемых находок
1,05	Сланец Напсач	Фрагменты растительной ткани
1,9	Сланец Ганфлинт	Структуры, напоминающие бактерии, сине-зеленые водоросли и споры; разнообразные другие формы
2,7	Пластинчатый известняк Южной Родезии	Образован водорослями, выделяющими известь
2,7	Формация Соуден	Микросферы
3,1	Формация Фиг-Три	Структуры, напоминающие палочковидные бактерии

Химические ископаемые

Хотя рассмотренные выше морфологические доказательства, взятые *in toto*, дают весьма впечатляющую картину, свидетельствующую о глубокой древности земной жизни, у нас тем не ме-



Ф и г. 21. Структурная связь между фитолом, пристаном и фитаном.

Фитол, вероятно, мог образоваться в результате гидролитического распада хлорофилла. Гидрогенирование и дегидратация фитола, возможно, приводили к появлению фитана, а пристан мог возникнуть из фитола за счет гидрогенирования и окисления с последующим декарбоксилированием. Детальный разбор этих гипотетических реакций читатель найдет в работе [36].

нее имеются основания для серьезных сомнений относительно природы такого рода находок, о чем мы говорили в связи с описанием органических микроструктур формации Соуден и, в меньшей степени, в связи с описанием *E. isolatum* (Фиг-Три). На наше счастье, наиболее древние осадки, речь о которых шла выше, а также многие другие осадки более позднего происхождения удалось подвергнуть детальному химическому анализу на предмет обнаружения каких-либо явных молекулярных следов биологической активности. Мы не будем здесь детально обсуждать этот геохимический подход и просто отсылаем читателя к превосходным руководствам по этому вопросу [36, 37, 39]. Здесь достаточно упомянуть, что, согласно этому методу, из образцов экстрагируют органический материал с помощью подходящих растворителей — бензола, метанола и гексана. Затем экстрагированные фракции анализируют путем разделения на молекулярных ситах, а также методами газо-жидкостной хроматографии и масс-спектроскопии высокого разрешения. Эти методы позволяют различать близкие по своей трехмерной структуре стереоизомеры. Такими способами в формациях Нансач, Ганфлинт, Соуден и Фиг-Три были идентифицированы разнообразные нормальные, разветвленные и циклические алканы.

При исследовании углеводов¹, выделенных из осадочных пород, замечательнее всего оказалось то, что некоторые из них по своей структуре поразительно напоминают те или иные молекулы, участвующие в ключевых процессах метаболизма современных организмов. Так, например, углеродные скелеты углеводов пристана и фитана — главных компонентов изопреноидных фракций, полученных из всех обсуждавшихся выше древних осадков, — близко напоминают углеродный скелет фитола, который входит в состав хлорофилла в качестве боковой цепи (фиг. 21). Точно так же другие углеводороды, идентифицирован-

¹ В древних осадках обнаружены многие другие классы органических соединений. Они описаны в обзорах [36, 37].

ные в древних осадочных породах, например холестеран и β -каротан, очень сходны с биологическими молекулами — холестерином и β -каротином [36]. Такое близкое структурное соответствие позволяет с большой долей вероятности предполагать, что эти углеводороды ведут свое происхождение от аналогичных соединений, присутствовавших в древних организмах. Следует, однако, отметить, что процессы, посредством которых биологические соединения могли бы превращаться в соответствующие углеводороды в осадочных породах, пока что не были продемонстрированы в лаборатории.

Если правомерно рассматривать изопреноидные углеводороды пристан и фитан в качестве «биологических маркеров», то их присутствие в осадочных породах Соуден и Фиг-Три служит довольно веским подтверждением в пользу заключения, сделанного на основе весьма скудных морфологических данных, — заключения, согласно которому какие-то простые формы живого существовали на Земле еще в те времена, когда происходило образование этих осадков.

Такое заключение представляется крайне заманчивым, однако здесь приходится учитывать следующее. Решение вопроса о том, можно ли рассматривать такие соединения, как пристан и фитан, как несомненные следы древних биологических процессов, зависит от ответа на другой вопрос, а именно: могли ли эти углеводороды образоваться из простых исходных компонентов исключительно в результате небиологических процессов, протекавших в естественных геологических условиях. С другой стороны, можно предположить, что хлорофилл, возможно, мог возникать небиологическим путем и впоследствии, опять-таки за счет небиологических процессов, превращаться в углеводороды, обнаруживаемые в осадках. В любом случае эти углеводороды уже нельзя рассматривать как биологические маркеры.

До сих пор мы не имеем прямых указаний на то, что пристан и фитан или вообще *любые* другие изопреноидные алканы могли образовываться *преимущественно* небиологическим путем в гипотетических условиях первобытной Земли. В лаборатории в довольно простых условиях, например при воздействии искровых разрядов на газовые смеси простых алканов, образуются сложные смеси нормальных и разветвленных углеводородов. Однако состав продуктов в таких смесях отличается от типичного состава углеводородных фракций органического материала, экстрагируемого из древних осадков [37]. В то же время некоторые свойства экстрактов, в частности такое распределение *n*-алканов, при котором чаще встречаются цепи с нечетным числом углеродных атомов, чем с четным, характерны для явно биогенных углеводородов, экстрагированных из осадков более позднего происхождения.

В качестве продуктов реакции Фишера — Тропша (катализируемое металлами взаимодействие СО и H_2 при повышенной температуре) образуются многочисленные алканы. Проведенные недавно предварительные исследования показали [37], что в числе продуктов этой реакции обнаруживаются представители гомологического ряда низкомолекулярных изопреноидов (от C_9 до C_{14}). Однако полиизопреноиды ($C > 14$), а также более сложные и структурно специфичные стераны, тритерпаны и производные каротиноидов до сих пор не обнаружены.

Другая реакция, представляющая для нас интерес, — полимеризация бутадиена, 1,3-пентадиена и изопрена (которую можно провести с небольшими выходами путем термической обработки смесей этана и пропана) [37]. В результате образуются почти исключительно полимеры с линейной, 1,4-*транс*-конфигурацией, характерной для природных полиизопреноидов. Однако этот синтез проходит успешно только тогда, когда он проводится в присутствии высокоспецифичных катализаторов и в органических растворителях. В связи с этим весьма сомнительной кажется сама возможность того, что подобные реакции могли происходить в условиях первобытной Земли. Тем не менее возможность абиогенного происхождения пристана и фитана нельзя исключить полностью, особенно в связи с возрастающим количеством данных, говорящих о том, что для гипотетических реакций, протекавших в ходе предполагаемой химической эволюции, была характерна спонтанная организация (см. гл. V и VI).

В ходе исследований было найдено и прямое доказательство биологического происхождения химических ископаемых. Одно из таких свидетельств было получено методом масс-спектрометрии [38]. Известно, что из двух природных изотопов, ^{12}C и ^{13}C , биологические системы селективно используют более легкий. При сравнении образцов пользуются следующим уравнением, устанавливающим отношение ^{13}C к ^{12}C :

$$\frac{\delta^{13}C}{1000} = \frac{^{13}C/^{12}C \text{ (образец)}}{^{13}C/^{12}C \text{ (стандарт)}} - 1.$$

Чем больше абсолютная величина $\delta^{13}C$, тем выше относительное содержание легкого изотопа в данном образце. Так, например, для атмосферного CO_2 значение $\delta^{13}C$ колеблется от -7 до -8 . Растения в процессе фотосинтеза утилизируют преимущественно более легкий изотоп, и для них значение $\delta^{13}C$ составляет около -25 .

Источником химических ископаемых, исследованных таким способом, послужила система Витватерсранд в Южной Африке [38]. Возраст пород этой системы составляет по меньшей мере 2,15 млрд. лет. При исследовании образцов с помощью микроскопа удается наблюдать структуры, напоминающие бактерии, а

их химический анализ выявляет аминокислоты и моносахариды. Значение $\delta^{13}\text{C}$, полученное масс-спектрометрическим методом, составляет в среднем -28 , а это свидетельствует о том, что углеродсодержащие соединения в образцах имеют биологическое происхождение.

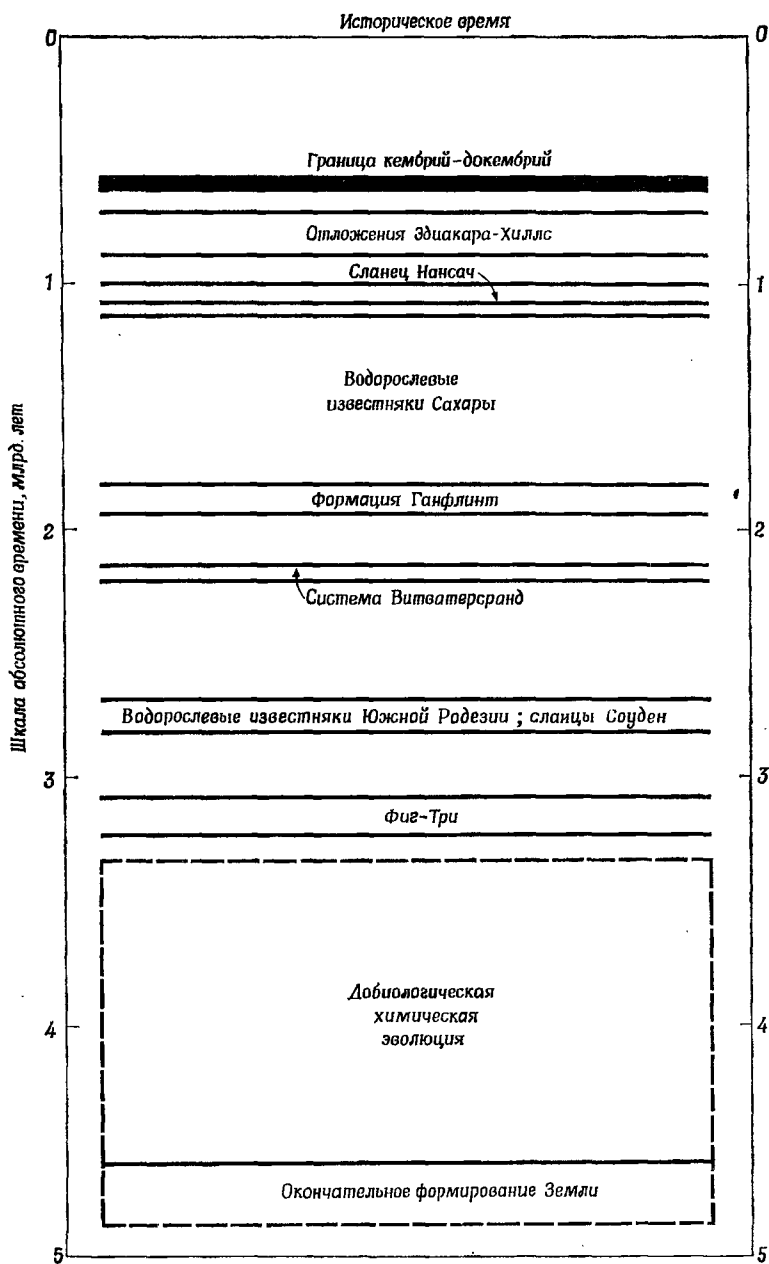
Еще одна трудность, с которой мы сталкиваемся при таком геохимическом подходе к поискам следов древней жизни, связана с необходимостью выяснения источника включенного в породы органического материала. Присутствовал ли этот материал в том или ином виде во время формирования данного отложения или же он привнесен сюда позже [36, 37]? Этот вопрос встал особенно остро в случае сланца Соуден, так как, согласно геологическим данным, в какой-то период своей истории эта формация претерпела воздействие высокой температуры (вплоть до 400°C), при которой пристан и фитан нестабильны; тем не менее в настоящее время эти углеводороды находят в данных отложениях [34]. Здесь масс-спектрометрический анализ ничем не в состоянии нам помочь, и выяснение вопроса, если оно вообще возможно, требует дальнейших исследований.

Проблема возможного занесения в образцы пород загрязнений с пылью, а также руками экспериментатора заслуживает тщательного рассмотрения. На всех стадиях эксперимента должны соблюдаться самые строгие меры предосторожности с тем, чтобы избежать такого рода загрязнений. Весьма впечатляющим в связи с этой проблемой было следующее открытие: распределение биологических соединений в метеоритах оказалось таким же, как и в следах, оставляемых пальцами человека [40]!

Несмотря на все упомянутые ограничения, геохимический подход к проблеме возраста земной жизни служит ценным дополнением к микропалеонтологическому подходу. Здесь заслуживает внимания еще одна захватывающая возможность. Может оказаться, что в специфическом распределении органических молекул, находимых в осадочных породах по мере увеличения их абсолютного возраста, будет обнаружена определенная поддающаяся интерпретации последовательность изменений именно в те эпохи в истории Земли, на протяжении которых возникла жизнь [37]. Так или иначе известно, что уже в самых древних из известных нам богатых углеродом осадков (сланцы Фиг-Три) обнаруживают так называемые биологические маркеры [36, 37].

5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Если считать, что окончательная консолидация тела Земли произошла 4,6 млрд. лет назад и что возраст наиболее древних из сохранившихся следов примитивной жизни составляет 3,1 млрд. лет, то приходится сделать вывод, что впервые земная



Ф и г. 22. Абсолютная хронология остатков живых организмов докембрийского периода.

жизнь должна была возникнуть где-то в промежутке между этими крайними значениями. Имеющиеся данные не позволяют ограничить более узкими пределами время возникновения жизни, в частности, по той причине, что нам фактически не известна общая скорость, с которой могла бы происходить предбиологическая химическая эволюция. Если в результате дальнейших исследований удастся получить убедительные доказательства того, что нитчатые органические структуры, наблюдаемые в электронный микроскоп в черных сланцах Фиг-Три, в самом деле представляют собой остатки примитивных сине-зеленых водорослей, то это, очевидно, будет означать, что простейшие формы жизни возникли значительно раньше, чем 3,1 млрд. лет назад.

На фиг. 22 приведена вероятная абсолютная хронология жизни на Земле в докембрийский период, составленная на основании данных, обсуждавшихся в настоящей главе. В следующей главе мы рассмотрим данные, касающиеся химических и физических условий, на фоне которых могли протекать ранние стадии добиологической химической эволюции.

ЛИТЕРАТУРА

1. McNeill W. H., History Handbook, University of Chicago Press, Chicago, 1958.
2. Zeuner F. E., Dating the Past — An Introduction to Geochronology, Methuen and Co., Ltd., London, 1958.
3. Ritten M. G., Geological Aspects of the Origin of Life on Earth, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1962.
4. Cronis C., Krumbein W. C., Down to Earth, University of Chicago Press, Chicago, 1936.
5. Mason B., Principles of Geochemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1958.
6. Gilluly J., Waters A. C., Woodford A. O., Principles of Geology, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1959; Grabau A. W., A Textbook of Geology, D. C. Heath and Company, Boston, 1921.
7. Pettijohn F. J., Sedimentary Rocks, Harper and Row, Publishers, Incorporated, New York, 1957.
8. Hussey R. C., Historical Geology, McGraw-Hill Book Company, New York, 1947; Dunbar C. O., Historical Geology, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1949.
9. Glaessner M. F., Biol. Rev. Cambridge Phil. Soc., 37, 467 (1962).
10. Hurley P. M., How Old Is the Earth? Doubleday and Company, Inc., Garden City, N.Y., 1959.
11. Faul H., Ages of Rocks, Planets and Stars, McGraw-Hill Book Company, New York, 1966.
12. Goldman D. T., Chart of the Nuclides, Oak Knoll Atomic Power Laboratory General Electric Co., Schenectady, N.Y., 1964.
13. Rankama K., Isotope Geology, McGraw-Hill Book Company, New York, 1954 (К. Ранкама, Изотопы в геологии, ИЛ, М., 1956).
14. Holmes A., The Age of the Earth, Thomas Nelson and Sons, New York, 1937.

15. Tilton G. R. et al., *Bull. Geol. Soc. Am.*, **66**, 1131 (1955); Tilton G. R., *Trans. Am. Geophys. Union*, **31**, 224 (1956).
16. Faul H., in: Faul H. (ed.), *Nuclear Geology*, p. 256, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954.
17. Alsopp H. L., *J. Geophys. Res.*, **66**, 1499 (1961).
18. Nicolaysen L. O., in: Engel A. E. J., James H. L., Leonard B. F. (eds.), *Petrologic Studies*, p. 569, Geological Society of America, 1962.
19. Barghoorn E. S., Schopf J. W., *Science*, **152** (3723) 758, (1966).
20. Rankama K., *Progress in Isotope Geology*, Interscience Publishers, New York, 1963.
21. Ulrych T. J., *Science*, **158**, 252 (1967).
22. Houtermans F. G., *Z. Naturforsch.*, **2a**, 322 (1947).
23. Tilton G. R., Steiger R. H., *Science*, **150**, 1805 (1965).
24. Brown H., *Sci. Am.*, **80** (April 1957).
25. Glaessner M. F., *Sci. Am.*, **72** (March 1961).
26. Barghoorn E. S., Meinschein W. G., Schopf J. W., *Science*, **148** (3669), 461 (1965).
27. Tyler S. A., Barghoorn E. S., *Science*, **119**, 606 (1954).
28. Barghoorn E. S., Tyler S. A., *Science*, **147** (3658), 563 (1965).
29. Hurley P. M. et al., *J. Geol.*, **70**, 489 (1962).
30. Schopf J. W., Barghoorn E. S., Maser M. D., Gordon R. O., *Science*, **149** (3690), 1365 (1965).
31. MacGregor A. M., *Trans. Geol. Soc. S. Africa*, **43**, 9 (1940).
32. Young R. B., *Trans. Geol. Soc. S. Africa*, **43**, 17 (1940); Black M., *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **222 B**, 165 (1933).
33. Gravelle M., Lelubre M., *Bull. Soc. Geol. France*, **7**, 435 (1957).
34. Cloud P. E., Gruner J. W., Hagen H., *Science*, **148** (3678), 1713 (1965).
35. Anderson D., Ph. D. thesis, University of Minnesota, March 1965.
36. Bendoraitis J. G., Brown B. L., Hepner L. S., 6th World Petroleum Congress, sec. 5, paper 15, Frankfurt-Main, 1963.
37. Calvin M., *Proc. Roy. Soc.*, **288A**, 441 (1965); McCarthy E. D., Calvin M., *Nature*, **216**, 642 (1967).
38. Шидловский М., *Nature*, **205**, 895 (1965); Хепс И., Шидловский М., *Science*, **155**, 1067 (1967); Прошловский А. А., Шидловский М., *Nature*, **216**, 560 (1967).
39. Abelson P., *Sci. Am.*, **83** (July 1956).
40. Oro J., Skewes H. B., *Nature*, **207**, 1042 (1965).

ГЛАВА III

ВОССОЗДАНИЕ УСЛОВИЙ, СУЩЕСТВОВАВШИХ НА ДРЕВНЕЙ ЗЕМЛЕ

1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей главе мы обсудили факты, свидетельствующие о том, что более 3 млрд. лет назад на Земле существовало некое подобие примитивной микробной жизни. В той же главе были представлены данные, согласно которым возраст самой Земли составляет 4,5—5,5 млрд. лет. Теперь мы перейдем к рассмотрению тех физических и химических условий, которые, вероятно, преобладали на Земле в те времена, когда ее возраст не превышал 1 млрд. лет. Однако мы сразу же должны оговориться, что наши рассуждения часто будут иметь явно умозрительный характер, а выводы будут значительно менее определенными, нежели все то, что мы утверждаем в гл. II, IV, V и VI, в которых представлен материал, в значительной степени основанный на результатах лабораторных исследований. Тем не менее мы надеемся, что наши выводы могут послужить отправной точкой при постановке экспериментов, моделирующих те или иные стороны процесса происхождения жизни на Земле.

Проблема, подлежащая обсуждению в данной главе, такова: в виде каких химических соединений находились на Земле в начальный, добиологический период ее существования углерод, азот, кислород и водород, из которых, как известно, состоит в основном современная биосфера? В соответствии со схемой биогенеза Опарина — Холдейна, принимаемой нами в качестве наиболее общей рабочей гипотезы, мы утверждаем, что сложность углеродсодержащих соединений, входящих в состав поверхности первобытной Земли, постепенно возрастала в ходе добиологической химической эволюции. Следовательно, самым подходящим исходным материалом для соответствующих модельных экспериментов будут простейшие химические соединения четырех названных элементов. Но наиболее простые молекулярные комбинации этих элементов представляют собой газы при умеренных температурах.

Если в закрытом стеклянном сосуде мы приготовим простую смесь газов, состоящих из элементов C, O, N и H, и просто оставим стоять эту смесь при комнатной температуре, то даже через много лет в ее составе не удастся обнаружить никаких изменений. Причина этого заключается в том, что при комнатной темпера-

туре простые газы в таких смесях не обладают достаточной для преодоления активационного барьера свободной энергией; таким образом, если эти соединения и вступают друг с другом в химические реакции, то их скорости столь малы, что не поддаются определению. Итак, можно утверждать, что в простых смесях, состоящих, например, из CO_2 , N_2 и паров H_2O или из CH_4 , NH_3 и паров H_2O , не может быть достигнуто состояние термодинамического равновесия (в отношении возможных стабильных газообразных соединений, содержащих указанные элементы) за период времени, сравнимый с продолжительностью жизни человека. Однако в присутствии подходящих катализаторов или при нагревании (что нарушает равновесные концентрации возможных молекулярных форм), достаточном для того, чтобы средняя тепловая энергия молекул была сравнима с активационными барьерами реакций, равновесие может быть достигнуто за промежутки времени, приемлемые для лабораторных экспериментов. Энергии активации для реакций между молекулами названных выше простых газов лежат обычно в пределах от 20 до 50 ккал/моль [2, 3]; если сравнить эти значения со средней тепловой энергией молекул, составляющей приблизительно 0,1—0,2 ккал/моль при 300 К, то становится ясно, что приемлемые скорости соответствующих реакций могут быть достигнуты при температуре порядка 1000 К. Но даже если бы при таких высоких температурах и достигалось термодинамическое равновесие, соединения, важные с биохимической точки зрения, не могли бы существовать в реакционной смеси из-за неустойчивости в этих условиях. Мы еще вернемся к этому существенному пункту в гл. V.

Учитывая все сказанное, мы можем сформулировать два конкретных условия, которые необходимо соблюдать в экспериментах, моделирующих примитивную атмосферу. Эти условия состоят в следующем:

1) наличие смесей простых газообразных соединений C, N, O и H;

2) постоянный приток свободной энергии, способствующей протеканию химических реакций.

Свободная энергия используется не только для того, чтобы реагирующие молекулы могли преодолеть активационный барьер; она может также запасаться в стабильных продуктах реакций, в которых содержание энергии выше, чем в исходных газообразных реагентах. Это особенно существенно в связи с возможным образованием биологически важных соединений, поскольку даже самые простые из них, например α -аминокислоты, имеют значительно более высокие стандартные свободные энергии образования (в расчете на атом), чем исходные газообразные реагенты (табл. 3). Необходимо также, чтобы в реакционном сосуде имелись участки с более низкой температурой, где могли бы сохраняться образу-

щиеся в системе биологически важные соединения. Если единственным источником свободной энергии служит тепло, то должно быть предусмотрено специальное устройство, позволяющее временно нагревать реагирующие газы до высокой температуры, вслед за чем необходимо обеспечить охлаждение системы до таких температур, при которых реакционноспособные фрагменты могли бы рекомбинировать с образованием стабильных сложных продуктов.

Таблица 3

Стандартная свободная энергия образования некоторых простых газов и биологических соединений

Газ	Биологическое соединение	ΔF° , ккал/моль
CH ₄	—	—12,14
NH ₃	—	—3,98
CO	—	—32,81
C ₂ H ₆	—	—7,86
—	D-глюкоза	—219,22
—	L-аспарагиновая кислота	—172,31
—	Янтарная кислота	—178,39
—	Глицин	—89,26

Конечно, такая открытая система никогда не достигнет термодинамического равновесия. Самое большее, чего можно добиться в данном случае, — это условия стационарного состояния, но и то они достигаются далеко не всегда. Зато можно надеяться, что с увеличением времени реакции будут возрастать общее содержание свободной энергии в системе и химическая сложность молекул в реакционной смеси. Такой результат будет, конечно, находиться в полном соответствии с гипотезой Опарина — Холдейна. В этом смысле мы можем считать, что одним из важнейших «достижений» добиологического периода было накопление свободной энергии различными видами молекул.

Однако, прежде чем проводить модельные лабораторные эксперименты, необходимо решить вопрос о том, из каких простых газов состояла первобытная атмосфера Земли и каковы были здесь источники свободной энергии. Далее мы обсудим другие, не менее важные факторы, такие, как объем, температура и среднее значение pH первобытных океанов. Для того чтобы заложить некоторые основы, необходимые для понимания современных концепций о характере примитивной атмосферы, мы

вновь используем интуитивный подход и начнем на сей раз с рассмотрения современной атмосферы; это поможет нам постепенно подойти к возможным решениям поставленной задачи.

2. СОВРЕМЕННАЯ АТМОСФЕРА

Решая вопрос о том, какие газы необходимо ввести в реакционный сосуд, предназначенный для модельных экспериментов, мы могли бы просто предположить, что примитивная атмосфера мало чем отличалась по своему составу от современной (табл. 4). Из такого предположения следует, что возникновение жизни на первобытной Земле не сопровождалось сколько-нибудь значительными изменениями в составе примитивной атмосферы, т. е. атмосферные газы в прошлом (как и в настоящем) не принимали участия в химической активности биосферы. Однако общеизвестно, что многие газы современной атмосферы на самом деле находятся в динамическом взаимодействии с биосферой. Наиболее ярким примером этого служит молекулярный кислород, играющий решающую роль в жизнедеятельности как растений, так и животных. Зеленые растения в процессе фотосинтеза высвобождают кислород из воды. Кислород абсолютно необходим для дыхания растений и животных. Среднее время, проводимое молекулами кислорода в атмосфере, составляет приблизительно 2000 лет [4].

Таблица 4
Состав современной атмосферы Земли [1]

Газ	Относительный объем, %
N_2	78,09
O_2	20,95
Ar	0,93
CO_2	0,03
Ne	0,002
He, CH_4 , Kr, N_2O , H_2 , O_3 , Xe	<0,001

Некоторые почвенные бактерии и сине-зеленые водоросли способны усваивать также атмосферный азот [5]. Двуокись углерода, хотя она и содержится в современной атмосфере в небольших количествах, принимает участие в большом числе фундаментальных биологических процессов. Например, зеленые растения превращают ее в углеводы через цикл Кальвина [6]. Двуокись углерода высвобождается в животных тканях в результате дыха-

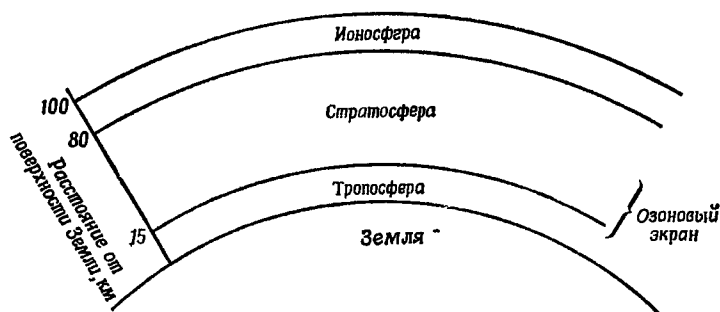
ния. Она же и усваивается в животных тканях посредством некоторых реакций карбоксилирования [7]. Наличие такой сложной взаимосвязи между процессами жизнедеятельности и атмосферными газами заставляет предполагать, что в то время, когда биосфера еще не существовала на Земле, состав атмосферы был иным [8].

Имеются и другие факты, также свидетельствующие о том, что атмосфера в добиологический период значительно отличалась от современной. Дело в том, что в настоящее время большая часть углерода земной коры находится либо в составе биосферы, либо в массивных карбонатных осадочных породах [9], причем весьма значительная доля углерода в этих породах имеет, вероятно, биогенное происхождение [9]. На атмосферный углерод, в основном в виде CO_2 , приходится совсем незначительная доля общего углерода. Это наводит на мысль (но ни в коем случае не может считаться доказательством), что примитивная атмосфера Земли была значительно богаче углеродом, чем в настоящее время. Конечно, органический углерод вовсе не обязательно должен был весь находиться когда-то в атмосфере. Весьма вероятно, что значительное его количество постепенно поступало из недр Земли на протяжении геологического времени. Далее мы приведем факты, подтверждающие это предположение.

Рассмотрим теперь возможные источники свободной энергии. Если принять, что состав первобытной атмосферы был близок современному, то мы опять-таки, уже в третий раз, сталкиваемся с ощутимыми трудностями. Современная атмосфера постоянно (по крайней мере на протяжении дневных часов) подвергается непрерывному воздействию электромагнитного излучения Солнца. Приводит ли поглощение энергии этого излучения к химическим реакциям между простыми атмосферными газами? Как гласит так называемый *первый закон фотохимии*, электромагнитное излучение может способствовать протеканию химических реакций только в том случае, если оно поглощается реагирующими молекулами [10]. Для того чтобы ответить на поставленный вопрос, нам необходимо знать следующее:

- 1) распределение интенсивности в спектре солнечного излучения, падающего на границу атмосферы Земли в настоящее время;
- 2) распределение интенсивности в спектре солнечного излучения, достигающего поверхности Земли;
- 3) спектры поглощения газов, входящих в состав атмосферы.

Прежде чем обсуждать данные об интенсивности излучения, полученные с помощью спектрографов, поднимаемых на борту ракет, рассмотрим кратко строение земной атмосферы. Для этого воспользуемся упрощенной схемой, представленной на фиг. 23. На высотах до 15 км состав атмосферы вследствие свободного перемешивания газов конвекционными потоками остается постоянным [1].



Ф и г. 23. Схема строения современной земной атмосферы.

Эта область носит название тропосферы. На высотах от 15 до 80 км вертикальное перемешивание между различными слоями практически отсутствует. Эта область атмосферы именуется стратосферой.

В тропосфере и стратосфере основными составляющими являются молекулы N_2 и O_2 . Выше стратосферы появляются разнообразные ионы; поэтому эту область атмосферы называют ионосферой. Существование здесь ионов свидетельствует либо об очень высокой температуре в ионосфере, либо о том, что в ней происходят фотохимические реакции или по крайней мере процессы фотоионизации. Как мы увидим ниже, ионизация в этой области атмосферы обусловлена воздействием коротковолнового ультрафиолетового солнечного излучения. Необходимо напомнить, что общая плотность атмосферы экспоненциально уменьшается с увеличением высоты. Это объясняется воздействием гравитационного поля Земли, с одной стороны, и случайными тепловыми движениями молекул легких атмосферных газов — с другой [1]. По тем же причинам происходит также незначительное разделение атмосферных газов по вертикали в соответствии с их молекулярным весом, но этот процесс начинает играть существенную роль только на высоте, превышающей 60 км.

Теперь вернемся к вопросу, поставленному выше, а именно может ли электромагнитное излучение Солнца служить источником свободной энергии для сколько-нибудь значительных химических превращений в современной атмосфере. Распределение интенсивности в спектре солнечного излучения в верхних слоях атмосферы было исследовано с помощью ракетных дифракционных спектрографов, а также путем экстраполяции к нулевому атмосферному давлению результатов измерений (по методу Ленгли), проведенных на больших высотах [11]. Результаты всех этих исследований показывают, что верхние слои атмосферы подвергаются интенсивному воздействию коротковолнового ультрафиолетового излучения. Данные, полученные с помощью ракетных

спектрографов, говорят о том, что на высоте от 100 до 150 км над поверхностью Земли обнаруживается коротковолновое ультрафиолетовое излучение с длиной волны до 200 Å. Полученные данные суммированы в табл. 5.

Таблица 5

Распределение интенсивности в спектре солнечного излучения в верхних областях атмосферы и на уровне моря (по [12] и [13])
(для сравнения приведены данные для длин волн, лежащих в видимой части спектра)

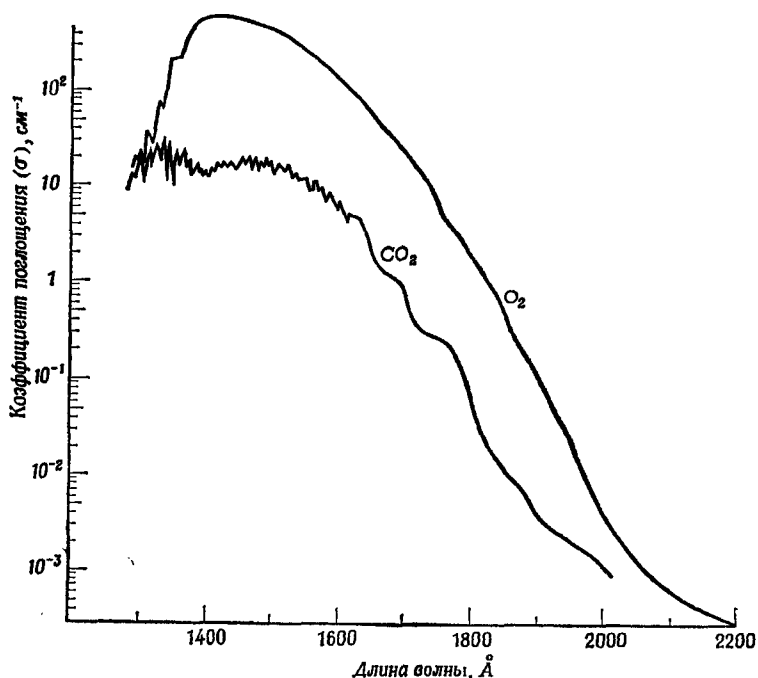
Длина волны, Å	Интенсивность излучения в полосе спектра шириной 100 Å, мкВт/см ²	
	верхние слои атмосферы ¹⁾	уровень моря ²⁾
5000	1980	1520
4500	2200	1470
4000	1540	1090
3700	1330	590
3300	1150	380
3150	820	180
3000	610	29
2950	630	8
2920	560	3
2800	240	
2600	130	
2400	58	
2200	30	
2000	3	
1808	0,007	Интенсивность солнечных линий (мкВт/см ²) ³⁾
1657	0,018	
1216	0,60	
1026	0,02	

1) Среднее солнечное излучение для нулевой воздушной массы [13а].

2) Таксон, Аризона; солнце в зените [13б].

3) [13 в].

Имеются многочисленные данные о распределении интенсивности в спектре солнечного излучения, достигающего поверхности Земли. Анализ этих данных (табл. 5) показывает, что ультрафиолетовое излучение с длиной волны менее 2900 Å практически не достигает поверхности, хотя в верхние слои атмосферы попадает

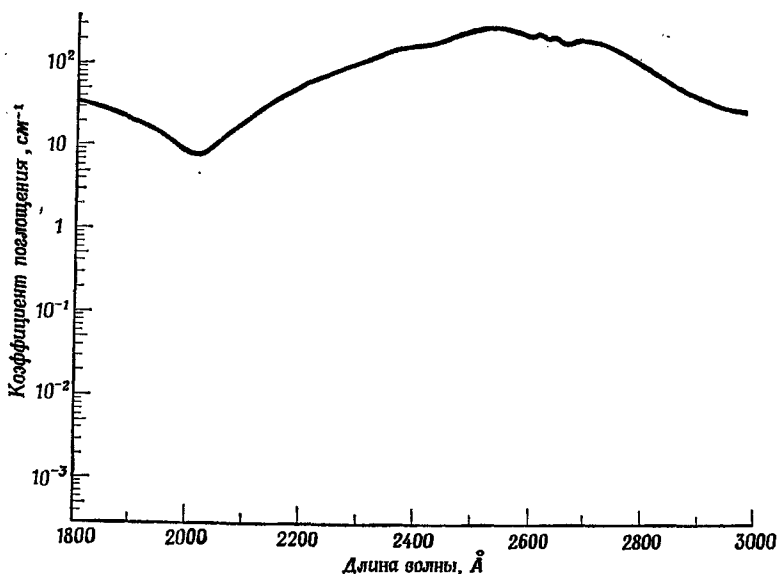


Ф и г. 24. Ультрафиолетовые спектры поглощения O_2 и CO_2 .

В спектре кислорода сглажены полосы Шумана — Рунге, лежащие в области между 1750 и 1950 Å. При длинах волн, лежащих в области от 2000 до 2900 Å, коэффициенты поглощения меньше 10^{-3} см^{-1} [14a].

значительное количество излучения в области от 200 до 2900 Å. Следовательно, коротковолновое ультрафиолетовое излучение каким-то образом «вырезается» из спектра солнечного излучения, достигающего земной поверхности.

Нетрудно показать, что релеевское рассеяние не ответственно за потерю коротковолнового ультрафиолетового излучения [12]; иначе говоря, это излучение должно поглощаться каким-то компонентом атмосферы. Однако анализ ультрафиолетовых спектров поглощения двух главных компонентов тропосферы и ионосферы, O_2 (фиг. 24) и N_2 , показывает, что эти газы почти не поглощают излучения с длиной волны более 2000 Å [14]. Точно так же спектр поглощения двуокиси углерода (фиг. 24), которую мы упоминали в качестве одного из возможных источников атмосферного углерода на первобытной Земле, свидетельствует о том, что этот газ также не способен поглощать значительные количества света с длиной волны более 1900 Å.

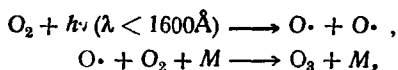


Ф и г. 25. Ультрафиолетовый спектр поглощения озона [15a].

Аргон является третьим по количеству (табл. 4) компонентом современной атмосферы. Не может ли этот инертный газ поглощать коротковолновое ультрафиолетовое излучение солнца? Анализ его спектра поглощения заставляет дать отрицательный ответ на этот вопрос. Тот факт, что N_2 , O_2 , CO_2 и Ar поглощают ультрафиолетовое излучение с длиной волны менее 2000 Å, объясняет, конечно, до некоторой степени наличие ионных форм в ионосфере. Однако поглощение излучения с длиной волны от 2000 до 2900 Å по-прежнему остается необъясненным.

Ключ к решению проблемы дает исследование спектра поглощения малой составляющей атмосферы — озона (O_3). Анализ спектра, приведенного на фиг 25, показывает, что озон поглощает ультрафиолетовое излучение с той именно длиной волны, о которой мы все время ведем речь [15]. Действительно, оказалось, что в нижних частях стратосферы имеется диффузный слой озона, наличие которого полностью объясняет поглощение солнечного излучения с длиной волны менее 3400 Å. Общее количество O_3 в этой «озоносфере», установленное с помощью ракетных спектрографов, эквивалентно примерно 2 мм рт. ст. [12]. Как предполагают, озоновый экран образуется за счет молекулярного кислорода, присутствующего в верхних слоях стратосферы и в ионосфере, в результате его фотохимического превращения под действием

коротковолнового солнечного ультрафиолетового излучения согласно следующей схеме:



где M — любой третий компонент [4].

Если главным источником молекулярного кислорода в современной атмосфере служит биосфера, то вполне возможно, что до появления на Земле биосферы в атмосфере находилось лишь очень небольшое количество молекулярного кислорода. Это в свою очередь означает, что озоновый экран, существующий в современной атмосфере, в добиологический период отсутствовал и значительная доля коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца проникала в атмосферу на большую глубину. Какая-то часть излучения с длинами волн менее 2000 Å могла достигать поверхности Земли. Таким образом, в примитивной атмосфере существовал богатый источник свободной энергии для осуществления фотохимических реакций.

Эти представления, конечно, придется пересмотреть, если окажется, что существовали другие источники молекулярного кислорода (помимо биосферы). Было, например, высказано предположение, что на протяжении геологического времени в верхних слоях атмосферы под действием ультрафиолетового излучения происходил фотолиз паров воды, что приводило к образованию O_2 и H_2 [16]. Следствия, вытекающие из этой возможности, будут рассмотрены позднее. Здесь достаточно сказать, что если озоновый экран появился на очень ранних стадиях истории Земли, до завершения первых этапов химической эволюции, то в примитивной атмосфере отсутствовал главный источник свободной энергии. В то же время многие простые многоклеточные формы, вероятно, не могли бы развиваться по схеме дарвиновской эволюции в отсутствие озонового экрана, так как именно он предохраняет эти организмы от летального действия коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца.

Другими возможными источниками свободной энергии для химических реакций в современной атмосфере служат грозы, космические лучи и α - и β -частицы высокой энергии, а также γ -лучи, испускаемые естественными радиоактивными элементами, такими, как ^{40}K и ^{238}U , содержащимися в земных породах. Однако по сравнению с общим количеством энергии ультрафиолетового солнечного излучения, падающего на верхние слои земной атмосферы, энергия, поставляемая этими источниками, весьма незначительна. Было установлено, например, что энергия разрядов молний и коронных разрядов на остроконечных предметах составляет примерно 4 кал/см² в год, тогда как общая энергия ультрафиолетово-

го излучения с длиной волны менее 2500 Å, попадающего в верхние слои атмосферы, составляет 570 кал/см² в год [17] (табл. 6).

Таблица 6

Источники свободной энергии на Земле в настоящее время [17]

Источник энергии	Энергия, кал/см ² в год
Солнечное излучение (в целом)	260 000
Ультрафиолетовое излучение	
$\lambda < 2500 \text{ Å}$	570
$\lambda < 2000 \text{ Å}$	85
$\lambda < 1500 \text{ Å}$	3,5
Электрические разряды	4
Космические лучи	0,0015
Радиоактивность (на глубине до 1,0 км)	0,8
Вулканы	0,13

Если упомянутые источники энергии в настоящее время и способствуют (в очень ограниченной степени) протеканию некоторых химических реакций между атмосферными газами, то возникновение сколько-нибудь значительных количеств даже самых простых биологических соединений на Земле в результате таких реакций весьма маловероятно. Основная причина заключается в том, что средняя степень окисления углерода в биологических соединениях значительно ниже, чем это характерно для главного углеродсодержащего газообразного компонента атмосферы — CO₂. Для того чтобы из CO₂ и H₂O мог синтезироваться продукт, в котором углерод имел бы более низкую степень окисления, чем в исходном реагенте, система должна поглотить большое количество свободной энергии. Однако естественные источники свободной энергии, описанные в этом разделе, в основном способствуют протеканию химических реакций, происходящих с разрывом связей в реагирующих молекулах. Какие новые соединения появятся в результате этих процессов, зависит от того, каким образом рекомбинируют образующиеся фрагменты. В присутствии больших количеств молекулярного кислорода многие фрагменты (в том числе свободные радикалы) будут взаимодействовать непосредственно с кислородом [18]. В любом случае, даже если образуются следы углеродсодержащих соединений со степенью окисления, меньшей, чем у CO₂, то в нынешней окислительной атмосфере они будут термодинамически неустойчивы [17]. А если

некоторые из этих соединений с более низкой степенью окисления все же достигнут поверхности Земли, то они будут быстро уничтожены вездесущими микроорганизмами. Итак, в атмосфере, богатой молекулярным кислородом, образование соединений углерода с низкой степенью окисления в высшей степени маловероятно; иными словами, условия, существующие в настоящее время на поверхности и в атмосфере Земли, фактически исключают возможность эволюционного химического процесса того типа, который постулируется гипотезой Опарина — Холдейна. Из этого в свою очередь следует, что в настоящее время в естественных условиях жизнь не может возникать в результате процессов, происходящих в неживой природе.

До сих пор мы обсуждали неправомочность представления о современной атмосфере как о модели атмосферы, существовавшей в добиологический период. Главная причина этого — значительное парциальное давление молекулярного кислорода в современной атмосфере, которое поддерживается на столь высоком уровне почти исключительно жизнедеятельности фотосинтезирующих организмов. Такая зависимость парциального давления O_2 от фотосинтеза наводит на мысль, что в добиологический период атмосфера содержала значительно меньше кислорода, чем в настоящее время. Стройность этого рассуждения, однако, несколько нарушается в связи с другой возможностью; не исключено, что фотолиз паров воды в верхних слоях атмосферы под действием ультрафиолета приводил к появлению значительных количеств O_2 еще до возникновения жизни. Было бы очень важно иметь более прямые геохимические данные относительно возможных изменений содержания кислорода в атмосфере на протяжении истории Земли. Перейдем теперь к более детальному рассмотрению некоторых данных, касающихся происхождения и эволюции атмосферы.

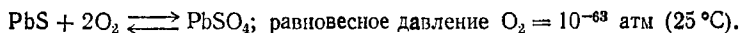
3. ПРИМИТИВНАЯ АТМОСФЕРА

Проблема молекулярного кислорода

Мы располагаем очень немногочисленными прямыми геологическими данными о количестве O_2 в первобытной атмосфере. Наши сведения на этот счет в основном сводятся к данным по составу минералов некоторых древних изверженных и осадочных пород. Например, золото-урановые месторождения Доминион-Рифа и системы Витватерсранд в Южной Африке содержат значительные количества уранинита (UO_2) [19]. Абсолютный возраст этих и других аналогичных отложений, определенный изотопными методами, составляет 1,8—2,5 млрд. лет [20]. В осадках более позднего происхождения уранинит находят очень редко [20].

Термодинамические данные, касающиеся различных окислов урана — UO_2 , U_3O_8 и UO_3 , — показывают, что как уранинит, так и U_3O_8 в высшей степени нестабильны в присутствии даже следов O_2 [21]. Сохранившиеся зерна уранинита, по-видимому, не подвергались воздействию молекулярного кислорода со времен своего образования. В то же время вполне вероятно, что в момент образования UO_2 подвергался воздействию атмосферных газов и находился с ними в состоянии термодинамического равновесия. Если это действительно было так, то присутствие UO_2 в золото-урановых рифовых образованиях Южной Африки говорит о том, что около 2,0 млрд. лет назад O_2 практически отсутствовал в земной атмосфере.

Золото-урановые рудные месторождения в Южной Африке содержат также значительные количества сульфидов железа, свинца и цинка [21]. Эти сульфиды термодинамически неустойчивы в присутствии даже ничтожных количеств молекулярного кислорода. Так, при 25 °C равновесное давление O_2 для реакции окисления PbS в PbSO_4 составляет 10^{-63} атм [22]:



Согласно термодинамическим данным, равновесные давления кислорода для окисления сульфидов в соответствующие сульфаты ниже, чем равновесное давление для превращения U_3O_8 в UO_3 . Что касается окислов железа, то здесь ситуация менее ясна. Равновесное давление O_2 для превращения Fe_3O_4 в Fe_2O_3 еще меньше, чем для окисления сульфидов, и, следовательно, в присутствии сульфидов железо должно находиться в виде либо FeO , либо Fe_3O_4 , но не Fe_2O_3 . Трудность заключается в том, что в этих отложениях железо присутствует *во всех трех* формах. Холленд [21] указал, однако, что как UO_3 , так и Fe_2O_3 термодинамически стабильны при давлениях кислорода от 10^{-72} до 10^{-21} атм [21].

Итак, присутствие именно сульфидов, а не сульфатов металлов служит весьма веским доводом в пользу вывода, согласно которому 2,0 млрд. лет назад в земной атмосфере фактически отсутствовал кислород (конечно, при том условии, что сульфиды находились в равновесии с атмосферой во время их образования).

Дополнительные данные того же типа получены при анализе состава пород, относящихся к докембрийскому периоду (возраст 2 млрд. лет; найдены близ Суоденниemi, Финляндия). В этих породах FeO преобладает по сравнению с Fe_2O_3 . Кроме того, здесь присутствует нативный восстановленный углерод в виде тонко диспергированного пигмента [23]. Наконец, было показано, что многие железистые формации докембрийского периода содержат довольно большие количества SiO_2 и не содержат силикатов — соединений с более высокой степенью окисления [24].

Хотя все эти геологические данные весьма интересны, их ни в коем случае нельзя считать неоспоримыми. Дело в том, что, анализируя состав других осадков, также относимых к докембрийскому периоду, можно прийти к таким заключениям о составе атмосферы, которые не совсем совпадают с предыдущими. Известно, например, что некоторые осадки, возраст которых составляет более 2,5 млрд. лет, содержат гематит. Это дало повод предположить, что образование таких осадочных пород происходило в присутствии свободного кислорода в атмосфере, хотя эту точку зрения можно оспаривать [21]. Кроме того, отсутствует четкая зависимость между состоянием окисления серы и возрастом соответствующих отложений. Например, CaSO_4 встречается как в древних известняках докембрия, так и в некоторых более молодых отложениях. Точно так же различные сульфиды, такие, как FeS и HgS , наличие которых, как мы считаем, указывает на отсутствие кислорода в атмосфере, находят как в молодых, так и в очень древних осадках [20].

Итак, геологические данные довольно малочисленны и к тому же интерпретируются далеко не однозначно. Тем не менее вывести некоторые, пусть и весьма общие, положения относительно состава первобытной атмосферы все же удастся. Эти положения основаны на определенных астрономических данных и соображениях о происхождении солнечной системы. Отправной точкой служат данные по средней относительной распространенности химических элементов в космосе, которые оценивают путем спектрального анализа Солнца и других звезд, комет, метеоритов и планет солнечной системы, а также данные геохимического анализа земной коры. По данным о составе звезд и межзвездного вещества, преобладающим элементом в космосе является водород [25].

Важно отметить, что спектральные данные об относительных обилиях элементов в различных астрономических объектах относятся к *разным периодам истории Вселенной*: ведь астрономические объекты находятся на разных расстояниях от Земли, а свет распространяется с конечной скоростью. Поэтому данные по общим относительным обилиям элементов, приведенные в табл. 7, представляют собой усредненный по времени и пространству состав Вселенной.

Другого рода астрономические данные, на основе которых строятся современные гипотезы о происхождении солнечной системы, относятся к среднему числу планетных систем во Вселенной. Кажется очевидным, что если планетные системы очень редки в космосе, то события, приводящие к возникновению любой частной системы, происходят чрезвычайно редко. В случае нашей планетной системы таким редким событием могло быть, например, прохождение звезды поблизости от сформировавшегося Солнца, что могло бы привести к выбросу части солнечной массы, как это

Таблица 7

Относительные обилия элементов [1]

Атомный номер	Элемент	Относительные обилия, число г-атомов на 1 г-атом Si		
		земная кора	поверхность Солнца	космос
1	H	0,14	$5,1 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$
2	He	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^3$
3	Li	$4,3 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-4}$
4	Be	$2,2 \cdot 10^{-5}$		$0,2 \cdot 10^{-4}$
5	B	$3 \cdot 10^{-5}$		$0,24 \cdot 10^{-4}$
6	C	$2,7 \cdot 10^{-3}$	1	3,5
7	N	$3,3 \cdot 10^{-4}$	2,1	6,6
8	O	2,9	$2,8 \cdot 10^2$	21,5
10	Ne	$< 5 \cdot 10^{-3}$		8,6
11	Na	0,12	0,1	$4 \cdot 10^{-2}$
12	Mg	$8,6 \cdot 10^{-2}$	1,7	0,91
13	Al	0,3	0,11	$9,5 \cdot 10^{-2}$
14	Si	1	1	1
15	P	$3,8 \cdot 10^{-3}$		$1 \cdot 10^{-2}$
16	S	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,43	0,38
18	Ar	$4 \cdot 10^{-7}$		0,15
36	Kr	$< 5 \cdot 10^{-9}$		$0,51 \cdot 10^{-4}$
54	Xe	$< 5 \cdot 10^{-9}$		$0,4 \cdot 10^{-6}$

предположили Джинс и Джеффрис (1917 г.). Из этой раскаленной массы могли позже образоваться планеты [26]. Нужно отметить, однако, что эта гипотеза, в свое время очень популярная как среди ученых, так и среди неспециалистов, сталкивается с двумя очень серьезными теоретическими трудностями: 1) рассчитано, что случаи тесного сближения звезд, требуемые этой гипотезой, происходят не чаще 10 раз в 5 млрд. лет; 2) эта гипотеза не в состоянии объяснить распределения момента количества движения в солнечной системе [16]. Если же планетные системы часто встречаются в космосе, то в основе происхождения таких систем лежат какие-то часто встречающиеся общие процессы.

Астрономические данные свидетельствуют о большой распространенности планетных систем во Вселенной. Наблюдения при помощи телескопа показывают, что многие звезды являются двойными или кратными и обращаются вокруг общего центра, как,

например, в случае двойной звезды ξ Большой Медведицы [27]. У других звезд, состоящих, по-видимому, из одной массы, характер собственного движения свидетельствует о наличии одного или более планетоподобных спутников с меньшей массой. Замечательным примером служит так называемая звезда Барнарда; в этой системе, по-видимому, имеется массивная светящаяся звезда и один или более спутников, наибольший из которых ненамного превышает по размерам Юпитер [16].

Сопоставив данные по относительным обилиям элементов с тем фактом, что планетные системы встречаются в космосе довольно часто, и предположив, что планетные системы возникают в ходе гравитационного сжатия сильно разреженных облаков межзвездной пыли, имеющей средний для космоса химический состав, мы тем самым можем в основных чертах сформулировать планетезимальную гипотезу происхождения солнечной системы [28, 29]. Кратко эта гипотеза сводится к тому, что вещество, из которого состоит в настоящее время солнечная система, первоначально составляло огромное межзвездное облако относительно холодного газа и пыли. И в самом деле, удастся наблюдать множество подобных облаков, а поскольку они находятся на разных и притом очень больших расстояниях от нашей солнечной системы, можно сделать вывод, что облака подобного рода могли существовать в прошлом во многих областях космоса. Вследствие взаимного гравитационного притяжения частиц, составляющих облако, оно постепенно сжимается. Вещество, накапливающееся в центре, образует Солнце, которое в конце концов превращается в раскаленную массу газа благодаря высвобождению громадных количеств гравитационной энергии в виде тепла в ходе образования протосолнца. Турбулентные движения вещества в оставшейся части пылевого облака приводят к уплотнению вещества в планетезимали, которые в конечном счете превращаются в современные планеты.

Гипотезу, предложенную Джинсом и Джеффрисом, называют теорией горячего происхождения солнечной системы, так как, согласно их предположению, вещество, из которого впоследствии образовались планеты, вначале имело высокую температуру ($T > 1000^\circ\text{C}$). Популярную в настоящее время планетезимальную гипотезу называют «холодной», поскольку она постулирует, что «родительское» вещество Солнца и планет первоначально имело вид холодных ($T < 0^\circ\text{C}$) облаков пыли или газа [28], а температура протосолнца лишь впоследствии достигла высоких значений из-за высвобождения гравитационной энергии при сжатии. Возникает вопрос, находилась ли когда-либо поверхность Земли в расплавленном состоянии; на этот вопрос планетезимальная теория ответа не дает. Несколько позже мы еще вернемся к этому вопросу, когда будем обсуждать тепловую энергию в качестве

возможного источника свободной энергии в химической эволюции.

И наконец, попробуем сравнить относительную распространенность элементов на поверхности современной Земли с их средними космическими обилиями (см. табл. 7). При таком сравнении становится совершенно очевидным дефицит Н и Не на поверхности Земли в настоящее время. Но для нас еще более существенно почти полное отсутствие в современной атмосфере инертных газов Ne, Xe и Kr. Если Земля образовалась из космического вещества со средним содержанием элементов, то эти газы должны были находиться в первоначальном пылевом облаке. Каким-то образом они были утеряны планетезималями, из которых сформировалась впоследствии Земля; в то же время этот процесс протекал в таких физических условиях, при которых в планетезималях удерживалось огромное количество другого летучего вещества — воды. Довольно легко показать, что Ne, Xe и Kr не могли освободиться из поля притяжения сформировавшейся Земли [28]. По-видимому, эти газы рассеялись задолго до того, как завершилось образование Земли, вероятно на очень ранней стадии процесса аккумуляции, когда вещество будущей Земли еще состояло из относительно небольших планетезималей. Однако, поскольку вода все же сохранилась, температура при этом не могла быть очень высокой [28].

Теперь мы снова можем вернуться к вопросу о наличии O_2 в примитивной атмосфере Земли. Если Ne, Xe и Kr рассеялись в межпланетном пространстве до того, как Земля окончательно сформировалась, то в это же время должны были рассеиваться и многие другие газы (более легкие, чем Kr, и не образующие летучих соединений с другими элементами). Действительно, вполне вероятно, что почти вся газообразная фаза (в том числе, конечно, O_2 , который мог присутствовать вначале в некоторых количествах) формирующейся Земли рассеялась в межпланетном пространстве еще до того, как завершилось образование Земли [28]. Поэтому если древняя, полностью сформированная Земля имела какую-либо атмосферу, то эта последняя, по-видимому, была уже «вторичного» происхождения; вероятно, газы, составлявшие эту вторичную атмосферу, выделились из недр протоземли под действием тепла, высвобождавшегося на конечных стадиях ее гравитационного сжатия [4]. В настоящее время в атмосферу из внутренних областей Земли (за счет вулканических эксгаляций, а также из фумарол и горячих источников) поступают CO_2 , HCl, HF и H_2S [21, 30].

Вопрос о том, в каких количествах молекулярный кислород мог находиться среди газообразных веществ вулканического происхождения на только что сформировавшейся Земле, детально рассмотрен Холлендом [21]. Свой анализ он начинает с того ги-

потетического периода в ранней истории Земли, когда расплавленное железное ядро еще не образовалось. В это время металлическое железо находилось, вероятно, в больших количествах в мантии Земли. Наличие металлического (восстановленного) железа могло оказывать сильное влияние на состояние окисления газов, находившихся в равновесии с магмой, образовавшейся в результате локальных процессов плавления в мантии. В связи с тем что фактически все металлическое железо выделилось из земной коры и скопилось в расплавленном ядре, степень окисления газов, входящих в состав вулканических эксгаляций, в настоящее время должна быть значительно более высокой.

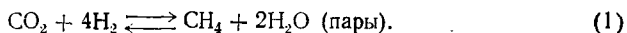
На основании термодинамического анализа системы, состоящей из расплавленных FeO , Fe_2O_3 и SiO_2 , находящихся в равновесии с твердым металлическим железом при 1200°C , Холленд приходит к заключению, что равновесное давление молекулярного кислорода в первобытной атмосфере могло быть равным примерно $10^{-12,5}$ атм. Столь низкое давление кислорода должно было непосредственно сказываться на состоянии окисления других первобытных вулканических газов; к этому мы еще вернемся в последующих разделах. Мы лишь отметим здесь, что аргументы Холленда, пусть и основанные на таких допущениях, которые крайне трудно проверить непосредственно, находятся в полном соответствии с обсуждавшимися нами геологическими данными. Отметим в дополнение к сказанному, что молекулярный кислород не обнаруживается даже в самых незначительных количествах в газах, выделяющихся в настоящее время в атмосферу из вулканов (в которых газы, по-видимому, находятся в равновесии с магмой, не содержащей твердого металлического железа), фумарол и горячих источников; кислород не сорбируется также изверженными породами и метеоритами [21]. Таким образом, примитивная атмосфера Земли, по-видимому, если и содержала молекулярный кислород, то лишь в ничтожных количествах.

Метан и аммиак

Теперь мы перейдем к рассмотрению тех молекулярных форм, которые, вероятно, составляли основную массу примитивной атмосферы полностью сформированной Земли и в составе которых находился углерод и азот, а также к рассмотрению газовой фазы гипотетических планетезималей. И снова исходным пунктом наших рассуждений будут относительные обилия элементов в космосе (табл. 7). Основываясь на данных, представленных в табл. 7, и данных анализа термодинамического равновесия для большого числа простых газофазных реакций (а также на других данных, которые еще будут обсуждаться), Юри [28] выдвинул предположение, что углерод и азот находились в первобытной атмосфере в основном в форме метана (CH_4) и аммиака (NH_3).

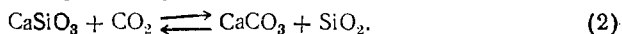
Основные положения Юри сводятся к следующему: поскольку водород, несомненно, является самым распространенным элементом в космосе (табл. 7), газовая фаза планетезималей, а также примитивной атмосферы полностью сформированной Земли содержала избыток молекулярного водорода. Поэтому если достигалось равновесие, то углерод, азот и кислород должны были восстанавливаться до CH_4 , NH_3 и H_2O . Молекулярный водород, вероятно, рассеялся в межпланетном пространстве до того, как образовалась Земля; ведь, как мы знаем, на протяжении гипотетической планетезимальной стадии происходила потеря гораздо более тяжелых газов, таких, как Ne, Xe и Kr. Однако, по оценке Юри, давление водорода на конечной стадии консолидации земной массы составляло по крайней мере 10^{-3} атм (в настоящее время 10^{-6} атм) [17]. Это свое заключение Юри обосновывает целым комплексом данных, в том числе данными о скорости потери H_2 в верхних слоях современной атмосферы, об общем количестве H_2 , утерянного на протяжении геологического времени (исходя из парциального давления молекулярного кислорода в настоящее время, причем принимается, что весь этот кислород первоначально находился в виде H_2O), и о состоянии окисления C, N и Fe в настоящее время. На вопрос о том, как долго могло существовать такое давление водорода, дать ответ крайне трудно, и это вносит большую долю неопределенности в наши рассуждения о длительности процесса эволюции атмосферы [9]. Позже мы еще вернемся к этой фундаментальной проблеме.

Во всяком случае, основываясь на допущении, что давление H_2 в первобытной атмосфере составляло по крайней мере 10^{-3} атм (это был либо остаточный водород первоначального пылевого облака, либо водород, поступивший из внутренних областей Земли, либо он имел двойное происхождение), мы можем весьма приблизительно оценить относительное парциальное давление простых углеродсодержащих газов. Юри рассматривает следующую равновесную реакцию с участием двуокиси углерода [17]:



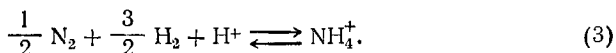
Константа равновесия этой реакции при 25°C равна примерно 10^{20} [17]. Юри доказывает, что состояние равновесия могло достигаться в верхних слоях атмосферы, т. е. там, где поток коротковолновых ультрафиолетовых лучей был весьма интенсивен, а в нижних слоях атмосферы под влиянием такого равновесия могло регулироваться стационарное парциальное давление CO_2 и CH_4 . Юри предполагает, что давление углекислого газа на уровне моря, которое, конечно, должно было быть значительно выше, чем в верхних слоях атмосферы, поддерживалось тем не менее на очень

низком уровне благодаря следующей реакции [17, 28]:



При равновесии давление CO_2 составляет 10^{-8} атм [17], а это значительно ниже, чем давление CO_2 в современной атмосфере, которое равно $3,3 \cdot 10^{-4}$ атм [1]. Принимая давление CO_2 на уровне моря, существующее в настоящее время, за верхний предел давления CO_2 , когда-либо имевшего место в примитивной атмосфере, Юри приходит к выводу, что основным компонентом примитивной атмосферы был CH_4 и что его парциальное давление на несколько порядков превышало парциальное давление CO_2 . Как отметил Саган [16], присутствие следов CH_4 в современной атмосфере всецело обусловлено деятельностью кишечника жвачных животных и активностью некоторых почвенных бактерий. Однако вполне возможно, что простые углеводороды могли поступать в примитивную атмосферу в результате взаимодействия карбидов металлов с перегретым паром в процессе дифференциации мантии, приведшей к образованию земной коры [31]. Подобные процессы происходят и в настоящее время; показано, например, что газообразные и жидкие углеводороды, образующиеся в недрах Кольского полуострова, имеют, по-видимому, небиологическое происхождение [32].

Задаваясь вопросом о преобладающей молекулярной форме, в которой мог находиться азот в первобытной атмосфере, мы вновь обнаруживаем, что наши доводы в большой степени зависят от того, достигалось ли термодинамическое равновесие или оно отсутствовало. Юри утверждает [17], что основным фактором, контролировавшим относительное содержание молекулярного азота и аммиака в примитивной атмосфере и океанах, служила, вероятно, следующая реакция, протекавшая в водной фазе:



Константа равновесия этой реакции при 25°C в $8 \cdot 10^{13}$ раз превышает концентрацию ионов водорода при условии, что pH меньше 9. Принимая значение pH равным 8 (среднее значение pH в современных океанах составляет 8,1 [33], см. разд. 5 настоящей главы), а парциальное давление водорода на поверхности океанов равным $1,5 \cdot 10^{-3}$ атм (значение, которое было принято выше при расчете содержания метана), Юри приходит к выводу, что большая часть азота находилась в первобытных океанах в виде иона аммония.

Если прямые геологические данные о наличии CH_4 в первобытной атмосфере фактически отсутствуют, то в еще большей степени это справедливо для аммиака и ионов аммония в первобытных океанах. Хлорид аммония был обнаружен среди летучих,

выделяемых некоторыми вулканами, но лишь в очень небольших количествах по сравнению с молекулярным азотом (N_2) [9].

Имеются и другого рода данные, говорящие о возможном присутствии в примитивной земной атмосфере как CH_4 , так и NH_3 . Речь идет о данных спектрального анализа атмосферы Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна, т. е. планет-гигантов, а также о данных по составу комет. Оказалось, что в атмосфере планет-гигантов метан и аммиак содержатся в качестве основных компонентов [28]. Данные спектрального анализа комет свидетельствуют о том, что в этих телах встречаются такие молекулы и ионы, как CH , CH_2 , C_2 , NH , NH_2 , CO^+ , N_2^+ и CN [34]. Кажется вероятным, что многие из этих форм могли возникнуть из CH_4 и NH_3 под влиянием коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца и ионизирующего излучения.

Приводились доводы в пользу того, что в целом состав атмосфер планет-гигантов не изменился сколько-нибудь существенно на протяжении истории солнечной системы [34]. Такое постоянство состава, по-видимому, обусловлено двумя причинами, предотвращающими или уменьшающими диссипацию H_2 в межпланетное пространство [35]: 1) планеты-гиганты расположены на очень больших расстояниях от Солнца и, следовательно, имеют гораздо более низкую температуру, чем Земля и планеты земного типа (Марс, Венера и Меркурий); 2) из-за огромных масс планет-гигантов скорость рассеивания газов в межпланетное пространство гораздо меньше, чем в случае значительно менее массивных планет земного типа. В этом смысле планеты-гиганты и в меньшей степени кометы могут быть названы «ископаемыми» солнечной системы: здесь сохранились восстановительные условия, преобладавшие в космическом пылевом облаке, из которого, как предполагают, образовалась солнечная система [34]. Можно прийти к заключению, что первичные атмосферы планет земного типа также содержали метан, аммиак и H_2 , т. е. имели восстановительный характер [17]. В дальнейшем из-за высокой температуры молекулярный водород рассеивался в межпланетное пространство со скоростью, намного превышавшей скорость этого процесса на планетах-гигантах. Потеря молекулярного водорода послужила, по-видимому, главным фактором, способствовавшим переходу примитивной восстановительной атмосферы в атмосферу, имеющую окислительный характер, каковой она остается и в настоящее время [21, 28].

В этом разделе мы рассмотрели важнейшие доказательства и предположения в пользу точки зрения, согласно которой примитивная атмосфера Земли имела сильно выраженный восстановительный характер и состояла главным образом из метана и в меньшей степени из аммиака, молекулярного водорода и паров воды. Сторонники этой точки зрения утверждают, что такая атмосфера

могла существовать на протяжении значительного периода со времени окончательного затвердевания земной массы, вероятно до возникновения первой популяции примитивных клеток [17]. Читателю теперь ясно, что эта гипотеза основывается на большом числе различного рода фактов и соображений — от прямых наблюдений образования метана на Кольском полуострове до предположения о сходстве примитивной атмосферы Земли с существующими в настоящее время атмосферами планет-гигантов. Несмотря на всю сложность доказательств, метан-аммиачной гипотезе присуща внутренняя гармония, и этим, по-видимому, объясняется ее привлекательность и широкое распространение. Положение, однако, значительно осложнилось в связи с появлением весьма веских геохимических данных, свидетельствующих о том, что в примитивной атмосфере преобладали двуокись углерода и молекулярный азот, а не метан и аммиак.

Двуокись углерода и молекулярный азот

Большое количество углерода в земной коре находится в настоящее время в составе осадочных пород, например в отложениях известняков [1]. Гораздо меньше углерода и биосфере, гидросфере и атмосфере. Руби [9, 36] (чьим идеям и посвящен в основном этот раздел) оценивает общее содержание углерода (в пересчете на CO_2) в древних осадочных породах в $9,2 \cdot 10^{22}$ г, тогда как его количество в трех «сферах» составляет всего около $1,5 \cdot 10^{20}$ г. Аналогичные расчеты для H_2O дают значение $14,6 \cdot 10^{23}$ г для гидросферы, биосферы и атмосферы и $2,1 \cdot 10^{23}$ г для осадочных пород. Руби произвел такие же расчеты и для других летучих элементов — Cl , N и S . Анализируя эти данные, Руби задается, в частности, следующим вопросом: можно ли полностью объяснить происхождение всех этих летучих веществ процессами выветривания кристаллических пород, происходившими на протяжении геологического времени? Учитывая известные скорости накопления таких летучих продуктов в осадочных породах в настоящее время и исходя из допущения о неизменности этих скоростей в прошлом, Руби приходит к выводу, что выветривание могло обусловить наличие в составе атмосферы лишь очень небольшого количества летучих веществ. В табл. 8 представлены данные, характеризующие избыточные количества летучих, присутствие которых в современной атмосфере невозможно объяснить процессами выветривания. С точки зрения проблемы происхождения жизни большой интерес представляло бы геологическое объяснение происхождения избытка летучего углерода, находящегося в настоящее время в составе известняков и доломитов, поскольку значительная часть этого углерода, вероятно, входила когда-то в состав живых организмов [9].

Таблица 8

Избыток летучих в современной атмосфере,
гидросфере и осадочных породах [9]

Вещество	Содержание, 10 ²⁰ г
H ₂ O	16 000
Углерод в виде CO ₂	910
Cl	300
N	42
S	22
H	10
B, Br, Ag, F и т. д.	4

Руби рассматривает два альтернативных предположения, касающихся возможного источника избытка летучих. Согласно первому предположению, весь избыток летучих первоначально был распределен между плотной примитивной атмосферой (давление CO₂ в ней составляло тысячи атмосфер) и примитивной гидросферой, которая включала в себя значительную часть избытка воды. Следствием этого, по мнению Руби, был огромный избыток CO₂ и N₂ по сравнению с CH₄ и NH₃ на самых ранних стадиях существования земной атмосферы. Однако эта возможность означает также, что первобытная гидросфера должна была иметь сильно кислую реакцию ($pH < 1$) и, следовательно, выствивание в ранний период истории Земли должно было быть значительно более интенсивным, чем это вообще возможно даже в пределах всего геологического времени. Поэтому Руби отвергает такую экстремальную концепцию происхождения избытка летучих веществ.

Но если не весь избыток летучих находился первоначально в плотной первобытной атмосфере, то логично предположить, что их накопление на поверхности шло постепенно, в результате поступления газов из глубин Земли. В пользу этой точки зрения говорит тот факт, что современные вулканические эксгаляции относительно богаты CO₂ и N₂ и фактически не содержат CH₄ и NH₃ [9]. Вода, несомненно, служит основным компонентом современных вулканических эксгаляций [9, 21]. Это также подтверждает аргументы Руби, ибо его таблица наводит на мысль о том, что значительная часть воды, содержащейся в современной гидросфере, поступила в нее из недр Земли. Правильность этого предположения зависит, конечно, от того, насколько обоснованно утверждение, согласно которому состав современных вулканических эксгаляций сходен с составом газовых смесей, поступавших

на поверхность первобытной Земли. Поэтому, оценивая выводы Руби, мы должны помнить замечание Холленда, который утверждал, что большая часть древних вулканических эффузий в отличие от современных находилась в равновесии с магмой, содержащей большие количества твердого металлического железа, и, следовательно, была значительно более восстановленной, чем в настоящее время [21]. Мы еще вернемся к этому положению в следующем разделе.

Рассмотрим несколько дополнительных свидетельств в пользу углекисло-азотной гипотезы. Читатель помнит, что, обсуждая метан-аммиачную гипотезу, мы привлекали многочисленные термодинамические данные. Однако ни в одной из рассмотренных равновесных реакций не участвовал молекулярный кислород; дело в том, что, как предполагают, в древней атмосфере O_2 полностью отсутствовал в связи с преобладанием H_2 [17]. Руби указывает, однако, на тот факт, что даже следы O_2 в древней атмосфере могли бы сильно влиять на равновесное давление метана [9]:



Сходную реакцию можно написать для окисления NH_3 в молекулярный азот. Многие исследователи — в их числе сторонники обеих гипотез — отмечали, что источником небольших количеств O_2 в примитивной атмосфере мог служить фотолиз паров воды в верхних слоях атмосферы под воздействием ультрафиолетовых лучей [16]. Конечно, сам по себе факт, что константа равновесия реакции (4) на много порядков превышает соответствующие константы для реакций (1), (2) и (3), не является гарантией того, что это равновесие когда-либо достигалось в действительности. Необходимо принимать во внимание также *скорость* реакции. Впрочем, эти соображения справедливы для всех реакций, обсуждаемых в настоящей главе.

Руби детально рассмотрел одно из ключевых геохимических равновесий, используемых метан-аммиачной гипотезой в качестве главного аргумента, и пришел к заключению, что на первобытной Земле не только никогда не могло установиться это равновесие, но что даже условия, близкие к этому равновесному состоянию, были невозможны [9]. Речь идет о так называемом *равновесии Юри* [уравнение (2)]. Считается, что процесс установления этого равновесия совместно с процессом поглощения CO_2 гидросферой (с образованием HCO_3^-) поддерживали парциальное давление CO_2 на примитивной Земле (и на протяжении всей земной истории вообще) на очень низком уровне. Однако как Юри, так и Руби отмечают, что парциальное давление CO_2 в современной атмосфере ($3 \cdot 10^{-4}$ атм) на несколько порядков выше равновесной величины (10^{-8} атм), а это означает, что равновесие Юри нельзя привлечь

для объяснения регулирования уровня CO_2 на Земле в современных условиях. Сам по себе этот факт не имеет особого значения, так как CO_2 значительно быстрее реагирует с биосферой, чем с породообразующими минералами, подразумеваемыми в равновесии Юри. Так или иначе, CO_2 — всего лишь минорный компонент современной атмосферы. Трудности возникают тогда, когда мы пытаемся оценить роль равновесия Юри в добиологический период истории Земли. Руби указывает, что взаимоотношения, описываемые уравнением Юри, сильно упрощают весьма сложную ситуацию, имеющую в действительности место при выветривании пород и образовании известняков. В частности, большое значение имеет тот факт, что в выветривании весьма существенную роль играет распад поступающих из биосферы органических веществ, так как он сопровождается поступлением угольной кислоты в грунтовые воды. В отсутствие распадающегося органического материала скорость выветривания силикатов сильно уменьшается. Исходя из этих данных, Руби считает, что уравнение (2) «нельзя должным образом использовать даже для приближенного расчета максимальной концентрации CO_2 в атмосфере Земли до появления на ней жизни» [19].

До сих пор почти ничего не было сказано об утечке молекулярного водорода из атмосферы примитивной Земли. Вы помните, что основное положение планетезимальной гипотезы происхождения солнечной системы состоит в том, что вещество, из которого образовались планеты, имело тот же средний состав, что и космическое вещество, и, следовательно, содержало большое количество водорода. В пользу того, что большие количества свободного водорода были утеряны планетезиальными, из которых впоследствии образовалась Земля, говорит тот факт, что содержание инертных газов — Ne, Xe и Kr (все они значительно тяжелее H_2) — в современной атмосфере значительно ниже их средних космических обилий [28]. Далее, термодинамические обоснования метанаммиачной гипотезы опираются в основном на предположение о наличии значительного количества остаточного H_2 в первобытной атмосфере (парциальное давление не менее 10^{-3} атм). Однако Руби утверждает, что даже если планетезимальная гипотеза верна (чего он в действительности не признает), то остаточный H_2 должен был очень быстро рассеяться в межпланетное пространство [9]. Он подсчитал, что фактически весь H_2 должен был исчезнуть из атмосферы в течение 300 000 лет, если принять, что температура верхних слоев атмосферы равна 1500 К. Проблему потери водорода рассматривал также Куйпер [37]; по Куйперу, время исчезновения водорода несколько выше и составляет 10^8 лет. Так или иначе, в обоих случаях принимается, что CH_4 и NH_3 могли находиться в больших количествах в первобытной атмосфере только в течение очень непродолжительного периода, на самых началь-

ных стадиях истории Земли, причем это справедливо только при условии правильности такого предположения о способе возникновения Земли, которое невозможно проверить.

Для полноты картины здесь уместно привести некоторые дополнительные сведения. Как отмечает Руби, в настоящее время отсутствуют данные о наличии каких-либо естественных источников ювенильного¹ метана или аммиака [9]. Даже газы, сорбированные в метеоритах, содержат CO_2 и N_2 , а не CH_4 и NH_3 , хотя минералы, входящие в состав метеоритов, находятся в значительно более восстановленном состоянии, чем породы современной земной коры. Интересно также отметить, что прямые измерения подтвердили присутствие больших количеств CO_2 на Венере² — планете земного типа.

Итак, доказательства и аргументы, рассмотренные в этом разделе, свидетельствуют о совершенно ином составе примитивной атмосферы (по крайней мере ее главных газообразных компонентов, содержащих углерод и азот), чем это постулировалось в предыдущем разделе.

Обе точки зрения основаны на разных доказательствах, но они согласуются по крайней мере в одном важном пункте: и та и другая постулируют, что первобытная атмосфера Земли содержала, самое большее, следы молекулярного кислорода. Вопрос о том, в какой степени упоминавшаяся выше гипотеза о существовании в ранний период истории Земли доядерной стадии может способствовать разрешению некоторых конфликтных пунктов, возникающих при сопоставлении этих двух точек зрения, обсуждается ниже.

Объединение двух гипотез

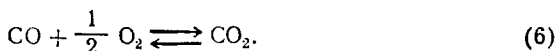
Руби в своих расчетах термодинамического равновесия для первобытной атмосферы не учитывает возможности того, что древние магматические газы находились в равновесии с расплавом, содержащим избыток твердого железа. Холленд [21] приводит доводы в пользу того, что сегрегация элементарного железа с образованием расплавленного ядра могла происходить на протяжении значительного промежутка времени ранней истории Земли. Он предполагает, что этот процесс мог продолжаться в течение 0,5 млрд. лет.

Мы уже обсуждали, какую роль это предположение может сыграть при расчетах равновесного парциального давления O_2 ($10^{-12,5}$ атм при 1200°C) в древних вулканических эксгаляциях.

¹ «Ювенильного» в том смысле, что ранее эти вещества никогда не присутствовали на поверхности Земли.

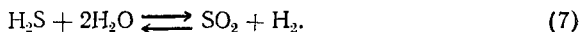
² Эти измерения были выполнены советскими автоматическими станциями «Венера» 4, 5, 6 и 7. — *Прим. ред.*

Теперь обратимся к вопросу о соответствующих равновесных давлениях других простых газов. Рассмотрим следующие две реакции:



На основании термодинамических данных для этих реакций (парциальное давление кислорода принято равным $10^{-12,5}$ атм, а температура 1200°C). Холленд приходит к выводу, что количество H_2 в два раза превышало количество воды, а количество CO в 5 раз превышало количество CO_2 [21]. Такой же анализ соответствующей реакции с участием метана [уравнение (1)] заставляет, однако, прийти к выводу, что CH_4 был, вероятно, всего лишь минорным компонентом магматических газов. Вспомним, что Юри вывел свое заключение, согласно которому CH_4 был основным газообразным компонентом первобытной атмосферы, исходя из той же самой равновесной реакции [уравнение (1)]. Все дело здесь в температурной зависимости константы равновесия. Юри производил свои расчеты для атмосферы в целом, принимая температуру равной 25°C ; при этой температуре $K_{\text{равн}} = 10^{20}$. Холленд же рассматривал только парциальное давление метана, находящегося в локальном контакте с магмой при очень высокой температуре. Температура, принятая им для расплавов, равна 1200°C ; при этой температуре константа равновесия для интересующей нас реакции метана составляет $10^{-3,15}$ [21].

До сих пор мы исключали из рассмотрения вопрос о возможных молекулярных формах, в которых мог находиться в первобытной атмосфере такой важный в биологическом смысле элемент, как сера. И Юри [17] и Холленд [21] обсуждали эту проблему, и, хотя они расходятся по вопросу о вероятных равновесных парциальных давлениях, они согласны в том, что доминирующей молекулярной формой, по-видимому, был сероводород H_2S , а не SO_2 . Речь идет о следующей реакции:



Холленд приходит к выводу, что H_2S служил главным компонентом первобытных магматических газов, хотя его парциальное давление было, вероятно, значительно ниже 1 атм.

Однако состав первобытных вулканических эксгаляций, видимо, значительно отличался от состава атмосферы в целом, так как средняя температура последней, по крайней мере вблизи поверхности Земли, должна была быть значительно ниже 1200°C . Используя данные по термодинамическому равновесию для реак-

ций, в которых участвуют CO , CO_2 , CH_4 , H_2O и H_2 (при 25°C), возможно оценить равновесные давления углеродсодержащих газов, однако для этого необходимо попытаться представить себе, каким было давление водорода. Как отметил Холленд, оценить давление водорода на первобытной Земле чрезвычайно трудно, в основном в связи с тем, что у нас отсутствуют хотя бы смутные представления о температуре в верхних слоях примитивной атмосферы; между тем именно от этой температуры зависела скорость рассеивания H_2 в межпланетное пространство [21]. Тем не менее Холленд утверждает, что время, в течение которого из первобытной атмосферы произошла утечка половины содержавшегося в ней H_2 , вероятнее всего, составляет 10^3 — 10^6 лет, а следовательно, давление водорода в примитивной атмосфере находилось в пределах между $2,5 \cdot 10^{-5}$ и 0,77 атм. Исходя из этих крайних значений давления H_2 и учитывая общие количества избытков летучих, указанные Руби, Холленд вычислил предельные значения давлений CO_2 , CH_4 , N_2 , NH_3 и H_2S на самых ранних стадиях истории атмосферы, т. е. в тот период, когда в мантии все еще находились большие количества металлического железа (табл. 9).

Таблица 9

Вероятный химический состав атмосферы на стадиях 1, 2 и 3¹⁾
(суммарные данные) [21]

	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
Основные компоненты $P^2) > 10^{-2}$ атм	CH_4 H_2 (?)	N_2	N_2 O_2
Минорные компоненты $10^{-4} < P < 10^{-2}$ атм	H_2 (?) H_2O N_2 H_2S NH_3 Ar	H_2O CO_2 Ar	Ar H_2O CO_2
Следовые компоненты $10^{-6} < P < 10^{-4}$ атм	He	Ne He CH_4 NH_3 (?) SO_2 (?) H_2S (?)	Ne He CH_4 Kr

1) Стадия 1—от 4,5 до 4,0 млрд. лет до н. э.; стадия 2—от 4,0 до 2,0 млрд. лет до н. э.; стадия 3—от 2,0 млрд. лет до н. э. до настоящего времени.

2) P —парциальное давление.

После образования расплавленного ядра вулканические эксгаляции находились, по-видимому, в равновесии с расплавами глубинных зон, в которых отсутствовало металлическое железо [21]. Холленд доказывает, что в этих условиях равновесное давление O_2 должно было составлять 10^{-3} , а не $10^{-12,5}$ атм, как на предыдущей стадии. Такое возрастание давления O_2 приводило к общему повышению степени окисления магматических газов, опять-таки при условии, что в расплавах достигается состояние термодинамического равновесия. Таким образом, главными компонентами вулканических газов на этой второй стадии истории атмосферы были, вероятно, пары воды, CO_2 , SO_2 , а также в небольших количествах N_2 и H_2 ; метан и H_2S фактически отсутствовали. Игак, предполагаемый состав вулканических эксгаляций оказывается сходным с составом эксгаляций в настоящее время. Говоря о вероятном равновесном составе относительно холодной атмосферы, Холленд рассматривает большое число равновесных газофазных реакций, а также равновесных реакций, сопровождающих выветривание пород, в которых, как это можно предполагать, принимали участие некоторые вулканические газы. Он приходит к выводу, что, несмотря на обилие CO_2 в вулканических эксгаляциях, его количество в атмосфере поддерживалось на низком уровне вследствие взаимодействия с породообразующими минералами, как это предполагает Юри (уравнение 2) (хотя, по утверждению Руби [9], равновесие Юри, вероятно, никогда не достигалось).

Наконец, Холленд рассматривает переход от этой второй стадии развития атмосферы к современной атмосфере, богатой кислородом. Детали этой фазы в модели Холленда нас сейчас не интересуют. Достаточно отметить лишь, что главная роль в этом переходе отводится фотосинтезу (вслед за биогенезом), который послужил источником значительных количеств кислорода в атмосфере. В табл. 9 в суммарном виде представлены выводы Холленда [21] относительно состава земной атмосферы на всех трех стадиях ее развития.

Модель Холленда объединяет главные черты метан-аммиачной и углекисло-азотной гипотез, обсуждавшихся выше. Она, в частности, утверждает, что молекулярный кислород фактически отсутствовал на ранних стадиях истории атмосферы. Однако такой синтетический подход влечет за собой существенные изменения в каждой из этих точек зрения. Прежде всего две схемы состава атмосферы на ранних этапах ее развития после окончательного формирования Земли более не противопоставляются друг другу как некая альтернатива; считается, что на протяжении эволюции атмосферы один тип состава предшествовал другому. Во-вторых, принимается, что аммиак на стадии 1 и двуокись углерода на стадии 2 служат минорными, а не основными компонентами атмосферы.

ры. И наконец, постулируется большая скорость угечки H_2 , но длительность первой стадии, характеризующейся высоким содержанием метана, принимается гораздо большей по сравнению с оценкой Руби (10^5 лет) из-за предполагаемого наличия в вулканических расплавах восстановленного (т. е. элементарного) железа.

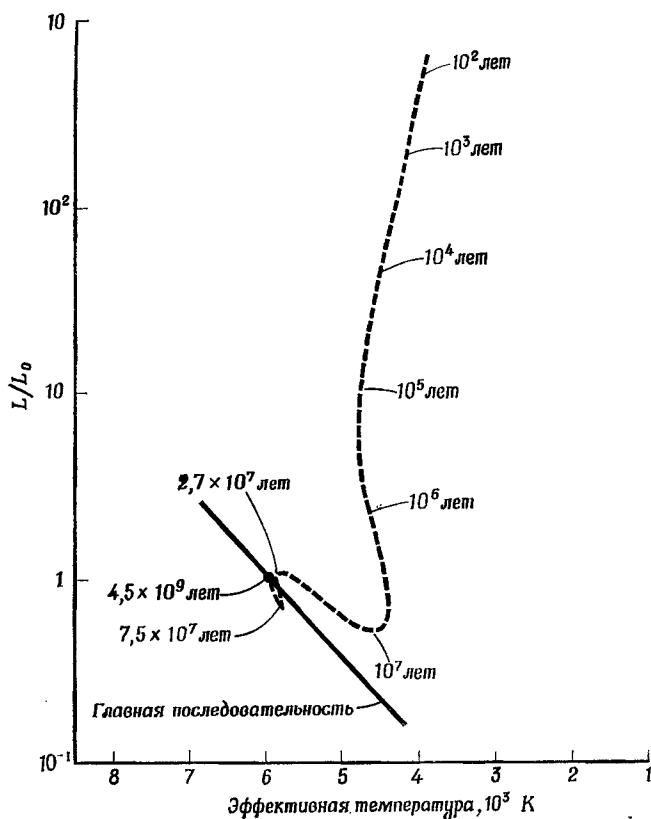
4. ИСТОЧНИКИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ НА ПЕРВОБЫТНОЙ ЗЕМЛЕ

Ультрафиолетовое излучение Солнца

Итак, рассмотренные данные указывают на то, что в примитивной атмосфере Земли молекулярный кислород фактически отсутствовал. Поэтому вполне вероятно, что не существовало также и озонового экрана. Как мы уже знаем, озоновый экран современной атмосферы сильно поглощает коротковолновую часть ($\lambda < 3000 \text{ \AA}$) ультрафиолетового излучения Солнца. Можно предполагать, что значительная часть коротковолнового ультрафиолетового излучения проникала через тропосферу и достигала поверхности Земли [4]. Пытаясь оценить абсолютную интенсивность ультрафиолетового излучения, которое могло достигать поверхности, необходимо учитывать возможность того, что в первобытной атмосфере, не содержащей озона, содержались в небольших количествах какие-то другие вещества, сильно поглощающие ультрафиолетовое излучение. Необходимо, кроме того, представлять себе интенсивность ультрафиолетового излучения древнего Солнца; ведь поскольку, как принято считать, все звезды претерпевают, по-видимому, эволюционные изменения, нельзя утверждать, что распределение интенсивностей солнечного ультрафиолетового излучения, падавшего на верхние слои атмосферы первобытной Земли, было таким же, как и в настоящее время [4, 16].

Саган [4, 16] детально рассмотрел проблему первичного ультрафиолетового излучения, и многие наши положения основаны на его аргументах. Прежде всего рассмотрим вероятный процесс эволюции Солнца, используя для этого так называемую диаграмму Герцшпрунга — Рессела, которая устанавливает связь между светимостями и цветом (а следовательно, и температурой поверхности) звезд [38]. Диаграмма, изображающая эволюцию Солнца, представлена на фиг. 26.

Можно видеть, что приблизительно 5 млрд. лет назад точка, изображающая Солнце, перемещалась вертикально вниз, из чего следует, что температура солнечной поверхности оставалась примерно постоянной. В это время происходило сжатие формирующегося Солнца из межзвездного пылевого облака [16]. Поскольку доля ультрафиолетового излучения в спектре излучения Солнца зависит от температуры его поверхности, мы прихो-



Ф и г. 26. Теоретически рассчитанный эволюционный трек звезды с солнечной массой на пути к главной последовательности.

Эволюционный путь представлен в виде прерывистой линии, начиная от очень высокой светимости; эта линия исходит к наклонной сплошной линии, которая представляет собой главную последовательность. Точка, соответствующая времени $4,5 \cdot 10^9$ лет, представляет современное положение Солнца; L — светимость, L_0 — светимость в настоящее время [16].

дим к заключению, что поток ультрафиолетовых лучей первобытного Солнца не отличался существенно от современного. Приняв допущение, согласно которому расстояние между Солнцем и Землей в настоящее время примерно то же, что и 4—5 млрд. лет назад, а значения некоторых фундаментальных физических констант, таких, как скорость света, постоянные Больцмана и Планка, также остались неизменными, Саган [4] вычислил интенсивность ультрафиолетового излучения с длиной волны меньше некоторой характеристической длины волны λ_0 (для древнего Солнца). В табл. 10 кратко суммированы его результаты, выраженные

числом фотонов, падающих на 1 см^2 примитивной атмосферы в 1 с.

Количество ультрафиолетового излучения, проникавшего через первобытную атмосферу и достигавшего поверхности Земли, зависит от того, в какой степени ультрафиолетовые лучи по-

Таблица 10

**Интенсивность ультрафиолетового излучения,
падавшего на верхние слои атмосферы
первобытной Земли [4]**

$\lambda_0, \text{Å}$	$Q^1)$
2900	$7 \cdot 10^{14}$
2600	$4 \cdot 10^{14}$
2400	$9 \cdot 10^{13}$
2000	$2 \cdot 10^{13}$

1) Суммарный поток фотонов, выраженный числом фотонов, падающих на 1 см^2 в 1 с при $\lambda < \lambda_0$.

глошались компонентами атмосферы. Как мы уже видели, современная атмосфера, если не считать озонового экрана, по существу прозрачна для ультрафиолетовых лучей с длиной волны до 1850 Å . Точно так же молекулярные компоненты гипотетической первобытной атмосферы Холленда (табл. 9, стадия 1) прозрачны для света с длиной волны выше 2000 Å . Если, однако, в первобытной восстановительной атмосфере в действительности протекали реакции, характерные для химической эволюции, то, как можно предполагать, в результате образовывались соединения, способные поглощать ультрафиолетовый свет с большей длиной волны. Исходя из результатов экспериментов, моделирующих первобытную атмосферу (эти эксперименты будут подробно обсуждаться в гл. IV), Саган [4] доказывает, что в первобытной атмосфере в значительных количествах образовывались вещества с промежуточным состоянием окисления, например альдегиды, которые сыграли свою роль в ослаблении интенсивности ультрафиолетового излучения Солнца. В таких модельных экспериментах из всех альдегидов с наибольшим выходом, несомненно, образуется формальдегид. Формальдегид имеет широкую полосу поглощения с максимумом при 2940 Å , но он по существу не поглощает света с длиной волны от 2400 до 2900 Å [39]. Единственным соединением, кроме формальдегида, которое могло бы играть экранирующую роль в примитивной атмосфере, является

ацетальдегид, который весьма сильно поглощает в области между 2400 и 2900 Å [40]. Однако в экспериментах с искровыми разрядами (гл. IV) ацетальдегид образуется лишь с незначительным выходом [41]. Так или иначе, нельзя исключить возможность присутствия в первобытной атмосфере довольно значительных количеств ацетальдегида и других веществ, поглощающих ультрафиолет, основываясь только на результатах модельных экспериментов, ибо мы, по сути говоря, не знаем, насколько точно наши газовые смеси воспроизводят истинный состав первобытной атмосферы. И все же имеющиеся данные позволяют сделать предварительное заключение, согласно которому значительная часть солнечного излучения, попадавшего в верхние слои атмосферы (длины волн от 2400 до 2900 Å), достигала поверхности океанов, а меньшая, но все же значительная доля излучения с длиной волны от 2000 до 2400 Å и выше 2900 Å проникала глубоко в тропосферу [42].

Подавляющее большинство гипотетических компонентов древней атмосферы сильно поглощают ультрафиолетовое излучение только с длиной волны меньше 1900 Å. Например, аммиак поглощает в области 1850 Å, тогда как пары воды заметно поглощают только в области 1700 Å. Метан сильно поглощает только при длинах волн менее 1450 Å. Однако, если аммиак и пары воды были всего лишь минорными компонентами ранней вторичной атмосферы, то можно ожидать, что интенсивность излучения была достаточной для фотовозбуждения метана. Молекулярный водород поглощает излучение с еще меньшей длиной волны (менее 1000 Å) [43].

Тепловая энергия

Хорошо известно, что скорость химических реакций обычно увеличивается при повышении температуры. Однако в отсутствие специфических катализаторов большинство реакций, представляющих интерес с точки зрения проблемы добиологической химической эволюции, протекает с ничтожными скоростями при комнатной температуре. В особенности это относится к реакциям, протекающим с участием гипотетических компонентов первобытной атмосферы. В смеси метана, паров воды, водорода и аммиака, помещенной в герметически закрытый сосуд из кварцевого стекла со светонепроницаемым чехлом, при температуре 300 К не будет происходить никаких изменений на протяжении миллионов лет. Если же такую смесь нагревать до 1000—1500 К, то в обозримое (с точки зрения длительности обычного эксперимента) время в ней происходят некоторые химические реакции, однако в качестве продуктов образуются преимущественно свободнорадикальные формы. На самом деле кварцевые стенки нагреваемого со-

суда могут служить слабым катализатором, так что, не будь этого, химические изменения оказались бы еще менее выраженными [44]. Допустим, некоторые свободные радикалы будут рекомбинировать с образованием небольших количеств простых газов, отличных от исходных. Однако даже самые простые органические молекулы, характерные для живого, например сахара или аминокислоты, при таких высоких температурах нестабильны (этот вопрос будет обсуждаться в гл. V). При охлаждении смеси до 300 К в результате рекомбинации свободных радикалов будут образовываться не только исходные газы, но также многочисленные другие более сложные соединения. Если принять, что равновесное состояние при этом не достигается, то выходы таких продуктов, по-видимому, будут возрастать при увеличении времени или температуры нагревания. Важно подчеркнуть, что только при последующем охлаждении становится возможным образование и сохранение простых биологических соединений.

Исходя из этого, можно считать, что тепловая энергия вполне могла служить основным источником свободной энергии на первобытной Земле при условии, что поверхность Земли проходила через высокотемпературную фазу. Если же температура поверхности в среднем никогда не поднималась выше ее нынешнего значения (300 К), то рассматривать тепловую энергию как значительный источник свободной энергии для реакций, протекавших в ходе химической эволюции, уже неправомерно. Правда, и при этом возможно, конечно, что значительный вклад энергии в химическую эволюцию могли дать локальные зоны с повышенной температурой — вулканы и фумаролы [45]. Мы вернемся к обсуждению этого вопроса в разделе о специфических микроусловиях. Сейчас мы рассмотрим факты, касающиеся *общей* тепловой истории Земли.

В свое время была широко распространена точка зрения, что в ранний период истории солнечной системы вся Земля представляла собой расплавленную массу. Действительно, до недавнего времени многие астрономы и астрофизики придерживались мнения, согласно которому Земля и другие планеты первоначально составляли одну массу с раскаленным Солнцем и оторвались от него в результате близкого прохождения другой звезды [26]. Однако, обсуждая состав первобытной атмосферы, мы уже приводили весьма многочисленные данные, свидетельствующие о том, что Солнце и планеты образовались одновременно из *холодного* сильно разреженного космического облака пыли. Конечно, поверхность Солнца (равно как и его внутренние области) в конце концов сильно разогрелась. Это произошло, по-видимому, вследствие высвобождения в ходе сжатия протосолнца гигантских количеств гравитационной энергии в виде тепла, так что температура внутренних областей поднялась достаточно высоко для под-

держания термоядерных реакций [46]. Предполагается, что такое же высвобождение гравитационной энергии, хотя и в гораздо меньших масштабах, привело к разогреванию и даже расплавлению внутренних областей формирующейся Земли. В таком случае перед нами встают следующие вопросы. Распространялся ли когда-либо процесс расплавления глубинных зон Земли в значительных масштабах также на поверхностные слои? Если нет, то какой могла быть максимальная температура поверхности Земли? Очевидно, даже если отказаться от теории горячего возникновения солнечной системы, предполагающей близкое прохождение звезды, возможность того, что поверхность сформировавшейся Земли в самом начале имела высокую температуру, нельзя попросту отбросить без тщательного рассмотрения.

Наши представления о ранней тепловой истории земной поверхности весьма неопределенны. На этот счет высказывается много противоречивых идей и суждений. Большинство, однако, сходится на том, что значительная часть земных недр находилась когда-то в расплавленном состоянии, иначе трудно объяснить возникновение железного ядра (как полагают, этот процесс сопровождался удалением металлического железа из мантии) [1, 11]. Некоторые исследователи считают, что дифференциация на ядро, мантию и кору могла происходить только в том случае, если первоначально вся масса Земли находилась в расплавленном состоянии [47], причем при постепенном охлаждении мантии прежде всего происходило затвердевание основания и лишь затем этот процесс захватывал вышележащие слои, достигнув в конце концов поверхности [48]. Вопрос о времени, необходимом для затвердевания коры, представляет, вероятно, наибольшую трудность. По этому поводу бытуют самые различные предположения, начиная от весьма спекулятивных моделей постепенной кристаллизации и кончая положением, согласно которому земная кора не только никогда не находилась в расплавленном состоянии, но и вообще всегда имела ту же температуру, что и в настоящее время [1].

Прямые геохимические данные, имеющие отношение к вопросу о вероятной температуре древней коры Земли, очень скудны. Юри [49] указывает, однако, что здесь можно воспользоваться данными по относительной распространенности некоторых летучих компонентов в различных породах, входящих в состав современной коры. В качестве иллюстрации такого рода подхода (по Юри) можно привести следующий пример. Известно, что в осадочных породах и в океанах содержание хлора и брома значительно выше, чем в изверженных породах и метасоритах. В то же время для фтора такая тенденция к преимущественному накоплению в осадках не наблюдается. Как же объяснить это различие в распределении Cl и Br, с одной стороны, и F — с другой? Юри рас-

суждает следующим образом: если бы накопление галогенов в осадочных породах и в океанах происходило в результате испарения в условиях высокой температуры, то параллельно должно было бы происходить также накопление F, ибо давление паров HF при повышенных температурах ($T > 500^\circ\text{C}$) сравнимо с давлениями паров HCl и HBr. Однако при более низких температурах давление паров HCl и HBr выше, чем для HF. Заметную тенденцию к накоплению в осадочных породах и в океанах проявляет также бор, но этот элемент может находиться в летучем состоянии (в виде H_3BO_3) только при относительно низких температурах ($T \approx 100\text{--}200^\circ\text{C}$). При более высоких температурах ($1000\text{--}1500^\circ\text{C}$) образуется B_2O_3 — сравнительно мало летучее соединение. Далее, при температурах порядка $100\text{--}150^\circ\text{C}$ Cl, Br и B отличаются высокой растворимостью (в виде анионов солей Na, K, Ca и Mg). В этом отношении они стоят особняком среди всех других элементов, за исключением иода (данные о котором противоречивы). В то же время фтор образует малорастворимый CaF_2 . Поэтому если бы Cl, Br и B накапливались в осадочных породах и в океанах при низкой температуре (из-за высокой растворимости в воде их солей), а не при высокой, когда они имеют высокую летучесть, то было бы понятно фактическое отсутствие F. Подобный ход рассуждений приложим также для случая Hg и As; оба элемента являются летучими при температурах выше 500°C , но ни один из них не накапливается в осадочных породах и в океанах. Исходя из всех этих данных, Юри [17, 49] приходит к выводу, что средняя температура поверхности Земли никогда не превышала 150°C и, следовательно, тепловая энергия не могла служить сколько-нибудь значимым источником свободной энергии для реакций, протекавших в период химической эволюции. Такой вывод находится в полном соответствии с теорией холодного, планетезимального, происхождения солнечной системы, которая обсуждалась выше.

Одно из главных допущений, на которых базируется аргументация Юри, сводится к следующему: он считает, что накопление различных летучих элементов в осадочных породах и в океанах происходило на протяжении самого раннего периода истории Земли. Однако если это накопление происходило в основном, скажем, 3,5 млрд. лет назад, то геохимические данные, приводимые Юри, не позволяют судить о температурных условиях на протяжении первого миллиарда лет. Далее, рассмотренная гипотеза требует также наличия гидросферы, но сам Юри писал, что очень трудно решить вопрос о том, существовали ли на древней Земле устойчивые акватории [49]. Если температура в этот период превышала 100°C , то вода должна была находиться в атмосфере в виде пара. И наконец, оценивая доводы Юри, необходимо помнить, что он обсуждает общие геохимические условия и не

рассматривает возможность существования специфических высокотемпературных микроусловий. Наличие вулканической активности на современной Земле свидетельствует о том, что и в первичной коре могли существовать очень горячие области. Этот вопрос будет рассматриваться в гл. IV и V.

Различные другие источники свободной энергии

У нас нет особых причин исключить ту возможность, что минорные источники свободной энергии, имеющиеся в настоящее время на нашей планете (табл. 6), существовали также на первобытной Земле. Однако количество энергии, поставлявшееся этими источниками в первобытные времена, трудно поддается оценке. Мы можем, правда, представить себе количество энергии, доступной 4,5 млрд. лет назад за счет радиоактивности самого верхнего слоя земной коры (толщиной 1 км), поскольку скорости распада основных долгоживущих радиоактивных изотопов известны. Буллард [50] произвел соответствующий расчет для нестабильных изотопов урана, тория и калия, которые распадаются с испусканием α - и β -частиц и γ -лучей. Согласно результатам Булларда [50], этот источник мог давать в 3—4 раза больше энергии за единицу времени, чем в настоящее время. Однако большая часть этой энергии поглощалась, вероятно, кристаллической решеткой тех минералов, в которых находились эти изотопы, и, следовательно, превращалась в тепло, вместо того чтобы использоваться в химических реакциях, протекавших в первобытной атмосфере и океанах. Поскольку на примитивной Земле существовали, по-видимому, все условия для гроз, вполне вероятно, что электрические разряды могли послужить значительным источником свободной энергии для процессов химической эволюции (табл. 6).

Недавно было высказано предположение, что дополнительным источником свободной энергии для добиологической эволюции могла служить тепловая и ультразвуковая энергия, выделявшаяся при прохождении метеорита через атмосферу и при столкновении с поверхностью гидросферы [51]. Хорошо известно, что поверхность метеорита сильно нагревается (до 16 000 K) при торможении в атмосфере. В воздушной «подушке» перед падающим метеоритом могут возникать также высокие давления — до 1500 атм. При таких температурах из веществ, входивших в состав первобытной атмосферы, могли образовываться свободные радикалы; последние могли рекомбинировать в охлаждающемся пространстве после прохождения метеорита. Многие метеориты полностью испаряются до того, как проникают в глубокие слои атмосферы. Однако крупные метеориты долетают до поверхности и выпадают на нее. Удары о поверхность первобытных океанов могли приводить к возникновению локальных областей с повышенной

температурой и давлением, в которых и происходили значительные химические изменения.

Каким был энергетический вклад подобных событий в процессы химической эволюции, зависит от частоты падения метеоритов на первобытную Землю. Эта величина с трудом поддается оценке. Согласно приближенным подсчетам [51], на протяжении последних 0,5 млрд. лет на Землю могло выпасть от 30 000 до 50 000 метеоритов, диаметр которых исчисляется метрами. Метеорит диаметром 1 км, движущийся со сверхзвуковой скоростью (11 км/с), имеет общую кинетическую энергию около $2 \cdot 10^{27}$ эрг. Хохстим [51] указал, что, если бы вся эта энергия превратилась в тепло, ее хватило бы на полное испарение слоя воды площадью 60 км² и глубиной 1 км.

5. ПЕРВОБЫТНЫЕ ОКЕАНЫ

В этой главе, да и вообще на протяжении всей книги, многократно используются термины «первобытный океан» и «первобытная гидросфера». Дело в том, что общепринято допущение, согласно которому на первобытной Земле существовали обширные водные пространства, которые возникли либо сразу же вслед за окончательным формированием земной поверхности, либо в течение по крайней мере первых 100 млн. лет после этого. В таком случае средняя температура поверхности, естественно, не должна была превышать 110 °С (учитывая поправку на значительное повышение температуры кипения воды при растворении в ней солей). Однако, как мы уже видели, вопрос о температуре поверхности на самых разных стадиях все еще не может быть решен однозначно, так что любые, даже предварительные, выводы о наличии или отсутствии жидкой воды преждевременны. Тем не менее геохимические данные, приводимые Руби (табл. 8), свидетельствуют о том, что более 0,9 воды современных океанов выделилось из недр Земли или находилось в атмосфере в виде паров. На основании данных о скоростях поступления ювенильных паров воды на поверхность Земли из вулканов, горячих источников и фумарол в настоящее время было рассчитано, что максимальный объем океанов на протяжении первых 0,5 млрд. лет истории Земли составлял приблизительно 0,1 современного объема [28]. Высказываются самые разные мнения о скоростях последующего увеличения общего объема гидросферы. Геологи, однако, согласны между собой в том, что в целом неорганический *состав* океанов оставался в основном неизменным на протяжении истории Земли [36].

Хотя рН в различных областях современной гидросферы варьирует очень сильно — от 1 до 10, — значения рН для открытых морей весьма постоянны и лежат в области 8,1 [1, 33]. Регуляция рН и его поддержание на этом постоянном уровне осуществляется,

по-видимому, в процессе установления многочисленных минеральных равновесий, хотя главная роль здесь, вероятно, принадлежит нескольким алюмосиликатным глинистым минералам — каолиниту, монтмориллониту, иллиту и хлориту [33]. Считается, что равновесные реакции с участием H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} относительно мало важны в поддержании слабощелочного pH: буферная емкость карбонат-ионов гораздо меньше, чем соответствующая буферная емкость алюмосиликатных минералов.

На основе анализа девятифазной модели равновесия для современных океанов, в которой помимо четырех вышеупомянутых глинистых минералов учитываются атмосфера, сам водный раствор, а также кварц, кальцит (CaCO_3) и цеолитовый минерал филлипсит, Силлен [33] приходит к выводу, что pH океанов, вероятно, оставался близким к 8 на протяжении если не всей, то большей части истории гидросферы; иначе говоря, по Силлену, состав атмосферы не оказывал существенного влияния на среднюю величину pH гидросферы. Если на основании модели Холленда для самой ранней стадии развития атмосферы (табл. 9) можно было бы ожидать, что в первобытных океанах присутствовало значительно больше ионов NH_4^+ , нежели в современных океанах, то, согласно модели Силлена, эти ионы распределялись между водной и алюмосиликатной фазами примерно в тех же соотношениях, что и ион K^+ в настоящее время, и, следовательно, ионы NH_4^+ не оказывали заметного влияния на уровень pH.

В основе равновесной модели Силлена [33] лежит допущение, что состояние термодинамического равновесия с участием глинистых минералов на самом деле достигается в современной гидросфере. Как указывает Силлен, в лабораторных условиях не удалось получить состояние равновесия в индивидуальных фазах для всех реакций. В свете интересующей нас проблемы необходимо также знать, насколько широко были распространены глинистые минералы на поверхности первобытной Земли. Мы должны подчеркнуть, что большинство расчетов термодинамического равновесия, на которых основана вышеприведенная модель океана, а также другие термодинамические доказательства, относящиеся к первобытной картине мира, приводятся для температуры 25 °C. Причина этого заключается в том, что большинство термодинамических данных относится обычно к равновесиям при 25 °C.

6. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МИКРОУСЛОВИЯ

До сих пор мы рассматривали главным образом общие или средние геохимические и геофизические условия, которые могли преобладать на огромных пространствах первобытной Земли. Однако при обсуждении тепловой истории Земли мы уже отмеча-

ли, что значения определенных физических параметров в некоторых локальных зонах, возможно, сильно отличались от средних значений для всей Земли. В самом деле, разнообразие специфических микроусловий на современной Земле поразительно; так, например, температура может варьировать от -71 (в Верхоянске) [52] до 645°C (зарегистрирована в Долине Десяти Тысяч Дымов) [49]. Если и на первобытной Земле условия были столь же разнообразны, то немедленно возникает следующий вопрос: правомерно ли ограничиваться в модельных экспериментах только общими геохимическими условиями или же следует расширить эти довольно узкие границы и рассматривать в экспериментах также специфические условия? Фокс [53] утверждает, что возникновение жизни нельзя рассматривать как некий общий геохимический феномен. Он полагает, что жизнь возникает в весьма специфических, локально существующих условиях. Как предполагает Фокс, необходимые условия могли возникнуть в результате процессов, происходивших в самих вулканических пепловых конусах и вблизи них. В то же время Юри [17] утверждает, что тепловая энергия, источником которой служит вулканическая активность, играла лишь ничтожную роль в процессах химической эволюции; при этом он исходит из того, что на современной Земле вулканы пространственно разобщены, а извержения случаются редко. Фокс [54] возражает на это, что лавовые покровы занимают 3% земной поверхности и что примерно в 10—15 см от поверхности пеплового конуса температура достигает 160°C даже в тех случаях, когда извержений не происходит в течение нескольких лет. Если это выделение вулканического тепла на поверхность распространить на геологические промежутки времени (взяв, например, первые 0,5 млрд. лет земной истории и принимая вместе с Холлендом [21], что на протяжении этого периода существовала магматическая активность), то кумулятивный эффект этого тепла действительно может оказаться достаточным для того, чтобы влиять на процессы химической эволюции. Другие специфические источники тепла — горячие источники и фумаролы — могли поставлять дополнительные количества тепловой энергии. Несмотря на все эти соображения, многие исследователи склоняются, по-видимому, к той точке зрения, что в модельных экспериментах допустимо применять только такие источники энергии, которые распространены более или менее равномерно и действуют в течение достаточно длительного промежутка времени. Эксперименты с использованием тепла в качестве источника свободной энергии будут подробно рассматриваться в гл. IV—VI.

Локальные изменения характерны также для гидросферы Земли, хотя здесь степень отклонения от средних значений значительно меньше, чем для литосферы. Так, pH природных вод может варьировать от 1 (в некоторых горячих источниках) до 10 (вода,

находящаяся в контакте со щелочными почвами) [1]. Локальные значения рН вблизи вулканов, находившихся в первичных океанах, могли быть значительно ниже средних значений в открытых морях — из-за выделения галогеноводородов [55]. Однако в настоящее время в большинстве случаев рН отличается от нейтральных значений не более чем на 1,5 единицы [1]. В несколько большей степени варьирует рН материковых вод, где преобладают кислые значения рН, в отличие от открытых морей, в которых среднее значение рН несколько превышает 8 [1]. Температура колеблется от значений, лежащих несколько ниже 0 °С (например, в водах Арктики и Антарктики), до значений, приближающихся к 100 °С (в горячих источниках). Колебания температуры опять-таки сильнее выражены в материковых водах, чем в открытых морях. И наконец, разные области гидросферы могут сильно различаться по концентрации растворенных солей. Например, концентрации солей в водах верховьев речных систем могут иметь очень низкие значения, тогда как воды, находящиеся в контакте с отложениями эвапоритов (характерный пример — озеро Солт-Лейк), значительно богаче солями. Вполне вероятно, что подобное же разнообразие микроусловий было присуще и первобытной гидросфере.

Большее разнообразие микроусловий на суше по сравнению с гидросферой объясняется гораздо более легкой диффузией и перемешиванием различных веществ в воде и фактически полным отсутствием этих процессов в неподвижных кристаллических решетках минералов, из которых состоит суша; за счет свободной диффузии молекул воды и растворенных в ней молекул других веществ, а также за счет течений в открытых морях устанавливаются однородные температура и концентрация солей. Сохраняются, конечно, некоторые локальные отклонения, обусловленные различиями в характере течений, местными колебаниями интенсивности солнечного излучения и различиями в поступлении осадочного материала в дельтах рек. Более значительный диапазон колебаний физических и химических параметров в материковых водах по сравнению с открытыми морями объясняется тем, что первые (т. е. реки, озера, пруды, источники и т. д.) часто отделены от других водных бассейнов суши, так что усреднение параметров, сопровождающее процессы перемешивания, здесь выражено в меньшей степени. В атмосфере, по крайней мере в пределах тропосферы, однородность физических и химических параметров выражена еще сильнее, чем в открытых морях; это обусловлено фактически беспрепятственным беспорядочным тепловым движением компонентов атмосферы [1].

Все сказанное имеет непосредственное отношение к нашим поискам путей моделирования первобытных условий на Земле, ибо приведенные соображения значительно расширяют возмож-

ный набор приемлемых экспериментальных условий. Разнообразие специфических микроусловий на Земле возрастает в следующем порядке: атмосфера < открытые моря < материковые воды < суша. При переходе от модельных экспериментов, проводимых исключительно в газовой фазе, к экспериментам с участием твердой фазы требование строго придерживаться только общих или средних условий в значительной мере снимается. Действительно, в экспериментах с участием твердой фазы любой вероятный набор геохимических условий допустимо рассматривать как возможную модель того древнего сценария, по которому разыгрывался великий спектакль, именуемый возникновением жизни.

Одно из следствий беспорядочного теплового движения молекул, растворенных в гидросфере, заслуживает специального обсуждения, так как в связи с ним возникает одна серьезная трудность. Кратко проблема сводится к следующему. Даже простейшие формы современной жизни представляют собой сильно обособленные (сосредоточенные в очень небольшом пространстве, ограниченном плазматической мембраной) системы взаимодействующих циклов реакций. Если мы считаем, что компоненты первобытной атмосферы подвергались простым химическим превращениям, приводящим к образованию менее летучих соединений, которые попадали далее в гидросферу и растворялись в ней, то в результате диффузии они должны были заполнять весь объем воды, т. е. локальные их концентрации были очень невелики. Соответственно малой была и вероятность последующего взаимодействия между растворенными однотипными молекулами с образованием более сложных, полимерных соединений. Конечно, для того чтобы оценить серьезность этого затруднения, необходимо знать хоть что-нибудь о вероятных скоростях образования различных соединений в примитивной атмосфере, скоростях их переноса в первобытные океаны и объеме этих океанов.

Чрезвычайно трудно дать даже грубую количественную оценку этих параметров, хотя некоторые попытки в этом направлении все же были сделаны. По Юри [28], средняя концентрация органических веществ в первобытной гидросфере могла достигать 10 %, тогда как Саган [4] дает значение, равное 1%. Во всяком случае, если в первобытные времена существовал какой-то механизм концентрирования органических веществ в более или менее ограниченных областях пространства, то вероятность межмолекулярного взаимодействия сильно возросла, так что затруднения частично снимаются.

Было высказано предположение, что глинистые минералы могли служить концентрирующими агентами в первобытных океанах, так как они имеют необычайно высокую адсорбционную способность [56]. Эти минералы часто встречаются на современной Земле в различных образованиях, таких, как бессточные впадины, за-

полненные илом, эстуарии, дельты рек, а также побережья и дно морей [57]. Кристаллы глинистых минералов образованы стопками тонких пластинок, состоящих из расположенных различным образом тетраэдров кварца и октаэдров окиси алюминия. Отдельные частицы представляют собой пластинки площадью около 1 мкм^2 и толщиной несколько сот ангстрем. На внешних поверхностях таких частиц имеются многочисленные центры, способные связывать органические молекулы за счет ионных и (или) вандерваальсовых сил. Некоторые глиноземы способны также адсорбировать органические молекулы на внутренних поверхностях отдельных пластинок. Особенно выделяется в этом отношении глинистый минерал монтмориллонит, общая адсорбирующая поверхность которого составляет $430 \text{ м}^2/\text{г}$ [58], тогда как у сферических частиц SiO_2 диаметром 1 мкм она составляет всего $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$. Было показано, что монтмориллонит способен адсорбировать на своих внутренних связывающих центрах такие биологически важные соединения, как аденозин, гуанин и никотин, причем они оказываются пространственно упорядоченными, так что плоскости колец органических молекул ориентированы параллельно базисным плоскостям кристаллической решетки [58]. Известно, что с монтмориллонитом взаимодействуют и многие другие биологические соединения, такие, как сахара, жирные кислоты, аминокислоты и белки [59].

Поскольку адсорбция органических веществ на внутренних поверхностях сопровождается вытеснением первоначально адсорбированных молекул воды [57], локальные субмикроскопические условия вблизи связывающих центров характеризуются пониженным содержанием воды, что в принципе может благоприятствовать протеканию реакций типа биологической полимеризации, а именно конденсации с дегидратацией. В связи с этим было высказано предположение, что глинистые минералы способствовали протеканию простых реакций полимеризации на древней Земле [56]. Однако здесь же следует отметить, что органические вещества очень трудно удалить с монтмориллонита, коль скоро они на нем адсорбировались; для этого часто требуются очень значительные изменения pH [59]. Поэтому, рассматривая возможную роль глиноземов в процессах добиологической химической эволюции, мы не должны забывать и о другой вполне реальной возможности, а именно что эти минералы могли давать и негативный эффект, *удерживая* органические соединения в почти недоступных кристаллических ловушках. Мы вернемся к этому вопросу в гл. V.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей главе мы представили данные, которыми фактически исчерпывается весь запас наших знаний о тех примитивных условиях, в которых возникала жизнь на Земле. Многие из этих

данных и соображений носят косвенный характер, хотя всюду, где это было возможно, мы старались подкрепить их прямыми геохимическими данными.

Теперь остается свести воедино все главные особенности гипотетической картины первобытного мира. Прежде всего мы убедились в том, что в модельных экспериментах с газовой фазой нельзя ориентироваться на современную атмосферу с ее озоновым экраном и высокой степенью окисления. Первобытная атмосфера представляла собой, по-видимому, смесь CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , N_2 , паров воды (H_2O), H_2S и H_2 . Представления о том, какие из этих простых газов преобладали в атмосфере первобытной Земли, весьма неопределенны, однако положение, согласно которому молекулярный кислород присутствовал самое большее в следовых количествах, можно, по-видимому, считать достаточно обоснованным. Но из этого следует тот неперенный вывод, что значительная часть коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца проникала глубоко в атмосферу и, следовательно, могла способствовать фотохимическим реакциям компонентов атмосферы. Имеются данные о том, что тепловая энергия также играла значительную роль в химической эволюции. И наконец, процессы химической эволюции, вероятно, зависели от разнообразных специфических микроусловий как на суше, так и в гидросфере.

Мы подчеркивали, что, о какой бы предполагаемой особенности первобытной Земли ни шла речь, в основе наших выводов лежит сопоставление большого числа разнообразных фактов и соображений. Так, для того чтобы оценить адекватность (с геохимической точки зрения) экспериментов, обсуждаемых в последующих трех главах, необходимо привлечь сведения, относящиеся к различным областям — астрономии, астрофизике, геохимии, геофизике, атомной и молекулярной спектроскопии, химической кинетике и термодинамике. Впрочем, результаты всех проведенных к настоящему времени экспериментальных исследований приводят к поразительному выводу, что, хотя такая всеобъемлющая оценка и желательна, в ней, быть может, нет слишком настоятельной необходимости. Оказалось, что те виды реакций, имеющих отношение к химической эволюции, которые удалось провести в лаборатории, вопреки ожиданиям не зависят от специфических деталей экспериментальных условий (конечно, в определенных границах). Например, α -аминокислоты, из которых состоят современные белки, образуются в самых разных газовых смесях при участии самых разных источников свободной энергии. Это справедливо и для других классов биологических соединений, как это будет показано в гл. IV—VI. Мало того, и на более высоких уровнях сложности принципиальные регулирующие ограничения, накладываемые на ход реакций, по-видимому, определяются свойствами, присущими самим реагентам, а не какими-либо специфическими условиями сре-

ды или типом источника свободной энергии. Поэтому детальное знание земной истории, в любом случае практически недостижимое для нас, быть может, вовсе не обязательно для понимания возникновения и эволюции биохимических реакций. В последующих главах будут приведены разнообразные данные, подтверждающие это обнадеживающее заключение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mason B., Principles of Geochemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1958.
2. King E. L., How Chemical Reactions Occur, Benjamin, Inc., New York, 1963.
3. Williams V. R., Williams H. B., Basic Physical Chemistry for the Life Sciences, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1967.
4. Sagan C., in: Fox S. W. (ed.), The Origins of Prebiological Systems, pp. 207, 238, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
5. Carpenter P. L., Microbiology, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1967; Stewart W. D. P., Science, **158**, 426 (1967).
6. Calvin M., Bassham J. A., The Photosynthesis of Carbon Compounds, Benjamin, Inc., New York, 1962.
7. Conn E. E., Stumpf P. K., Outlines of Biochemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964.
8. Berkner L. V., Marshall L. C., Proc. Natl. Acad. Sci., **53**, 1215 (1965).
9. Rubey W. W., Geol. Soc. Am. Spec. Papers No. 62, p. 531 (1955).
10. Giese A. C. (ed.), Photophysiology, vol. I, Academic Press, Inc., New York, 1964.
11. Dunkelmann L., Scolnik R., J. Opt. Soc. Amer., **49**, 356 (1959).
12. Wilson N. L., et al., Astrophys. J., **119**, 590 (1954).
13. a. Johnson F. S., J. Meteorol., **11**, 431 (1954); 6. Koller L. R., Ultraviolet Radiation, p. 132, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1965; Pettit E., Astrophys. J., **75**, 217 (1932); в. Johnson F. S., in: Goetzel C. G., Rittenhouse J. B., Singletary J. B. (eds.), Space Materials Handbook, p. 31, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1965.
14. a. Berkner L. V., Marshall L. C., J. Atmospheric Sci., **22**, 225 (1965); Watanabe K., Zelickoff M., Inn E. C. Y., Geophysical Research Papers, A.F.C.R.C., № 21 (1953); Advan. Geophys., **5**, 153 (1958); 6. Heyroth F. F., The Chemical Action of Ultraviolet Rays, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1941.
15. a. Vigroux E., Ann. Phys. (Paris) [12], **8**, 709 (1953); Hartley W. N., J. Chem. Phys., **111** (1881); 6. Hartley W. N., J. Chem. Phys., **111** (1881); Fabry J., J. Math. Phys., **4**, 1 (1925).
16. Шкловский И. С., Sagan C., Intelligent Life in the Universe, Holden-Day, San Francisco, 1966.
17. Miller S. L., Urey H. C., Science, **130** (3370), 245 (1959).
18. Pryor W. A., Free Radicals, McGraw-Hill Book Company, New York, 1966.
19. Ramdohr P., Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol., **3**, 35 (1958).
20. Ritten M. G., Geological Aspects of the Origin of Life on Earth, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1962.

21. Holland H. D., in: Engel A. E. J., James H. L., Leonard B. F. (eds.), *Petrologic Studies*, p. 447, Geological Society of America, 1962.
22. Kellogg H. H., Bass S. K., *Am. Inst. Min. Met. Eng. Trans.*, **218**, 70 (1960).
23. Rankama K., *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* № 62, 651 (1955).
24. Lepp H., Goldich S. S., *Geol. Soc. Am. Bull.*, **70**, 1637 (1959).
25. Suess H. E., Urey H., *Rev. Mod. Phys.*, **28**, 53 (1956).
26. Page T., *Phys. Today*, **1** (6), 12 (1948).
27. Struve O., Lynds B., Pillans H., *Elementary Astronomy*, Oxford University Press, Fair Lawn, N.J., 1959.
28. Urey H., *The Planets*, Yale University Press, New Haven, Conn., 1952.
29. Von Weizsacker C. F., *The History of Nature*, University of Chicago Press, Chicago, 1949.
30. Виноградов А. П., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life on the Earth*, p. 23, The Macmillan Company, New York, 1959.
31. Опарин А. И., *The Origin of Life on the Earth*, Academic Press, Inc., New York, 1957.
32. Опарин А. И., in: Fox S. W. (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 96, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
33. Sillén L. G., *Science*, **156**, 1189 (1967).
34. Oró J., Fox S. W. (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 137, Academic Press, Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966). *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **108**, 464 (1963).
35. Urey H., *Handbuch Physik*, **52**, 363 (1959).
36. Rubey W. W., Brancazio P. J., Cameron A. G. W. (eds.), *The Origin and Evolution of Atmospheres and Oceans*, p. 1, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964.
37. Kuiper G. P., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **37**, 383 (1951).
38. Payne-Gaposchkin C., *Introduction to Astronomy*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1954.
39. Schou S. A., *Compt. Rend.*, **186**, 690 (1928); also, Ref. 4.
40. American Petroleum Institute: *Ultraviolet Spectral Data*, № 326, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, 1967.
41. Miller S. L., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life on the Earth*, p. 123, The Macmillan Company, New York, 1959.
42. Sagan C., *Radiation Res.*, **15**, 174 (1961).
43. Теренин А. Н., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life on the Earth*, p. 136, The Macmillan Company, New York, 1959.
44. Grossenbacher K. A., Knight C. A., in: Fox S. W. (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 173, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
45. Fox S. W., *Science*, **132**, 200 (1960).
46. Fowler W. A., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **52**, 524 (1964).
47. Latimer W. M., *Science*, **112**, 101 (1950).
48. Jeffreys H., *The Earth: Its Origin, History and Physical Constitution*, Cambridge University Press, New York, 1952. (Имеется русский перевод 4-го издания: Г. Джеффрис, *Земля, ее происхождение, история и строение*, ИЛ, М., 1960).
49. Urey H., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **219 A**, 281 (1953).
50. Bullard E., Kuiper G. P. (ed.), *The Earth as a Planet*, p. 110, University of Chicago Press, Chicago, 1954.
51. Hochstim A. R., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **50**, 200 (1963).
52. Pettersen S., *Introduction to Meteorology*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1958.
53. Fox S. W., *Nature*, **201**, 336 (1964).

54. Fox S. W. (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 197, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем. изд-во «Мир», М., 1966).
55. Steinman G., Kenyon D. H., Calvin M., *Biochim. Biophys. Acta*, **124**, 339 (1966).
56. Bernal J. D., *The Physical Basis of Life*, Routledge and Kegan Paul, Ltd., London, 1951; Akabori S., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life on the Earth*, p. 189, The Macmillan Company, New York, 1959.
57. Grin R. E., *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.
58. Hendricks S. B., *J. Phys. Chem.*, **45**, 65 (1941).
59. Greenland D. J., Laby R. H., Quirk J. P., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 829 (1962); Steinman G., Kenyon D. H., Calvin M., *Nature*, **206**, 707 (1965); Steinman G., *Science*, **154**, 1344 (1966); Steinman G., неопубликованные данные; Thompson T. D., Lailach G., Brindley G. W., личное сообщение. *Clays and Clay Minerals: Proceedings of the Sixteenth National Conference*, Bailey S. W. (ed.); pp. 285, 295, Pergamon Press, New York, 1968; McLaren A. D., Peterson G. H., in: Bartholomew W. V., Clark F. E. (eds.), *Soil Nitrogen*, chap. 6, American Society of Agronomy, Madison, Wis., 1965.

ГЛАВА IV

СИНТЕЗ БИОМОНОМЕРОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

Опарин и Холдейн [1] высказали предположение, что события, происходившие на первобытной Земле, возможно имитировать с помощью модельных экспериментов [1]. Иными словами, явления, имевшие место на первобытной Земле, должны также наблюдаться и в лаборатории. В этой главе мы рассмотрим различные подходы, предлагавшиеся для объяснения хода химической эволюции, в процессе которой возникли вещества, необходимые для появления живых систем. Мы детально обсудим подходы различных школ и направлений, разработанные с целью выяснить и воспроизвести эти явления. В настоящей главе мы обсудим основные классы биомономеров, которые синтезировались в гипотетических условиях древней Земли. При этом мы будем опираться главным образом на данные, полученные экспериментальным путем, а не на те или иные умозрительные соображения.

Если эксперимент оказался успешным в том смысле, в каком мы об этом говорили в гл. I, из этого еще не следует, что он воспроизводит процесс химической эволюции или позволяет так или иначе объяснить этот процесс. Любой успешный эксперимент можно интерпретировать двояко. Прежде всего, поскольку при самых разных экспериментальных подходах образуются одни и те же важные биомомеры (как это будет показано в данной главе), можно предположить, что в действительности химическая эволюция протекала в весьма разнообразных конкретных условиях и что все они внесли свой вклад в конечный результат. В то же время эти результаты не противоречат совсем другой точке зрения, согласно которой лишь в некоторых экспериментах на самом деле воспроизводятся события, имевшие место на первобытной Земле, тогда как во всех остальных экспериментах мы просто наблюдаем явления, интересные с точки зрения чистой химии, вне всякой связи с интересующей нас проблемой. Было, в частности, показано, что можно синтезировать аминокислоты из большого числа разнообразных исходных смесей реагентов и в различных условиях. Подобные результаты позволяют сделать некоторые общие заключения.

В экспериментах, которые мы будем обсуждать, из простого получают сложное. Такой переход возможен при подведении к системе, содержащей очень простые реагенты (например, N_2 , NH_3 , CO , CH_4 , H_2O и H_2), большого количества энергии (для этого их подвергают воздействию электрических разрядов, ультрафиолетового излучения, тепла и т. п.); в результате из названных соединений образуются биомономеры. В некоторых из этих экспериментов исходными реагентами могут служить вещества, представляющие собой продукты предшествующих синтезов. Например, при пропускании электрического разряда через смесь таких газов, как окись углерода, азот и водород, образуется цианистый водород (HCN) [2], а взаимодействия между цианистым водородом, аммиаком и различными альдегидами ($R-CHO$) в воде могут приводить к образованию аминокислот [3]. Анализируя и сопоставляя результаты большого числа экспериментов подобного рода, можно выявить некоторые общие закономерности и тенденции, в частности ключевую роль цианида и формальдегида.

Никогда нельзя быть уверенным в том, что выводы, полученные на основе этих экспериментов, имеют какое-либо непосредственное отношение к химической эволюции в том виде, в каком она действительно происходила на Земле. Однако, используя сведения об условиях, существовавших на первобытной Земле (гл. III), можно разработать модельные эксперименты, в которых процессы, происходившие на древней Земле, воспроизводились бы с большой степенью вероятности. Результаты этих экспериментов показывают, что переход от простых молекул к сложным биологически важным соединениям представляет собой вероятное событие, не выходящее за рамки современных химических представлений.

Следует подчеркнуть, что реальная ценность экспериментов, в которых моделируются события, происходившие в условиях первобытной Земли, заключается в выяснении тех возможных механизмов и веществ, которые, вероятнее всего, принимали участие в эволюции биологически важных соединений, т. е. тех соединений, которые в конечном счете были необходимы для появления живых систем.

Для нас несуществен факт различия между теми формами энергии, которые способствуют процессам химической эволюции, поскольку, как показывают результаты многочисленных экспериментов, химическая эволюция в любом случае представляет собой цепь вероятных событий. До сих пор наибольшее внимание уделялось аминокислотам. Поэтому синтез этих соединений мы и используем в качестве примера с целью продемонстрировать различные подходы к изучению природы химической эволюции. Экспериментальный интерес к нуклеиновым кислотам у тех, кто

занимается проблемой химической эволюции, возник сравнительно недавно в связи с тем, что лишь недавно выяснилось их общее значение в процессах жизнедеятельности.

Цель настоящей главы — рассмотреть различные подходы, используемые при исследовании разнообразных механизмов синтеза биомономеров в условиях, моделирующих гипотетические условия первобытной Земли. Каждый подход основан на какой-то определенной модели абиотических событий. Сравнительное изучение результатов всех этих экспериментов позволяет сделать некоторые заключения и разработать планы последующих экспериментов, призванных пролить свет на дальнейшие, более поздние стадии добиологической эволюции. События, предшествовавшие возникновению биологических систем, т. е. события, составлявшие химическую эволюцию, подчинялись, несомненно, тем же физическим и химическим законам, которые действуют в природе и сейчас.

Это положение составляет часть «унитарной» доктрины, обсуждавшейся в гл. I. Мы неизбежно должны принять эту гипотезу (или иметь данные, подтверждающие иную модель), иначе самые элементарные попытки выяснения природы химической эволюции окажутся абсолютно несостоятельными. Итак, мы исходим из того, что синтезы, происходившие на примитивной Земле, подчинялись известным, вполне определенным законам. Следовательно, цель обсуждаемых исследований состоит в выяснении того, какие явления можно рассматривать как наиболее вероятные движущие силы первичного биогенеза.

Наш обзор представляет собой попытку описать вероятную картину процессов, в результате которых простые вещества становятся реакционноспособными промежуточными продуктами, а затем и важными биохимическими соединениями. Мы начнем наш обзор с рассмотрения реакций, протекающих (при подведении различных видов и источников энергии) между простыми соединениями, такими, как метан (CH_4), аммиак (NH_3) и окись углерода (CO), которые, вероятно, присутствовали в значительных количествах на первобытной Земле (обсуждению этого вопроса посвящена гл. III). Эти вещества превращались в реакционноспособные соединения, такие, как нитрилы ($\text{R}-\text{CN}$) и альдегиды ($\text{R}-\text{CHO}$), из которых в конце концов получались биомономеры. Обсуждая результаты этих экспериментов, мы попытаемся представить доводы как за, так и против заключений, которые выводятся на основании этих результатов. Читателю предоставляется самому решать, насколько адекватно эти эксперименты воспроизводят события, происходившие на первобытной Земле. С помощью описанных ниже методов можно синтезировать многочисленные вещества, представляющие общехимический интерес, однако, поскольку

нас интересует предбиологическая химическая эволюция¹, мы будем вести речь лишь о тех результатах, которые имеют, вероятно, отношение к процессам биогенеза.

2. ОБЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНАМИ ПРОСТЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

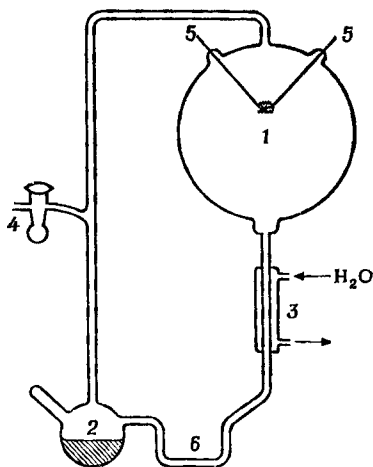
Как указывалось в гл. III, одна из теорий утверждает, что молекулы, составлявшие примитивную атмосферу, в основном находились в восстановленном состоянии [4]. Поэтому источником углерода был метан (CH_4), источником азота — аммиак (NH_3), а источником кислорода — вода (H_2O). Исходя из предположения, согласно которому одним из возможных источников свободной энергии в добиологических реакциях могла служить энергия электрических разрядов, был разработан план эксперимента со специальной целью проверить истинность гипотезы, по которой из смеси восстановленных газообразных реагентов под действием подведенной энергии в форме электрических разрядов должны образоваться биологически важные соединения [5]. Прежде всего был сконструирован аппарат для моделирования явлений, имевших место в примитивной атмосфере. Этот аппарат схематически представлен на фиг. 27. В него вводят газообразную смесь, содержащую метан, аммиак и водород. В нижнем сосуде содержится жидкая вода. В верхнем сосуде (объем 5 л) находятся два вольфрамовых электрода, связанных с трансформаторами Тесла и разделенных промежутком около 10 мм. Во время пропускания искровых разрядов воду в нижней камере нагревают и пары воды проходят через левую соединительную трубку в разрядную камеру; далее пары воды вновь конденсируются в холодильнике, находящемся ниже камеры. Таким образом осуществляется циклический процесс, и продукты, образующиеся в разрядной камере, попадают в водную фазу. В то же время и сама вода принимает участие в процессе в качестве одного из реагентов. Можно видеть, что в таком аппарате моделируются процессы синтеза, происходившие в верхних слоях атмосферы, а также то, как продукты, образовавшиеся в газовой фазе, смывались дождями в океаны. Конструкция аппарата, представленного на фиг. 27, позволяет летучим продуктам многократно проходить через разрядный промежуток.

Эта система была предназначена для того, чтобы служить моделью событий, происходивших на первобытной Земле. В приборе всюду, за исключением области, непосредственно примыкаю-

¹ В данной книге термин *эволюция* не следует понимать в том ограниченном смысле, в каком его используют зоологи и генетики, т. е. как развитие наследственной информации путем мутаций и модификаций нуклеиновых кислот. Здесь он используется в более общем смысле и означает событие или последовательность событий, приводящих к появлению биологически важных соединений или систем — как предбиологических (химическая эволюция), так и биологических (дарвиновская эволюция).

Ф и г. 27. Аппарат для пропускания искровых разрядов через смеси простых газов.

Он состоит из большой разрядной камеры 1, колбы с кипящей водой 2, холодильника 3 и U-образной трубки 6. Смесь газов поступает в аппарат через кран 4. В системе поддерживается циркуляция реагентов и продуктов. Холодильник 3 служит для сбора дистиллята в U-образной трубке после прохождения паров через разрядную камеру 1. С помощью трансформаторов Тесла между двумя электродами 5 [56] в колбе 1 возбуждают искровые разряды.



щей к разряду, поддерживалась температура около 100°C , в соответствии с моделью холодного образования Земли, обсуждавшейся ранее в гл. III. В таком аппарате воспроизводятся общие геохимические и геофизические условия, а не какие-то специфические локальные условия.

В типичном эксперименте прибор заполняли водородом, метаном и аммиаком, давление которых составляло 10, 20 и 20 см рт. ст. соответственно [5]. В конструкцию прибора иногда вносили те или иные изменения, но общий принцип оставался неизменным. Искровой разряд напряжением 60 000 В получали с помощью трансформаторов Тесла. Как правило, искровые разряды пропускали на протяжении 1 недели; общее количество энергии, подводимой за это время в реакционную смесь, составляло $1,5 \cdot 10^3$ ккал.

Через неделю водная фаза обычно приобретала желтую окраску, а на электродах отлагалось вещество желто-коричневого цвета. Количество органических продуктов, накапливавшихся в водной фазе, составляло около 1 г. Спектр этих продуктов был проанализирован при помощи анионо- и катионообменной хроматографии. В их числе были идентифицированы некоторые аминокислоты¹ (путем сравнения со скоростями элюции известных стандартных веществ).

¹ Аминокислоты — это органические соединения, содержащие карбоксильную группу (COOH) и аминогруппу (NH₂), а также боковую цепь (R), строение которой различно у разных аминокислот. Примером аминокислоты может служить аланин, имеющий следующую структурную формулу:



Таблица 11

Выход аминокислот, образующихся при пропускании искровых разрядов через смесь CH_4 , NH_3 , H_2 и H_2O в течение 1 недели [5в]

Соединение	Выход, 10-5 моль	Выход, % ¹⁾
Глицин	63	2,1
Аланин	34	1,7
Саркозин	5	0,3
β -Аланин	15	0,8
α -Аминомасляная кислота	5	0,3
N-Метилаланин	1	
Аспарагиновая кислота	0,4	
Глутаминовая кислота	0,6	

¹⁾ По отношению к начальному количеству углерода.

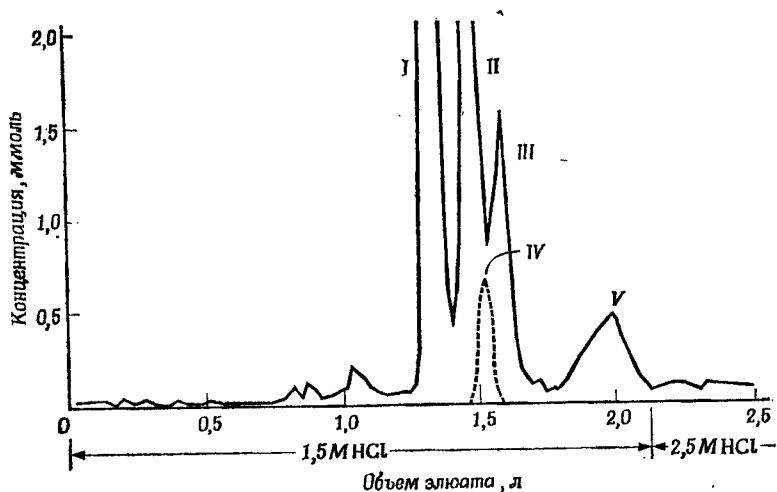
Типичный результат такого хроматографирования представлен на фиг. 28. Для идентификации аминокислот была использована также хроматография на бумаге. Пятна, предположительно содержащие глицин и аланин, обрабатывали *n*-толуолсульфохлоридом и выделяли образующиеся продукты. Их точки плавления сравнивали с точками плавления аутентичных образцов и таким образом устанавливали их идентичность. Подобным же образом были идентифицированы β -аланин и α -аминомасляная кислота. В табл. 11 приведен перечень образующихся аминокислот и указан их выход.

Таблица 12

Выход органических кислот, образующихся при пропускании искровых разрядов через смесь CH_4 , NH_3 , H_2 и H_2O в течение 1 недели [5б]

Кислота	Выход, 10-5 моль	Выход, % ¹⁾
Муравьиная	23,3	3,9
Уксусная	15,2	0,5
Пропионовая	12,6	0,6
Гликолевая	56	1,9
Молочная	39	1,8

¹⁾ По отношению к начальному количеству углерода.



Ф и г. 28. Хроматографическое разделение на колонке водорастворимых веществ, образующихся при пропускании искровых разрядов через смесь метана, аммиака, водорода и воды [56].

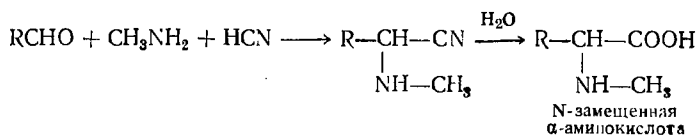
I — глицин; *II* — аланин; *III* — β -аланин; *IV* — саркозин; *V* — α -аминомасляная кислота. По оси ординат отложена концентрация в пересчете на эквивалент лейцина.

В числе продуктов были обнаружены также многочисленные органические кислоты (они перечислены в табл. 12). Эти кислоты предварительно превращали в соответствующие альдегиды, а затем уже идентифицировали в виде различных производных. Выход продуктов варьирует в разных экспериментах в связи с тем, что меняется сам разряд. Помимо перечисленных выше соединений среди продуктов были обнаружены также иминодиуксусная, иминоацетонпропионовая, α -оксимасляная и янтарная кислоты, мочевины и метилмочевина. В типичном эксперименте, когда пропускание искровых разрядов продолжалось в течение 1 недели, общий выход перечисленных выше органических продуктов составлял 15% в пересчете на углерод, содержащийся в исходном количестве метана.

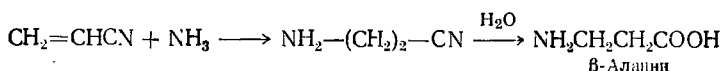
Идентифицированные соединения не могли быть продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, что доказано специальными контрольными экспериментами, в которых ту же смесь газов, что и в опыте, выдерживали без пропуска искровых разрядов. При этом удавалось обнаружить количества аминокислот, измеряемые всего-навсего микрограммами. Участие микроорганизмов исключалось также ввиду отсутствия оптической активности у образующихся аминокислот.

Поскольку в числе идентифицированных продуктов были нитрилы (например, HCN) и альдегиды (например, HCHO), а

также учитывая тот факт, что одним из исходных реагентов был аммиак, можно сделать предположение, что аминокислоты в этой системе образуются по механизму Штрекера:



Было также высказано предположение, что образование β -аланина происходит посредством присоединения по Михаэлю:



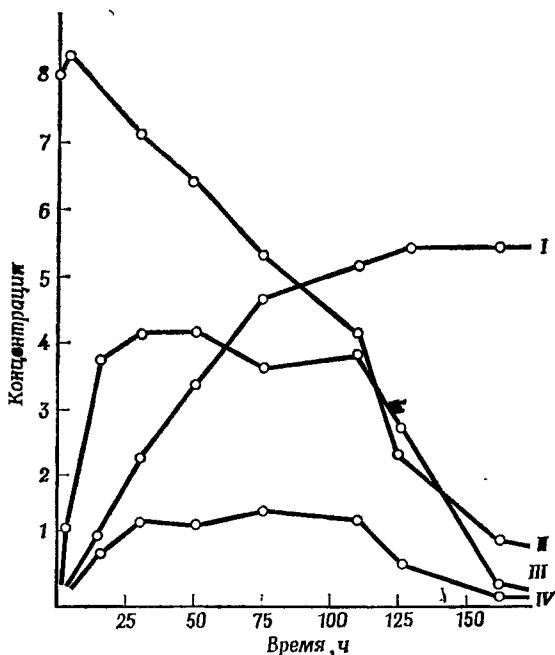
Для того чтобы проверить, действительно ли в системе происходит синтез Штрекера, конструкцию прибора, изображенного на фиг. 27, слегка изменяли — U-образную трубку снабжали краном для отбора проб; такой модифицированный прибор заполняли водородом, аммиаком, HCN, HCHO, ацетальдегидом, пропионовым альдегидом и водой. После кипячения смеси в течение недели здесь были обнаружены нелетучие продукты, перечисленные в табл. 13.

Таблица 13

Продукты, образующиеся при кипячении смеси H_2 , NH_3 , HCN, HCHO, CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и H_2O в течение 1 недели [5в]

Кислота	Выход, 10–5 моль	Выход, % ¹⁾
Глицин	98	16
Аланин	129	35
α -Аминomásляная	27	23
Гликолевая	72	12
Молочная	42	12
α -Оксимасляная	15	13
Иминодиуксусная	56	18
Иминоацетопропионовая	45	

¹⁾ В пересчете на общее количество альдегидов, присутствовавших в исходной реакционной смеси.



Ф и г. 29. Концентрации аминокислот (I), аммиака (II), цианистого водорода (III) и альдегидов (IV), образующихся при пропускании искровых разрядов через смесь метана, аммиака, водорода и воды в приборе, изображенном на фиг. 27 [5в].

Кривые вычерчены в разных масштабах. Для кривых I и IV единицей концентрации служит 1 мМ, а для кривых II и III — 100 и 10 мМ соответственно.

Основываясь на всех этих результатах, можно представить себе локализацию различных реакций, протекающих в системе, представленной на фиг. 27. Образование HCN и альдегидов происходит, по-видимому, в газовой фазе, вблизи искрового разряда. Конденсация этих продуктов в водной фазе с последующим гидролизом приводит к образованию аминокислот. Среди продуктов реакции была обнаружена также муравьиная кислота, которая, как полагают, образуется в результате гидролиза HCN. Появление амидов аминокислот можно объяснить частичным гидролизом нитрилов.

Данные, подтверждающие предполагаемый механизм, были получены также в экспериментах, в которых следили за изменением концентраций HCN, альдегидов, аминокислот и аммиака в реакционной смеси, подвергающейся воздействию искровых разрядов. Для этого через различные промежутки времени из реакционной смеси отбирали пробы, которые анализировали на наличие соответствующих компонентов. Результаты такого кинетиче-

ского анализа представлены на фиг. 29. Графики четко показывают, что появление аминокислот сопровождается уменьшением количества аммиака, HCN и альдегидов. Эти результаты совместимы с механизмом Штрекера, поскольку в этой системе HCN и альдегиды служат промежуточными продуктами на пути к образованию аминокислот. Образование аминокислот может происходить также при участии α -амионитрилов; эти последние были обнаружены в реакционной смеси в течение первых часов после начала пропускания искровых разрядов, еще до того, как удавалось обнаружить здесь аминокислоты [6]. Важным участником этих реакций служит вода.

Было высказано предположение, что на первом этапе в смеси, состоящей из метана, аммиака, водорода и воды, происходит образование метильного радикала [7]. Этот вывод был сделан на основании того факта, что при замене метана метанолем наблюдалось увеличение выхода продуктов на 50%. Известно, что для образования метильного радикала из метанола энергии требуется на 20% меньше, чем для его образования из метана [8]. Если скоро в системе образуется метильный радикал, реакция в целом будет протекать так, как если бы исходным реагентом служил метан.

Если в исходной газовой смеси метан заменить на этан, то при пропускании через нее искровых разрядов образуются валин и лейцин. Добавление соли Мора $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ в качестве возможного восстанавливающего агента оказывает лишь незначительное влияние на общий выход [5, 6, 9]. При замене аммиака на азот общий выход снижался примерно вдвое и несколько изменялось соотношение продуктов реакции. Введение серпистого водорода в реакционную смесь приводило к образованию тиоцианата. Ниже приведены ссылки на экспериментальные работы, в которых использовались различные исходные смеси.

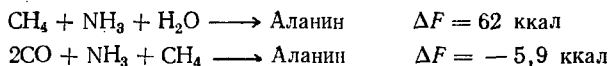
Эксперименты, в которых наблюдалось образование аминокислот при пропускании электрических разрядов через различные смеси простых реагентов

$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[5, 10-12]
$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	[13]
$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	[12]
$\text{CO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	[14]
$\text{CO} + \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[13]
$\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[13]
$\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[13]

Результаты этих экспериментов с очевидностью свидетельствуют о том, что, как уже отмечалось, под воздействием электрических разрядов в сильно различающихся по своему составу смесях газов образуются сходные продукты (аминокислоты). Следовательно, правомерно было бы предположить, что образование аминокислот происходило в различных условиях среды (или на разных стадиях развития Земли).

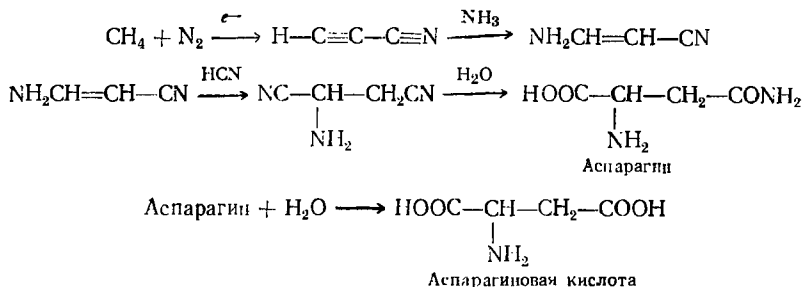
В этих экспериментах важная роль принадлежит цианиду и альдегидам. Модель добиологического развития, каковы бы ни были ее детали, можно принимать всерьез лишь в том случае, если в экспериментах, опирающихся на нее, наблюдается образование соединений, имеющих биологическое значение. Это требование обусловлено принципом биохимического подобия, который мы обсуждали в гл. I. Согласно этому принципу, соединения, имеющие общее биохимическое значение в настоящее время, были столь же важны и в ходе первичного биогенеза. В описанных экспериментах в числе прочих продуктов образовывались аминокислоты, причем этот результат был многократно подтвержден. При описываемом подходе эксперименты проводятся с простыми исходными реагентами и в таких условиях, которые с большой степенью вероятности существовали на первобытной Земле. Однако выходы продуктов были, как правило, невелики, хотя подводилось довольно большое количество энергии (табл. 11 и 12). Учитывая все это, нельзя с уверенностью утверждать, что электрические разряды служили важным источником энергии в процессе химической эволюции. Обсуждаемая нами модель основана на предположении, согласно которому атмосфера древней Земли имела восстановительный характер. Адекватность такой модели целиком зависит от надежности доказательств, приведенных в гл. III.

Итак, многие эксперименты оказались успешными постольку, поскольку в результате наблюдалось образование соответствующих продуктов. Однако, оценивая вероятность тех или иных реакций, необходимо принимать в расчет законы природы (всегда остававшиеся неизменными). Так, следует, в частности, учитывать термодинамические параметры. Термодинамические расчеты показывают, что изменение свободной энергии при образовании аланина из метана, аммиака и воды составляет 62 ккал [12], а при образовании этой же аминокислоты из окиси углерода, метана и аммиака оно равняется —5,9 ккал:



Вторая реакция была продемонстрирована в эксперименте с пропуском электрических разрядов в течение 80 ч в аппарате, аналогичном описанному выше. Среди продуктов реакции, кроме

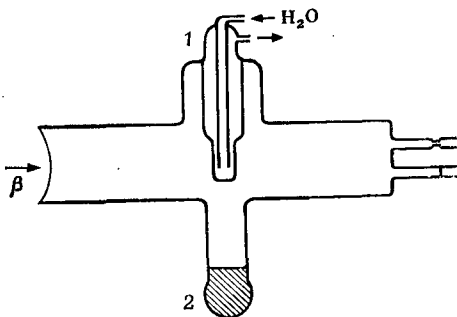
аланина, были обнаружены аспарагиновая и глутаминовая кислоты, глицин, β -аланин и α -аминомасляная кислота. После пропускания искровых разрядов в этой системе был обнаружен также HCN; это свидетельствует о том, что данная реакция также протекает по механизму Штрекера. В этих экспериментах молекулярный водород в реакционной смеси отсутствовал (стр. 158). Следовательно, не исключено, что ранние стадии химической эволюции, приводящие к появлению аминокислот, могли протекать и после того, как молекулярный водород был утерян земной атмосферой.



Ф и г. 30. Схема синтеза аспарагиновой кислоты и аспарагина из простых реагентов с образованием цианацетилена в качестве промежуточного продукта [15].

Было высказано предположение, что основным промежуточным продуктом при образовании аспарагиновой кислоты из метана, аммиака и воды под действием искровых разрядов может служить цианацетилен ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CN}$) [15]. Прежде всего оказалось, что цианацетилен образуется при пропускании искрового разряда через смесь метана с азотом. При нагревании цианацетилена в присутствии аммиака, HCN и воды в течение 24 ч при 100°C образуется аспарагиновая кислота с выходом 10—15% и аспарагин с выходом 5—10%. Предполагаемая схема реакции представлена на фиг. 30. Эта схема отличается от предложенного в более ранней работе механизма, по которому цианид и аммиак реагируют с акролеином ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$) с образованием аспарагиновой кислоты [5].

До сих пор мы приводили данные, свидетельствующие о том, что в качестве источника свободной энергии для синтеза аминокислот из простых газообразных компонентов с успехом может быть использована энергия электрического разряда. Были проведены другие эксперименты, в которых показано, что β -частицы также могут служить источником энергии для этих реакций. В этих экспериментах в приборе, изображенном на фиг. 31, готовили газовую смесь, содержащую метан, аммиак и водород [16]. В нижний сосуд помещали воду, которую при облучении нагре-



Ф и г. 31. Аппарат, использовавшийся для бомбардировки β -частицами смеси CH_4 , NH_3 , H_2 и H_2O .

Вода, находящаяся в резервуаре 2, экранировалась от облучения и в ходе эксперимента нагревалась до кипения. Продукты вымывались из газовой фазы в результате конденсации паров воды на «охлаждающем пальце» (1) и смывались в резервуар. Направление потока β -частиц указано стрелкой [16].

вали до кипения. Пары воды, конденсирующиеся на «охлаждающем пальце», смывают продукты реакции, образующиеся в газовой фазе, так что они переходят в жидкую фазу; сама вода одновременно служит реагентом. Для облегчения идентификации продуктов метан, вводившийся в газовую фазу, метили ^{14}C . Систему облучали электронами с энергией 5 МэВ, поступавшими от линейного ускорителя импульсами длительностью 6 мкс. Общая доза облучения газовой смеси составляла приблизительно $1 \cdot 10^{11}$ эрг за 2 ч. Снаружи камера охлаждалась потоком воздуха, так что в камере поддерживалась температура 30°C . Газообразные продукты определяли методом масс-спектрометрии. Водорастворимые продукты, накапливавшиеся в резервуаре, находящемся под охлаждающим устройством, анализировали при помощи хроматографии на бумаге. В типичном случае среди продуктов реакции обнаруживают глицин (выход 0,19%), аланин (0,39%) и молочную кислоту. Были обнаружены, кроме того, небольшие количества аспарагиновой кислоты, а также мочевины; последний факт наводит на мысль о том, что механизм в данной системе сходен с механизмом, имевшим место в экспериментах с электрическими разрядами. Предполагают, что синтез мочевины протекает с образованием цианата в качестве промежуточного соединения, подобно тому как это происходит при синтезе Вёлера. Свыше 90% общего количества исходных реагирующих веществ превращается в разнообразные продукты, которые обнаруживаются на хроматограммах в виде дискретных пятен. Полагают, что источниками β -частиц высокой энергии на первобытной Земле могли служить нестабильные изотопы, в частности калий-40.

В экспериментах, подобных только что описанным, в присутствии H_2S был осуществлен синтез цистеиновой кислоты, таурина

Таблица 14

Дополнительные синтезы аминокислот с электронами в качестве источника свободной энергии

Реагенты ¹⁾	Продукты	Фаза	Примечания	Источники данных
1. $\text{NH}_4\text{OAc} + \text{H}_2\text{O}$ (β , 2 МэВ)	Глу, Асп	Водная	По-видимому, ради- кальная реакция	[18]
2. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (e^-)	Глу, Асп	Водная	Производят в присут- ствии O_2 ; аппарат изображен на фиг. 32	[19]

¹⁾ β — β -частицы от ускорителя; e^- — электрический разряд.

и цистамин [17]. При облучении пучком от линейного ускорителя (доза излучения 10^9 рад) выход этих продуктов составлял 0,01%. В числе продуктов не были найдены цистеин, цистин, метионин, гомоцистеин и гомоцистеиновая кислота, однако, судя по наличию цистеиновой кислоты — продукта окисления цистеина, — этот последний все же образовывался в системе. Поскольку облучение проводилось без доступа воздуха, окисление могло произойти позднее, вероятно в процессе хроматографирования.

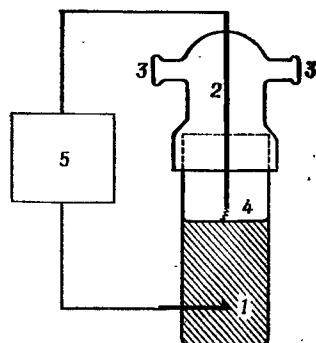
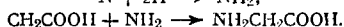
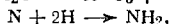
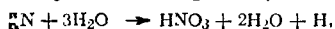
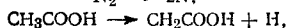
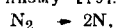
3. ОБЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОМ СМЕСЕЙ ПРОСТЫХ ГАЗОВ

В главе, посвященной геохимии, мы отмечали, что ультрафиолетовое излучение Солнца было, по-видимому, главным источником свободной энергии на первобытной Земле. Хотя первые эксперименты по моделированию химической эволюции проводились с применением электрических разрядов (в основном из соображений удобства), в дальнейшем были проведены эксперименты с целью выяснить возможную роль ультрафиолета в синтезе биомономеров.

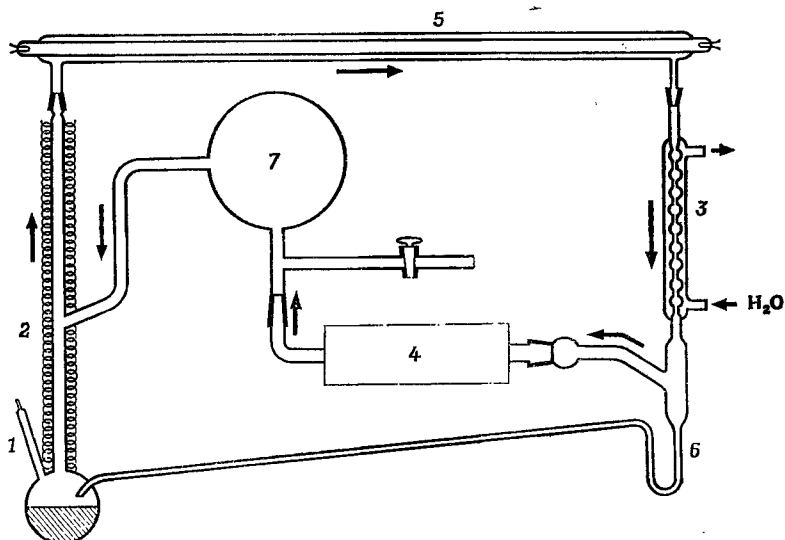
Газообразную смесь этана, аммиака и воды облучали ультрафиолетом, используя резонансное излучение паров ртути [20]. В этом случае основные максимумы лежат при 2537 и 1849 Å. Аппарат, использовавшийся в этом эксперименте, схематически представлен на фиг. 33. Циркуляция реагентов в системе осуществлялась с помощью насоса. Тепловая конвекция обеспечивалась за счет обогрева змеевиком, расположенным в левой части прибора, и за счет обратного холодильника с водяным охлаждением в правой части прибора. В качестве источника света использовали

Ф и г. 32. Схема разрядной камеры с погруженным электродом (1) и подвешенным электродом (2).

3 — впускные отверстия; 4 — поверхность раствора. Нелетучие реагенты растворялись в водной фазе. Искровой разряд происходил между электродом 2 и поверхностью водного раствора 4. Азот (или воздух) продувались через впускные отверстия 3; 5 — источник высокого напряжения. Синтез глицина (табл. 14), как полагают, происходит по следующему механизму [19]:



кварцевую ртутную дуговую лампу низкого давления длиной 1 м (максимумы испускания при 2537 и 1849 Å); судя по фотодиссоциации хлоруксусной кислоты, в реакционную смесь поступает $3 \cdot 10^{18}$ квантов за 1 с. До облучения в рубашку лампы помещали каплю ртути, которую подвергали нагреванию после откачивания воздуха из системы. Колбу для кипячения (1) затем заполняли водой. В систему вводили газовую смесь (направление циркуля-



Ф и г. 33. Прибор для синтеза аминокислот из простых газов при облучении ультрафиолетом (резонансное излучение паров ртути).

Циркуляция газов поддерживалась кипячением воды в нижней колбе 1, а также за счет обогревателя 2, холодильника с водяным охлаждением 3 и циркуляционного насоса 4. Газы облучались при прохождении их через ртутную лампу 5. Нелетучие продукты собирались в U-образной трубке 6 и поступали далее в колбу 7; 7 — колба объемом 5 л. Газы продолжали циркулировать в системе благодаря действию насоса [20а].

пии указано стрелками). Продукты накапливались в водной фазе в колбе 1, где и происходили дальнейшие реакции. В типичном эксперименте в систему вводили этан и аммиак, давление которых составляло соответственно 40 и 20 см рт. ст. Облучение обычно проводили в течение 1 недели.

При облучении смеси этана, аммиака и воды в системе идет образование аминокислот. Анализ проводили методом хроматографии на бумаге. При замене этана метаном аминокислоты в системе не образовывались. Такой результат объясняется, по-видимому, тем, что метан фактически не поглощает свет с длиной волны, превышающей 1470 Å [20].

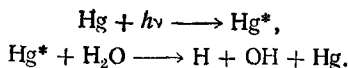
Таблица 15

Соединения, образующиеся при облучении ультрафиолетом газообразной смеси C_2H_6 (40 см рт. ст.), NH_3 (20 см рт. ст.) и H_2O , сенсibilизированной парами ртути [20a]

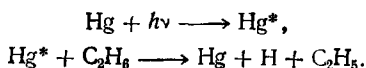
Продукт	Выход, мкмоль ¹⁾
Глицин	32,0
Аланин	23,0
α -Аминomásляная кислота	0,5
Муравьиная кислота	72
Уксусная кислота	203
Пропионовая кислота	17

1) Облучение производилось в течение 1 недели.

Благодаря сенсibilизации в этих экспериментах для возбуждения молекул могли использоваться гораздо большие длины волн. Вода, например, обычно поглощает свет с длиной волны менее 2000 Å [21]. Однако при облучении в присутствии ртути радиолиз воды наблюдается при длинах волн, превышающих 2100 Å:



Предполагают, что синтез аминокислот, по крайней мере частично, происходит с участием радикалов:



Для образования глицина из метана (который служил источником углерода) использовали ксеноновую лампу (резонансные длины волн 1296 и 1470 Å) [20]. Было высказано предположение,

что C—C-связь образуется при участии свободных радикалов. Этан реагирует в этой реакции аналогично метану.

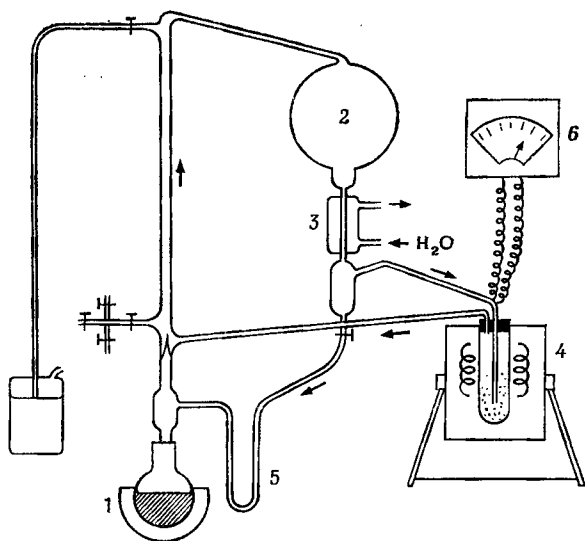
При облучении ультрафиолетом таких смесей простых газов в системе образовывались также карбоновые кислоты [20]. Их идентифицировали путем выделения кислой фракции продукта на ионообменной колонке и последующего сравнения скоростей элюции с колонки из силикагеля со скоростями элюции стандартных веществ. Результаты этих опытов представлены в табл. 15.

В целом эти результаты очень сходны с результатами, полученными при пропускании электрических разрядов через смеси метана, аммиака и воды.

4. НАГРЕВАНИЕ СМЕСЕЙ ПРОСТЫХ ГАЗОВ

Третьим возможным источником свободной энергии является тепло. Хотя, согласно современным представлениям, температура на поверхности Земли никогда не была высокой (гл. III), тепловая энергия, необходимая для осуществления реакций, обсуждаемых в этом разделе, могла быть доступна в условиях, существовавших, например, вблизи вулканов. Более детальное обсуждение тепловой модели вы найдете в гл. V при обсуждении реакций конденсации.

Было показано, что нагревание метана и аммиака в присутствии Al_2O_3 или SiO_2 приводит к образованию HCN [22]. Известно также, что при нагревании цианида аммония образуются аминокислоты (это мы обсудим позже) [23]. Поэтому было высказано предположение, что нагревание метана, аммиака и воды должно приводить к образованию многочисленных аминокислот [24]. Поскольку в спектрах поглощения комет присутствуют линии, соответствующие цианид-иону, полагают, что такого типа системы, в которых поддерживается высокая температура, моделируют реакции, происходящие в этих небесных телах [25]. Предполагается также, что в таких системах воспроизводятся условия, существовавшие вблизи первобытных вулканов [24]. В пользу этой модели свидетельствует, в частности, тот факт, что некоторые примитивные водоросли являются термофилами [24]. Для проверки модели был сконструирован аппарат, изображенный на фиг. 34. Схема этого аппарата близка к схеме прибора, использовавшегося в обсуждавшихся ранее экспериментах с электрическими разрядами. Только теперь вместо электродов используется печь. Продукты термических реакций могут многократно циркулировать в системе. Вода в нижней колбе подогревается до кипения, так что возможна конвекция за счет охлаждения паров с помощью холодильника в правой части прибора. Температура в печи (окислительная печь Хоскинса) измеряется с помощью хромель-алюмелевой термопары, соединенной с калиброванным потенциометром.



Ф и г. 34. Аппарат для пиролизического получения аминокислот из простых газов.

Воду в колбе 1 нагревали до кипения, пары воды смешивались с жидкими газообразными реагентами в колбе 2, проходили через холодильник с водным охлаждением 3 и попадали в печь 4. Продукты собирались в U-образную трубку 5 и поступали в колбу 1. Остающиеся газы продолжали циркулировать в системе. Температуру в печи измеряли с помощью термомпар, связанных с измерительным прибором 6 [246].

Пробирка, находящаяся в печи, содержит окись алюминия (Al_2O_3) или двуокись кремния (SiO_2). Прибор сделан из стекла пирекс. Обычно температура в печи составляла от 950 до 1050 °C. Водная фаза в нижней колбе первоначально содержит 2 н. гидроксид аммония. Предполагалось, что аммиак и метан будут реагировать в печи с образованием NH_4CN , который далее примет участие в реакциях, происходящих в водной фазе и приводящих к образованию аминокислот.

Типичные результаты, полученные в таком эксперименте, представлены в табл. 16.

Этот эксперимент основан, конечно, на гипотезе, предполагающей существование на поверхности древней Земли участков с очень высокой температурой. Источником тепла в добиологический период могло быть гравитационное сжатие или вулканическая деятельность (более подробно этот вопрос будет обсуждаться в гл. V). Синтез аминокислот в этом случае также, по-видимому, протекает по типу механизма Штрекера, так как ранее уже было показано, что нагревание формиата аммония или формамида также приводит к образованию аминокислот [24]. Возможность микробного загрязнения исключается, поскольку в контрольных опытах, проводив-

Таблица 16

Продукты, получающиеся в результате нагревания смеси метана, аммиака и воды при 950 °С в присутствии катализатора (кварцевый песок) [246]

Аминокислота ¹⁾	Выход, %
Аспарагиновая кислота	3,4
Треонин	0,9
Серин	2,0
Глутаминовая кислота	4,8
Пролин	2,3
Глицин	60,3
Алапин	18,0
Валин	2,3
Аллоизолейцин	0,3
Изолейцин	1,1
Лейцин	2,4
Тирозин	0,8
Фенилаланин	0,8
α -Аминомасляная кислота	0,6
β -Алапин	?
Саркозин	
N-метилаланин	

1) Аминокислоты основного характера изучены неполностью. Пирросинтез аминокислот независимо подтвержден в работе [69]. Выход указан в процентах от общего количества образовавшихся аминокислот.

нихся без нагревания реагентов, обнаруживались лишь следы аминокислот. Продукты реакции разделяли и идентифицировали с помощью автоматического аминокислотного анализатора.

Оказалось, что распределение аминокислот в опытах с нагреванием гораздо ближе к их распределению в современных белках, чем это отмечалось для опытов с электрическими разрядами. Такое различие наводит на мысль, что механизмы реакций в этих двух случаях несколько различаются. По-видимому, механизм Штрекера можно привлечь для объяснения лишь какой-то части общего синтетического процесса. К этому вопросу мы еще вернемся позже.

Итак, синтез аминокислот из простых исходных реагентов происходит при участии самых разных видов свободной энергии —

это могут быть и электрические разряды, и ультрафиолетовое излучение, и тепло. В экспериментах с искровыми разрядами неясно, обусловлены эти реакции самим разрядом или же они происходят за счет выделяющегося тепла или ультрафиолетового излучения, сопровождающего разряд. Ясно, однако, что при наличии любой из этих форм энергии и любой из большого числа возможных комбинаций простых реагентов возможно образование аминокислот (а также других биомономеров, о которых речь впереди). Иными словами, в условиях, существовавших, вероятно, на первобытной Земле, образование соединений, необходимых для появления живых систем, должно было происходить в результате известных и понятных физических и химических явлений. Насколько это положение является универсальным, удастся выяснить только путем внеземных исследований.

5. СИНТЕЗ БИОМОНОМЕРОВ ИЗ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ РЕАГЕНТОВ

Во всех обсуждавшихся до сих пор экспериментах неоднократно подчеркивалась важная роль нитрилов и альдегидов в гипотетических процессах химической эволюции. Например, в экспериментах с искровыми разрядами, в которых из смеси метана, аммиака и воды образуются аминокислоты, нитрилы и альдегиды появлялись в качестве промежуточных продуктов. На этом основании и было сделано предположение, что синтез осуществляется по механизму Штрекера [5]. При этом было показано, что аминокислоты могут образовываться непосредственно из альдегидов и нитрилов. Вот самый простой случай: при взаимодействии KCN с HCHO в водном растворе образуется глицин [26].

В большом числе работ было показано, что при наличии источников энергии, доступных, вероятно, и в условиях первобытной Земли, происходит образование этих двух групп реакционноспособных соединений (например, HCN и HCHO) из очень простых реагентов. В табл. 17 суммированы результаты подобных экспериментов. В большинстве работ, цитируемых в этой таблице, ставились совсем иные задачи, нежели выяснение возможных путей химической эволюции, и тем не менее их результаты представляют интерес также с этой точки зрения, ибо свидетельствуют о том, что интересующие нас продукты могут быть получены в очень простых условиях. Таким образом, можно считать, что эти реакционноспособные соединения вполне могли образовываться на первобытной Земле в условиях, которые, как полагают, существовали на протяжении процесса химической эволюции.

Реакционноспособными соединениями мы называем такие реагенты, которые имеют тенденцию вступать во взаимодействие друг с другом и с другими реагентами с незначительной затратой

Таблица 17

Образование реакционноспособных соединений из простых газов

Реакционноспособные продукты	Исходные реагенты	Источник энергии ¹⁾	Источник данных
1. HCN	$\text{CH}_4 + \text{NH}_3$	e^- или Δ	[22, 28]
	$\text{CH}_4 + \text{N}_2$	e^-	[29]
	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	e^-	[30]
	Углеводороды + N_2	e^-	[31]
	$\text{CO} + \text{N}_2 + \text{H}_2$	e^-	[32]
2. $\text{HC}\equiv\text{CH}$	CH_4	e^-	[33]
3. NH_3	$\text{N}_2 + \text{H}_2$	ТР	[34]
	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	УФ	[35]
4. NH_2NH_2	NH_3	e^-	[36]
5. NH_2OH	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	e^-	[37]
6. HNO_3	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	e^-	[38]
7. HCHO	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}^{2)}$	e^-	[39]
	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2^{2)}$	e^-	[40]
	$\text{CH}_3\text{OH}^{3)}) + \text{N}_2$	e^-	[41]
	$\text{CO} + \text{H}_2$	e^-	[42]
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	e^- , α , УФ, γ	[39, 43, 44]
	$\text{NH}_3 + \text{CO}$	e^-	[45]
8. HCONH_2	CH_4	Δ	[46]
9. Ароматические углеводороды			

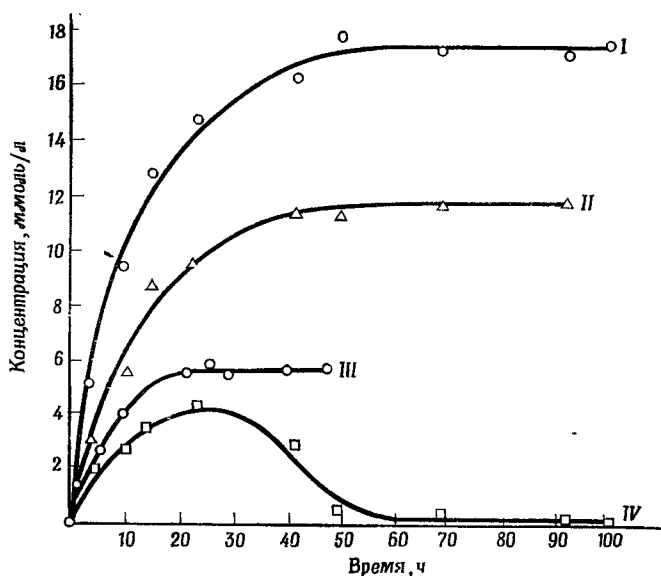
¹⁾ e^- —электрический разряд, Δ —высокая температура ($\sim 1000^\circ\text{C}$); ТР—тлеющий разряд; УФ—облучение ультрафиолетом; α —воздействие α -частиц; γ — γ -облучение.

²⁾ В качестве продукта получали также CH_3CHO .

³⁾ Водная среда; см. эксперимент 2, табл. 14.

энергии или вообще без всяких энергетических затрат, причем продукты образуются с гораздо более высокими скоростями по сравнению со скоростями их образования из исходных простейших реагентов. Так, умеренное нагревание цианида аммония легко приводит к образованию аминокислот (см. ниже). Из табл. 17 следует, что цианид образуется из метана и аммиака при высоких температурах. Образование аминокислот из цианида аммония при данной температуре протекает со значительно более высокими скоростями, чем образование этих биомономеров из метана и аммиака. Следовательно, цианид аммония мы относим к реакционноспособным реагентам.

Имеются многочисленные эксперименты, в которых исследуется возможная роль таких реакционноспособных соединений для



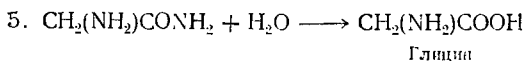
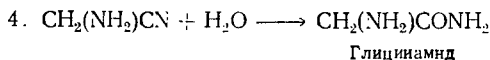
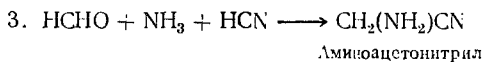
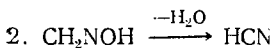
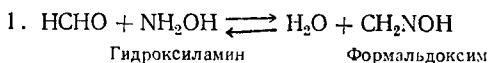
Ф и г. 35. Кинетика реакции образования аминокислот при взаимодействии $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ с полиоксиметиленом [27].

I — аминокислоты; II — аммиак ($\times 10^{-4}$), III — HCN; IV — амиды аминокислот.

синтеза биомономеров, необходимых для примитивного биогенеза. В данной главе мы обсудим некоторые из этих работ. Мы не ставили своей задачей дать исчерпывающий обзор и потому лишь рассмотрим примеры, иллюстрирующие возможность образования различных классов биомономеров из реакционноспособных соединений.

Аминокислоты

В одном из экспериментов по синтезу аминокислот в качестве исходных реагентов были использованы гидрохлорид гидроксил-амина (в табл. 17 указан возможный способ его образования в условиях первобытной Земли) и полиоксиметилен [27]. В типичном эксперименте готовили водные растворы, содержащие оба реагента в концентрации 0,25 моль/л каждый. Затем эти растворы нагревали в пробирках из стекла пирекс. Исследования проводили при разных температурах, pH, концентрациях и соотношениях реагентов. Исследовалась также временная зависимость параметров реакций и возможная роль неорганических катализаторов. Для разделения продуктов применяли ионообменную хроматографию на колонках. Аминокислоты идентифицировали по темпера-



Ф и г. 36. Механизм, предложенный для синтеза глицина из формальдегида и гидроксиламина [27].

турам плавления их *n*-толуолсульфонатов, а также по их поведению при хроматографировании. Наибольший выход аминокислот отмечался при pH ниже 2. При замене полиоксиметилена на формальдегид получены сходные результаты. На фиг. 35 изображены кривые, характеризующие изменение концентрации некоторых реакентов, промежуточных соединений и продуктов во времени.

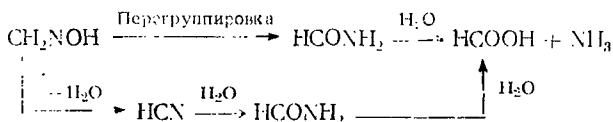
Выход аминокислот уменьшался при понижении температуры. При введении в реакционную среду молибдата или ванадата натрия в качестве катализатора выход продуктов возрастал. Среди продуктов реакции, кроме глицина, были идентифицированы уксусная, муравьиная, молочная и гликолевая кислоты. Были получены также аланин, β-аланин, серин, аспарагиновая кислота и треонин. Однако глицин заметно преобладал над всеми остальными аминокислотами. Для этих реакций был предложен механизм, изображенный на фиг. 36 [27]. В пользу этого механизма авторы приводят следующие факты:

1. Если процесс проводится при более низкой температуре и в менее полярном растворителе (метанол), то скорость реакции снижается, что позволяет провести более тщательный анализ реакции по стадиям. Оказалось, что первым нингидринположительным продуктом, образующимся в этих условиях, является глицинамид; глицин образуется позднее (см. фиг. 36, стадии 1 и 5).

2. При длительном стоянии при комнатной температуре гидрохлорид формальдоксима распадается с образованием HCN (стадия 2).

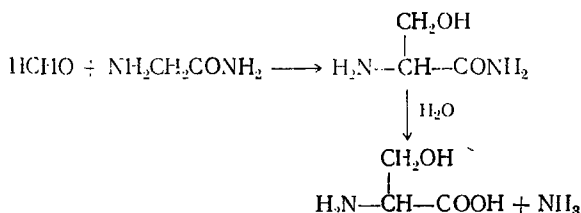
3. При увеличении концентраций аммиака, HCN и аминокислотных продуктов снижаются соответственно концентрации гидроксиламина и формальдоксима.

4. Возникновение аммиака в вышеприведенном процессе можно, по-видимому, объяснить следующей реакцией, обнаруженной ранее другими авторами [47]:



5. Стадия 3 представляет собой реакцию Штрекера.

Было высказано предположение, что синтез серина происходит с промежуточным образованием глицинамида с последующим присоединением формальдегида [27]:



Эта реакция сходна с образованием полисерина (гл. V). Аминокислоты синтезируются из гидроксиламина даже при комнатной температуре. Как полагают, эти наблюдения объясняют также механизм описанной ранее реакции, в которой аминокислоты образуются при облучении ультрафиолетом водного раствора формальдегида и формилгидроксамовой кислоты [48].

Образование аминокислот наблюдалось также при облучении ультрафиолетом (от кварцевой лампы РРК-2) водного раствора формальдегида и иона аммония [12]. В этом эксперименте аминокислоты разделяли и анализировали при помощи хроматографии на бумаге и на колонках. Были обнаружены глицин, серин, аланин, глутаминовая кислота, валин, изолейцин, фенилаланин и многочисленные основные аминокислоты, оставшиеся неидентифицированными. Источником иона аммония в среде служил азотнокислый или хлористый аммоний. Облучение (приблизительно $2,7 \cdot 10^8$ эрг·см⁻²·мин⁻¹) проводили в кварцевых кюветках в течение 20 ч. Концентрация формальдегида составляла 2,5%, а иона аммония — от 1 до 1,5%. Объем реакционной смеси был равен 20 мл, температура составляла 40—45 °С. В некоторых случаях поддерживалась низкая температура, 1—2 °С. Исходные значения pH составляли от 1,5 до 5. В некоторых опытах в реакционную среду добавляли мел (CaCO₃); в этом случае исходное значение pH равнялось 5—6,2, хотя наибольший выход аминокислот отмечался

при более низких значениях рН. Изолейцин, фенилаланин и основные аминокислоты появлялись только при низкой температуре. Присутствие в числе продуктов реакции ароматической аминокислоты — фенилаланина — представляет особый интерес. Поскольку бензойные аминокислоты образовывались также в экспериментах с нагреванием, о чем мы уже говорили ранее, можно считать, что синтез таких сравнительно сложных остатков — дело не столь уж сложное, как это можно было бы предполагать. Однако механизм их образования неясен.

Таблица 18

Ниигидринположительные соединения, образующиеся при нагревании водного раствора цианистого аммония (1,5 моль/л) [49]

Продукт	Выход, мкмоль/л
Аспарагиновая кислота	504
Треонин	2
Серин	184
Глицин	868
Аланин	84
Изолейцин	2
Лейцин	2
Мочевина	15 800
Неидентифицированные компоненты	
Аминокислота <i>c</i>	221
Аминокислота <i>d</i>	186

В другом эксперименте водный раствор цианистого аммония выдерживали при температуре 70 °С в течение 25 дней [23]. Получившуюся в результате смесь продуктов анализировали при помощи хроматографии на бумаге; были обнаружены аланин, глицин и аспарагиновая кислота. Повторный эксперимент позволил подтвердить и расширить результаты [49]. При выдерживании водного раствора цианистого аммония в течение 18 ч при 90 °С с последующим гидролизом продукта 6 н. HCl было обнаружено большое число аминокислот (табл. 18). Оказалось, что смесь продуктов дает положительную реакцию Сакагуши; отсюда был сделан вывод, что в числе продуктов реакции были также аргинин и (или) гуанидин.

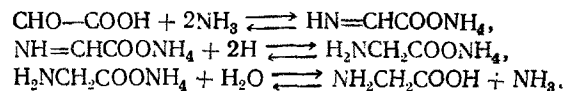
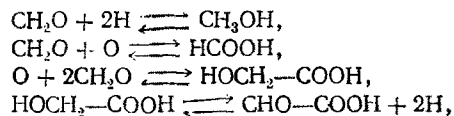
Ранее было показано, что при обработке водным раствором основания олигомера HCN образуется глицин [50]. Было сделано

Синтез аминокислот

Реагенты	Продукты	Источник свободной энергии	Фаза	Источник данных
1. $\text{KCN} + \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ 2. $\text{HCHO} + \text{NH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 3. $(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}^{(1)}$	Гли Аминокислоты Вал, Гис, Про, Лиз, Сер, Асп, Гли, Асп- NH_2 , Арг, Ори	Солнечный свет (80 ч)	Водная » »	[26] [55] [56]
4. $(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}^{(2)}$	Гли, Ала, Вал, Гис, Глу, Асп, Ори, Лей	Электрическая лампа (500 Вт)	Водная, атмо- сферный N_2	[57]
5. $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}^{(3)}$ 6. NH_4^+ или NH_3 + ятарная, малеиновая или пропионовая кислоты ⁴⁾	Ала + другие аминокислоты Гли, Ала, Асп	УФ УФ	Газовая Водная	[58] [59]
7. Смеси CH_4 , C_2H_2 , H_2 , H_2O , N_2 , NH_3 8. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^{(5)}$	Нингидринположительные продукты Гли, Ала (?)	Рентгеновские лучи γ -Лучи	Газовая Твердая (в вакууме)	[10] [60]

1) Т от 18 до 23,5 °C; FeCl_3 добавлен в качестве катализатора; конечное значение pH—от 1 до 0,8; в темноте аминокислоты не образуются; $(\text{CH}_2\text{O})_n$ полиоксиметилен; природа продуктов варьирует в зависимости от концентрации KNO_3 ; возможно получение кристаллических Асп, Сер, Гли и Асп- NH_2 для химического анализа.

2) В качестве катализаторов использовались MoO_2 , CuSO_4 , FeCl_3 или CoCl_2 ; распределение продуктов варьировало в зависимости от времени облучения; в качестве источников азота можно использовать аммонийную соль карбаминной кислоты, KNO_3 или NH_4NO_3 ; механизм, предложенный для синтеза глицина:

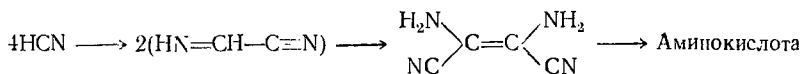


3) Предложено использовать окислы минералов, на которых адсорбируются реагенты, так что становится возможным использовать свет с большой длиной волны.

4) Эффективными реагентами являются также окси- и кетокислоты.

5) Предполагается, что на первобытной Земле источниками γ -лучей служили радиоактивные минералы.

предположение, что при пиролизическом образовании аминокислот из NH_4CN промежуточным продуктом служит тетрамер HCN [51]. Это предположение основано на факте существования следующей реакции:



В опытах с нагреванием цианистого аммония наряду с аминокислотами наблюдалось образование полимера черного цвета [23]. Катализируемая основаниями полимеризация HCN также приводит к образованию черного полимера; удается также наблюдать образование тетрамера HCN (диаминомалеонитрила) в ходе этой реакции [52]. Все эти факты подтверждают предположение о промежуточном образовании тетрамера при синтезе аминокислот.

В другом эксперименте жидкий аммиак смешивали с HCN и смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 48 ч [53]. После гидролиза были идентифицированы лизин, гистидин, аспарагиновая кислота, треонин, серин, глицин и изолейцин, а до гидролиза был обнаружен диаминомалеонитрил. По-видимому, в начальной фазе этой процедуры образуются предшественники аминокислот и пептидов. Подобным же образом после облучения ультрафиолетом разбавленных водных растворов цианида (рН 8—9) и последующего гидролиза в продукте реакции были обнаружены глицин, серин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты [54]. Итак, механизм Штрекера с участием альдегидов, надо полагать, отнюдь не единственный способ, каким могли бы образовываться в условиях первобытной Земли аминокислоты. Еще одно свидетельство этого — образование метионина при облучении водного раствора NH_4SCN ультрафиолетом с последующим гидролизом [41].

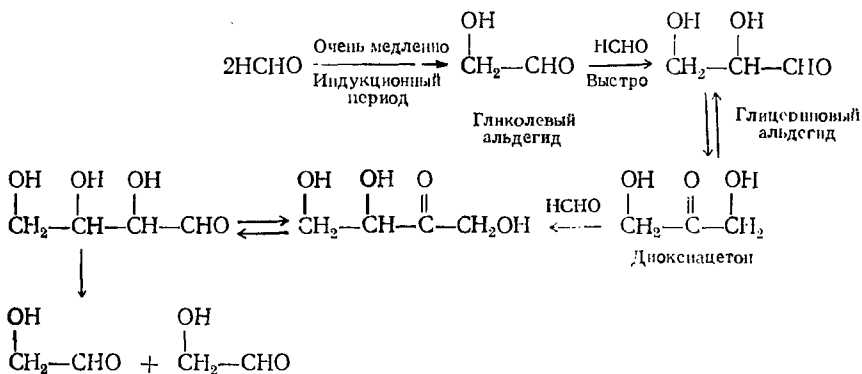
В табл. 19 представлены данные, которые наряду с результатами обсуждавшихся до сих пор работ подтверждают ту мысль, что синтез биомономеров на протяжении химической эволюции мог осуществляться при участии различных источников свободной энергии — тепла, ультрафиолетового излучения, рентгеновского излучения, искровых разрядов, α -частиц и т. д.

Сахара

Большинство сахаров представляет собой восстанавливающие (благодаря альдегидной группе $\text{R}-\text{CHO}$) полиоксисоединения. Примером таких соединений служит рибоза $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}$. Была предпринята попытка провести синтез сахаров прямо из

формальдегида (НСНО) [62]. Было показано, что, растворяя формальдегид в присутствии оснований, можно получить сахара [63]. Проведены многочисленные эксперименты с целью выяснения того, какие именно сахара синтезируются этим методом. Среди продуктов реакции были, в частности, идентифицированы фруктоза, целлобиоза, ксилулоза и гликолевый альдегид [64]. Позднее удалось обнаружить галактозу, фруктозу, маннозу, арабинозу, рибозу, рибулозу, ксилозу и ликсозу [65]. Кроме того, были найдены глицериновый альдегид, диоксиацетон и многочисленные тетрозы [66].

Исследования механизма этой реакции позволили установить, что первая стадия — так называемый индукционный период — протекает с очень небольшой скоростью. На этой стадии две молекулы формальдегида взаимодействуют друг с другом с образованием гликолевого альдегида [67]. Затем следует быстрая реакция, в которой еще одна молекула формальдегида вступает в реакцию конденсации с гликолевым альдегидом и образуется глицериновый альдегид. Оказалось, что индукционный период отсутствует, если в реакционную смесь вводят глицериновый альдегид, гликолевый альдегид или диоксиацетон. Полагают, что вторая стадия представляет собой аутокаталитическую реакцию, чем и объясняется ее высокая скорость [67]:



В этом процессе гликолевый альдегид регенерируется и используется 2 моля формальдегида. В соответствующих условиях до 50% формальдегида превращается в гликолевый альдегид [68]. Последующая конденсация этого четырехуглеродного альдегида с НСНО приводит к образованию пентоз и гексоз.

Хотя целью описанных работ не было выяснение возможных путей химической эволюции, их результаты все же имеют отношение к этой проблеме. Мы уже говорили о том, что альдегиды легко образуются в условиях, имитирующих примитивные усло-

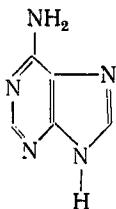
вия Земли (табл. 17). Были проведены соответствующие эксперименты с целью найти условия, в которых могло идти образование пентоз и гексоз на первобытной Земле. Готовили водные растворы, содержащие формальдегид (HCHO) и ацетальдегид (CH_3CHO) или глицериновый альдегид ($\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})\text{CHO}$) и ацетальдегид [6, 69]. Окись кальция использовалась в качестве основного катализатора. Температура реакционной среды была 50°C или ниже. В этих условиях наблюдалось, в частности, образование дезоксирибозы с выходом 3% (далее станет ясно, что этот факт очень важен в связи с примитивным синтезом нуклеиновых кислот на Земле). В качестве катализатора окись кальция могла быть заменена аммиаком (в виде гидроокиси аммония). Это наблюдение очень важно для понимания процесса химической эволюции, так как, по мнению многих исследователей, в условиях первобытной Земли аммиак был весьма доступным реагентом. Ход реакции легче контролировать в присутствии аммиака, чем в присутствии окиси кальция. С аммиаком в качестве катализатора образование продуктов происходит непрерывно, когда реакция проводится при комнатной температуре в течение 2 мес. Таким образом происходит постепенное накопление продукта (можно полагать, что такой процесс происходил в ходе химической эволюции).

В других экспериментах была сделана попытка выяснить, может ли ультрафиолет заменить основной катализатор при образовании сахаров из формальдегида в водном растворе. Было найдено, что в соответствующих условиях под влиянием ультрафиолетового или γ -излучения (источником γ -лучей служил кобальт-60) из формальдегида образуются пентозы и гексозы [70]. В частности, среди продуктов реакции были идентифицированы рибоза и дезоксирибоза. В этих экспериментах использовался формальдегид, меченный ^{14}C . Растворы, облучавшиеся ультрафиолетом, помещались в пробирки из увиолевого стекла, тогда как γ -облучение проводилось в стеклянных пробирках. Перед облучением удаляли кислород. Формальдегид поглощает в области $2880 \text{ \AA}$. Увиолевое стекло пропускает свет с этой длиной волны. В экспериментах с γ -облучением (^{60}Co) мощность дозы составляла $5 \cdot 10^6$ рад/ч. Идентификация продуктов проводилась при помощи хроматографии на бумаге. Наряду с пентозами и гексозами, образовавшимися в наибольших количествах, были обнаружены и другие сахара. Поскольку реакция проводилась при pH 4,5, очевидно, что в данном случае синтез сахаров не зависит от оснований в качестве катализаторов.

Ранее уже указывалось, что при пропускании электрических разрядов через смесь из метана, аммиака и паров воды образуется формальдегид [5]. Используя ^{14}C -метан, в таких экспериментах среди продуктов реакции удастся обнаружить рибозу и 2-дезоксирибозу [70].

Гетероциклические основания

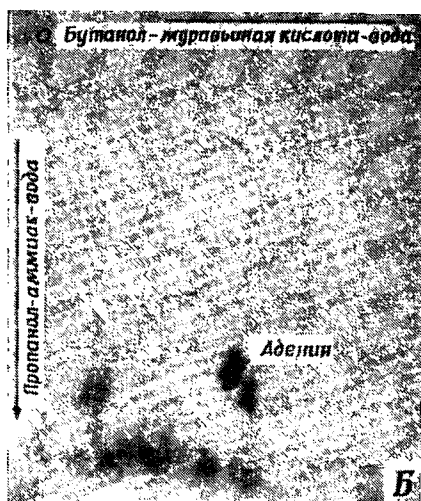
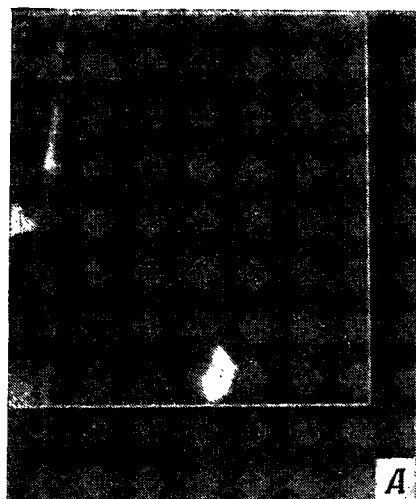
Гетероциклические основания служат компонентами нуклеиновых кислот. Одно из них, аденин, имеет следующую структуру:



С помощью цианистого аммония успешно был осуществлен синтез аденина, который входит в состав АТФ, нуклеиновых кислот и других соединений, играющих фундаментальную роль в биологических системах [49, 71]. Здесь опять-таки на первый план выступает цианид, который, вероятно, сыграл очень важную роль в процессах химической эволюции. Водные растворы цианистого аммония нагревали в течение одного или нескольких дней. При комнатной температуре концентрация аденина линейно возрастала со временем. Обычно раствор цианистого аммония готовили, пропуская свежеприготовленный HCN в водный раствор гидроксида аммония. Образующийся раствор NH_4CN нагревали в течение нужного времени.

Продукты идентифицировали с помощью хроматографии на бумаге [71]. Кроме аденина в числе продуктов реакции были обнаружены также амид 4-аминоимидазол-5-карбоновой кислоты (ААИК), 4-аминоимидазол-5-карбоксамидин (АИКА), формамид и формамидин. При выдерживании раствора NH_4CN (9,9 моль/л) при 90 °C в течение суток аденин получали с выходом 60 мг/л. Параллельно накоплению аденина идет уменьшение количества HCN. Выход аденина возрастал, если смесь продуктов, получающуюся после нагревания, обрабатывали HCl. Характер промежуточных и конечных продуктов реакции можно исследовать при помощи ультрафиолетовой спектрофотометрии. Был, далее, получен пикрат аденина, образующегося в результате реакции, причем оказалось, что его температура плавления не отличается от температуры плавления стандартного вещества. При нагревании NH_4CN образовывались также глицин, его амид, аланин и аспарагиновая кислота. Как и ранее, в качестве побочного продукта возникает черный аморфный полимер HCN.

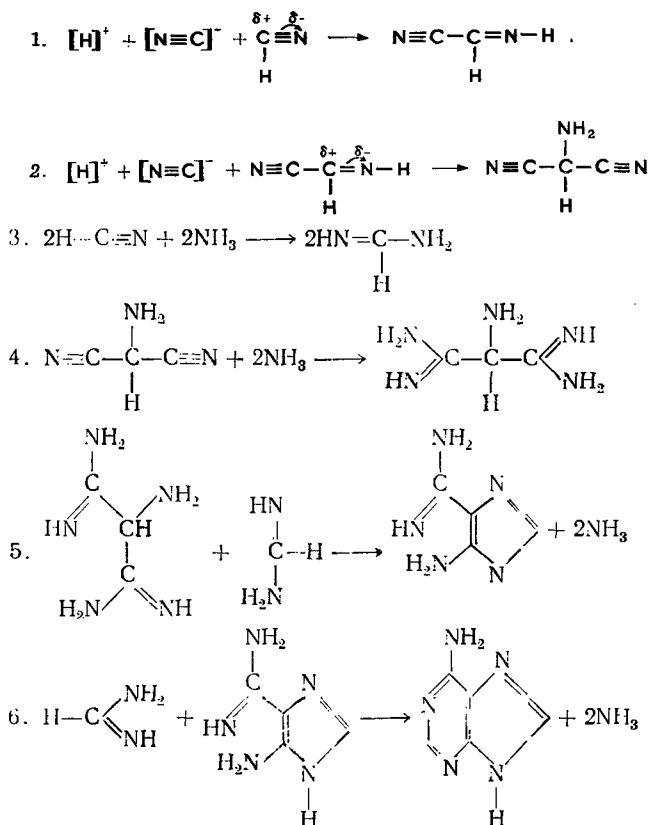
Ультрафиолет также может стимулировать образование аденина из HCN [70]. В этом эксперименте готовились водные растворы HCN, меченного ^{14}C , в концентрации 10^{-3} моль/л. В течение нескольких дней раствор облучали в бескислородной среде ультрафиолетом, для чего применяли кварцевую лампу. В результате



Ф и г. 37. Идентификация аденина, полученного при облучении электро-
ми смеси аммиака, метана и воды, методом «перекрестной» хроматографии.
Оба рисунка представляют собой одну и ту же хроматограмму. Хроматограмма спра-
ва — это радиоавтограф, позволяющий идентифицировать радиоактивные продукты, хро-
матограмма слева позволяет идентифицировать соединения, поглощающие ультрафиоле-
товый свет; в этом случае до хроматографического разделения продуктов в смесь вносили
стандартный образец аденина. Кружком обозначено место нанесения смеси продук-
тов [72].

получали нелетучий продукт с выходом 6% (от количества исход-
ных реагентов). Количество аденина в этом продукте составляло
1%, гуанина 0,5% и мочевины 10%. Иными словами, выход аде-
нина в пересчете на исходное количество HCN составлял 0,06%.

Ранее в этой главе мы говорили о том, что HCN образуется в
результате бомбардировки электронами газообразной смеси ме-
тана, аммиака и воды [5]. Авторы данной работы [5] не обнаружили
среди продуктов реакции гетероциклических оснований. Экспери-
мент был повторен с использованием метана, меченного ^{14}C [16,
72]. На этот раз с помощью хроматографии в числе продуктов был
обнаружен аденин (фиг. 37). Систему облучали электронами с
энергией 4,5 МэВ. Было обнаружено, что выход аденина возра-
стает при уменьшении концентрации водорода в исходной среде.
Этот факт наводит на мысль, что молекулярный водород препят-
ствует окислению метана, которое необходимо для синтеза пури-
на. По-видимому, водород ингибирует образование гидроксильных
и метильных радикалов. Можно предположить, что образование
аденина могло происходить еще долго после того, как водород
исчез из атмосферы Земли (ср. с данными, приведенными на
стр. 158). Аденин, вероятно, является единственным основанием,
образующимся в условиях эксперимента. Отчасти это может объ-
яс-



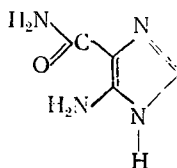
Суммарная реакция: $5HCN \longrightarrow \text{Адепин}$

Ф и г. 38. Механизм, предложенный для синтеза аденина из HCN [716].

сияться тем, что из всех гетероциклических оснований, обнаруженных в нуклеиновых кислотах, аденин имеет наибольшую энергию резонанса [73]. При полном отсутствии в среде водорода аденин образуется с выходом около 0,014%. При давлении водорода 50 мм рт. ст. выход аденина составляет 0,002%, а при давлении 100 мм рт. ст. — всего 0,001%.

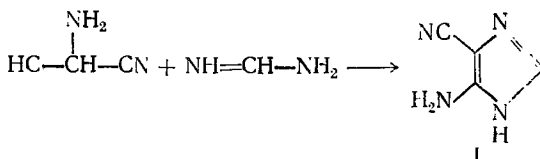
В результате тщательных исследований синтеза аденина из цианида был разработан механизм этой реакции (фиг. 38) [71]. Суммарная реакция сводится, по-видимому, к конденсации C_3 -соединения с C_1 -соединением с образованием 4,5-дизамещенного имидазола или 4,5-дизамещенного пиримидина (стадия 5). После этого происходит циклизация с одноуглеродным соединением, в результате чего образуется бициклическая система аденина

(стадия 6). На первой стадии получается иминоацетонитрил ($\text{NC}-\text{CH}=\text{NH}$), затем тример HCN — динитрил аминмалоновой кислоты $[\text{NC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CN}]$. На стадиях 3 и 4 происходит аммонолиз HCN и тримера HCN с образованием соответственно формамидина ($\text{NH}_2-\text{CH}=\text{NH}$) и аминцианацетамидина (который далее превращается в диамидин аминмалоновой кислоты). На стадии 5 (фиг. 38) образуются имидазолы — в данном конкретном случае 4-аминимидазол-5-карбоксамидин (АИКА). Если на этой стадии используется полуамид динитрила аминмалоновой кислоты, то будет возникать амид 4-аминимидазол-5-карбоновой кислоты (ААИК), имеющий следующую структуру:



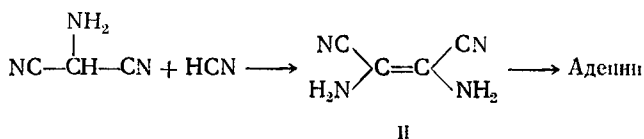
В описываемом эксперименте образуются оба имидазола. Ранее было показано, что реакция между формамидином ($\text{NC}-\text{CH}=\text{NH}$) и аминцианацетамидом $[\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CN}]$ приводит к образованию ААИК [71]. Кинетические исследования показывают, что на ранних стадиях образуется АИКА, который далее медленно исчезает, что сопровождается возрастанием концентрации аденина. На стадии 6 образуется аденин. Это наблюдение было подтверждено другими авторами [49]. Стадия 6 является, по-видимому, pH-независимой реакцией. Образование аденина при взаимодействии формамидина с АИКА было также показано в работе [71]. Теоретически реакция должна происходить путем конденсации трехуглеродных соединений, таких, как динитрил аминмалоновой кислоты $[\text{NC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CN}]$, аминцианацетамидин $[\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CN}]$ или диамидин аминмалоновой кислоты $[\text{NC}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}]$ с C_1 -соединениями — HCN , формамидином ($\text{NH}_2-\text{CH}=\text{NH}$) или формамидом (HCONH_2). Однако при взаимодействии формамида с АИКА аденин не образуется.

Было найдено, что при взаимодействии динитрила аминмалоновой кислоты с формамидином образуется 4-амино-5-цианимидазол (I) [74]:



При его взаимодействии с HCN и аммиаком образовывался аденин. По-видимому, соединение I сначала превращается в АИКА, а затем в аденин. Это соответствует предположению, согласно которому динитрил аминомалоновой кислоты служит промежуточным продуктом в данной реакции. При использовании 0,01 моль/л динитрила аминомалоновой кислоты и 0,1 моль/л формамидина (инкубирование в течение суток при 50 °C) выход 4-амино-5-цианоимидазола составляет 50%. Таким образом, соединение I также может быть важным промежуточным продуктом в синтезе аденина из HCN.

Для этой реакции предложен другой, альтернативный механизм [75]:

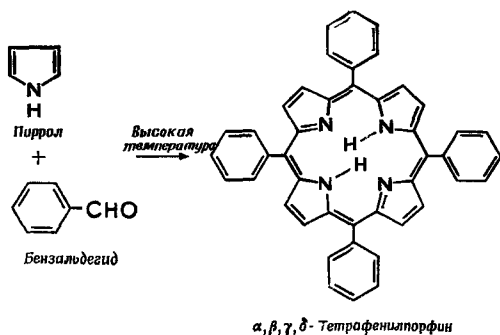


Согласно этой схеме, образуется тетрамер HCN — динитрил диаминомалеиновой кислоты (II). Эта реакция протекает значительно быстрее, чем взаимодействие динитрила аминомалоновой кислоты с формамидом с образованием 4-амино-5-цианоимидазола (I). Если тетрамер HCN облучать светом с длиной волны 3500 Å, то образуется 4-амино-5-цианоимидазол с выходом от 77 до 82%. По-видимому, при этом происходит фотохимическая перегруппировка. В отсутствие ультрафиолета данная реакция не идет.

Если концентрация водного раствора HCN составляет 0,01 моль/л, то происходит преимущественно гидролиз формамида, если же концентрация HCN составляет 1 моль/л, преобладает полимеризация с образованием аденина [76]. Иначе говоря, повышение концентрации HCN благоприятствует образованию аденина. Следовательно, можно повысить выход аденина из HCN, увеличивая концентрацию этого последнего. Один из возможных путей для достижения этого результата — замораживание. (Этот метод применяется для получения димера тимина [77]; димер образуется только в том случае, если раствор заморожен, поскольку при этом увеличивается локальная концентрация реагентов.) Концентрацию реагентов можно также повысить, упаривая смесь. Еще один путь — адсорбция реагентов на твердой поверхности. Было показано экспериментально, что образование аденина в системе HCN — вода может происходить при низкой температуре в точке эвтектики [76]. Интересно отметить, что этот факт противоречит предположению Опарина о том, что химическая эволюция протекала, вероятно, при очень высоких температурах [1].

Порфирины

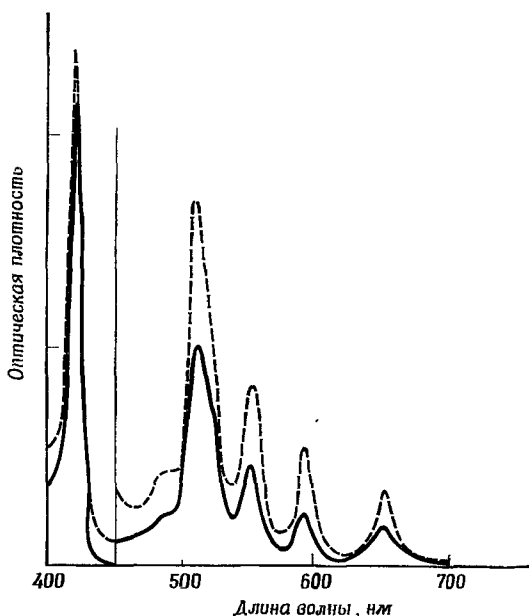
Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что альдегиды могли принимать участие в примитивном синтезе порфиноподобных соединений. Порфиноподобные структуры имеют фундаментальное значение; они входят в состав цитохромов, хлорофилла, гемоглобина и других важнейших веществ. В первых опытах по синтезу порфиноподобных соединений было обнаружено, что пиррол и бензальдегид при нагревании (180 °C) вступают в реакцию конденсации с образованием $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетрафенилпорфина и $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетрафенилхлорина [79].



Мы уже подробно рассмотрели образование альдегидов в примитивных условиях. Поскольку пирролы удастся синтезировать путем пропускания электрических разрядов через смесь ацетилена (табл. 17) и аммиака [1], а также путем облучения ультрафиолетом δ -аминолевулиновой кислоты [80], полагают, что эти соединения, необходимые для образования порфинов, присутствовали, вероятно, на первобытной Земле.

Пиррол и бензальдегид растворяли в пиридине и в качестве катализатора добавляли ацетат цинка [80]. Раствор помещали в пробирки из стекла пирекс и в присутствии O_2 подвергали воздействию γ -излучения (^{60}Co) в течение 10 ч. Мощность дозы составляла примерно 0,5 Мрад/ч. Далее продукт выделяли путем экстракции различными растворителями и хроматографии.

В другом эксперименте в качестве растворителя использовали воду. Раствор, содержащий пиррол и бензальдегид, облучали ультрафиолетом ($1,5 \cdot 10^{15}$ квант $\cdot$ с $^{-1}$ $\cdot$ см $^{-2}$). Были установлены фильтры, пропускающие 45% излучения с длиной волны 2500 Å. Порфиновые продукты выделяли путем хроматографии на колонках. При инкубации той же смеси реагентов в отсутствие излучения также наблюдалось образование порфинов. При использовании в качестве растворителя пиридина вместо воды через несколько дней обнаруживались лишь следы порфинов. В этом случае не



Ф и г. 40. Спектр продукта, образующегося при взаимодействии пиррола с бензальдегидом, и спектр стандартного образца тетрафенилпорфина.

Продукт синтезирован посредством облучения раствора реагентов ультрафиолетом [80a]. Сплошная кривая — спектр аутентичного тетрафенилпорфина; прерывистая кривая — спектр выделенного продукта.

удавалось обнаружить никаких порфиноподобных продуктов после облучения ультрафиолетом в течение 2 ч (условия облучения те же). Ультрафиолетовые спектры поглощения порфиновых продуктов, синтезированных из пиррола и бензальдегида, и стандартного образца тетрафенилпорфина приведены на фиг. 40. При использовании от 3 до 6 мл каждого реагента (общий объем 13 мл) выход продукта составлял от 0,001 до 1,0 мг. Выход порфиновых продуктов после облучения обычно возрастал при стоянии раствора. Ранее было высказано предположение, что абиогенный синтез порфиринов происходит аутокаталитически [81] (см. также гл. VI). Такой механизм может объяснить явление старения, отмеченное в этом эксперименте.

Роль порфиринов в структуре и функции гемоглобина, хлорофилла, цитохромов и других биологических соединений хорошо известна. Не ясно, было ли присутствие порфиринов необходимым для появления живых систем. Несомненно, однако, что появление порфиринов на определенной стадии эволюции сыграло очень важную роль в повышении эффективности процессов окисления и восстановления.

Сводные данные по синтезу некоторых биомономеров, не относящихся к аминокислотам, в примитивных условиях

Класс соединений	Реагенты	Продукты	Источник свободной энергии	Фаза реакции	Источник данных
А. Жирные кислоты	1. $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	Жирные кислоты с длинной цепью ($\text{C} \rightarrow 40$) ¹⁾	γ , давление	Газовая	[82]
	2. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	HCOOH ²⁾	α	Водная	[43]
	3. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	HCOOH ³⁾	$\gamma(^{60}\text{Co})$ ($57 \cdot 10^{10}$ МэВ/мл)	Водная	[44]
	4. $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{COOH})_2$ ⁴⁾	$\alpha(40 \text{ МэВ})$	Водная	[83]
	5. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	Малоновая кислота; яблочная кислота; 1,2,3-пропантрикарбоновая кислота, капроиновая кислота, $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ⁵⁾		Водная	[83]
Б. Углеводы	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	Гексозы и оксикислоты ⁶⁾	УФ	Водная	[84]
В. Пурины	1. Соли гуанидина + ААИК	Гуанин ⁷⁾	Тепло	Водный раствор NH_3	[69]
	2. Мочевина + ААИК	Гуанин и ксантин ⁸⁾	Тепло	Водный раствор NH_3	[69, 71, 76]
	3. Аспарагиновая кислота + глутаминовая кислота + смесь 16 других аминокислот	Гуанин ⁹⁾	Тепло (180 °C)	Твердая (сухая)	[85]
Г. Пиримидины	1. Яблочная кислота + мочеви-на + полифосфорная кислота	Урацил ¹⁰⁾	Тепло (100—140 °C)	Безводная жидкая	[86]
	2. Яблочная кислота + мочеви-на + сильная минеральная кислота	Урацил ¹¹⁾		Концентрированная кислота	[87]

Д. Различные другие соеди- нения	3. Мочевина + $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ или $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$	Урацил ¹³⁾	Тепло (130 °C)	Водный раствор NH_3	[6]
	4. $\text{KCNO} + \text{C}_2\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	Цитозин ¹³⁾	Тепло (100 °C, 1 сутки)	Водная	[15]
	1. $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Неидентифицированные органи- ческие соединения ¹⁴⁾	Ультразвук	Газовая + вод- ная	[88]
	2. $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Мочевина, ацетон, ацетамид	Ускоренные протоны	Газовая	[61]
	3. Пиррол + полиоксиметиле- н-катионы	Порфирины ¹⁵⁾	Тепло	Концентриро- ванные реагенты	[90]
	4. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HCHO} + (\text{HCO})_2$	Излучение ксено- новой лампы ($\lambda_{\text{макс}} = 1295$ и $1470 \text{ \AA}$)	Газовая	[91]

¹⁾ Цепи являются линейными (судя по инфракрасным спектрам); при $T = 125^\circ\text{C}$ средний мол. вес равен 1150; радикальная реакция; псевдофизры исключены на основании ЯМР-спектров; моделирует реакции, происходящие в морских глубинах при высоких давлениях.

²⁾ Один из первых экспериментов, предпринятых для проверки гипотезы Опарина; постулируется, что источником α -частиц в примитивных условиях служили нестабильные изотопы; выход HCOOH составляет 4%; на каждую ионную пару синтезируется 10^{-7} молекул HCHO .

³⁾ Образуется также HCHO , CH_3CHO и $(\text{COOH})_2$; выход HCOOH зависит от pH (число образовавшихся молекул на 100 эВ поглощенной энергии при pH 2.0 равно 0.25); выход возрастает в присутствии FeSO_4 и снижается в присутствии O_2 ; радикальная реакция.

⁴⁾ Образуется также HCHO (принимается, что HCOOH уже имеется в наличии); во время облучения через раствор пропускается H_2 ; число образовавшихся молекул $(\text{COOH})_2$ на 100 эВ поглощенной энергии равно 0.025 (в среднем); воздух отсутствует. В водных растворах карбонатов (или бикарбонатов) при облучении электронами (или α -частицами) также образуется $(\text{COOH})_2$ [89].

⁵⁾ Образуются в присутствии O_2 ; в отсутствие O_2 и при наличии в среде FeSO_4 продукты не образуются; при низких дозах облучения главными продуктами реакции являются янтарная кислота и 1,2,3-пропантрикарбоновая кислота.

⁶⁾ Использовалась ртутная кварцевая лампа; восстанавливающий продукт; пентозы и триозы, по-видимому, отсутствуют.

⁷⁾ Незначительный выход; образование гуанидина обсуждается в предыдущей работе; ААИК — амид 4-аминоимидазол-5-карбоновой кислоты.

- ⁸⁾ Образование мочевины обнаружено в работах, обсуждавшихся ранее в этой главе [5, 49].
- ⁹⁾ Добиологические способы синтеза яблочной кислоты и мочевины уже обсуждались; детально тепловая модель будет обсуждаться в главе о полимерах; выход составляет 3-10-3%; использовались меченые реагенты; продукты идентифицировали при помощи хроматографии, спектрофотометрии, цветных реакций и по температурам плавления.
- ¹⁰⁾ Использование полифосфатов более детально будет обсуждаться в главе, посвященной полимерам; синтез мочевины и яблочной кислоты уже обсуждался.

¹¹⁾ Известна следующая схема превращения: яблочная кислота

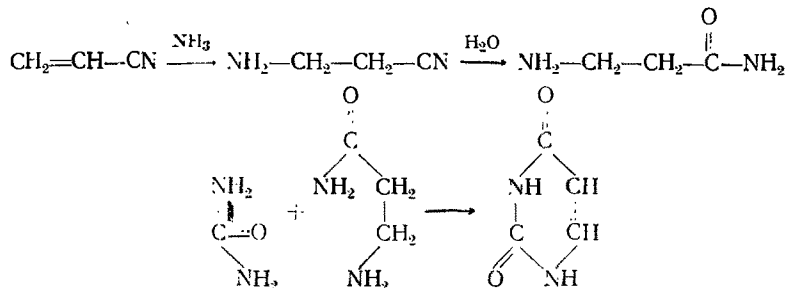


Полиальдегид малановой кислоты

Мочевина

→ Урацил [87].

- ¹²⁾ Продукт охарактеризован посредством хроматографии и ультрафиолетовой спектрофотометрии; по относительным выходам был выведен следующий механизм превращений:



- ¹³⁾ Выход составляет 5%; при комнатной температуре (длительность инкубации 7 дней) выход равен 1%; продукт идентифицирован посредством хроматографии и ультрафиолетовой спектрофотометрии.

¹⁴⁾ Источником ультразвуковой энергии был удар пули; имитация падения метеорита.

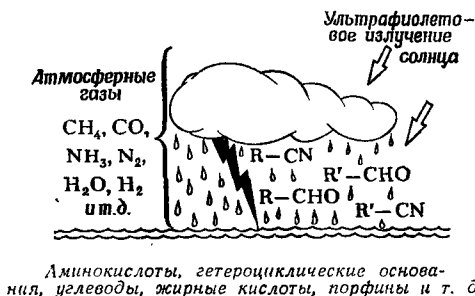
- ¹⁵⁾ При помощи тепловой активации из ацетилена и аммиака были синтезированы пирролы [92]. При обработке электрическими разрядами смесей метана, аммиака и воды образуются формальдегид [5], пирролы [90] и порфириноподобные соединения [93]. Как отмечалось ранее (см. текст), пирролы могут синтезироваться при УФ-облучении δ-аминолевулиновой кислоты [80]; последнее соединение образуется при облучении ускоренными электронами газообразной смеси метана, аммиака и воды [94].

Другие синтезы биомономеров в примитивных условиях сведены в табл. 20. Здесь представлены результаты экспериментов, зачастую вовсе не связанных с задачей моделирования условий первобытной Земли. Однако их значение для нас состоит в том, что они еще раз подтверждают сделанный ранее вывод: при наличии свободной энергии различные биологические соединения могут возникать в результате простых процессов из самых несложных реагентов. Интерес представляет также диапазон применявшихся условий (этот вопрос еще будет обсуждаться в данной главе).

6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Целью данной главы было рассмотрение различных подходов, разработанных для изучения тех путей, в результате которых в ходе химической эволюции возникали соединения, необходимые для появления биологических систем. Прежде всего каждый подход соответствует какой-либо частной модели первобытной Земли (с учетом природы доступных реагентов, источников свободной энергии и т. д.). Что касается синтеза аминокислот, то эксперименты оказались успешными при использовании самых разных смесей реагентов и источников энергии. После выяснения промежуточных и конечных продуктов этих реакций перед нами возникла довольно законченная картина. Тот факт, что в большом числе экспериментов по синтезу аминокислот из разнообразных реагентов и при участии самых разных источников энергии всегда образуются в качестве промежуточных продуктов нитрилы и альдегиды (в частности, HCN и формальдегид), говорит о том, что эти соединения играли весьма существенную роль в процессах химической эволюции. Таким образом, в тех условиях, которые почти наверняка были широко распространены на древней Земле, могли синтезироваться практически все основные классы биомономеров. Предполагаемая схема процессов, протекавших в условиях добиологической химической эволюции, представлена на фиг. 41.

Эволюция молекул начинается с простых соединений, которые, несомненно, входили в состав первобытной атмосферы. Из них возникали соединения, обладавшие высокой реакционной способностью, — нитрилы и альдегиды. Последние вступали в дальнейшие реакции, в результате которых шло образование биомономеров. Применимость подходов, рассмотренных в данной главе, к исследованию возможных путей дальнейшей эволюции биомономеров будет детально рассмотрена в гл. V, посвященной реакциям конденсации и полимеризации.

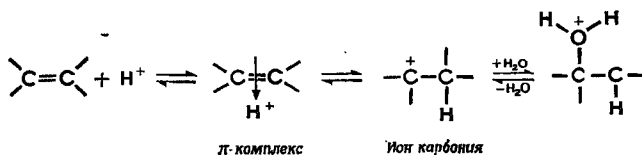


Ф и г. 41. Гипотетическая схема образования биополимеров в процессе химической эволюции в добиологический период.

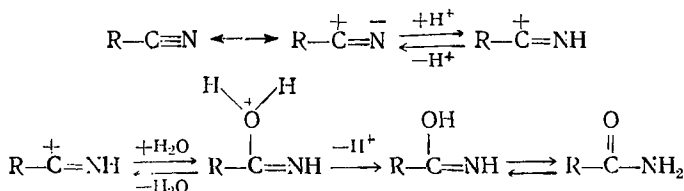
Экспериментальный материал, приведенный в этой главе, свидетельствует о том, что в условиях первобытной Земли могли легко образовываться разнообразнейшие биологически важные соединения. Хотя многие продукты этих реакций, возможно, не принимали участия в биогенезе, важно отметить, что в этих реакциях могли возникать также биополимеры, т. е. соединения, необходимые для современных живых организмов. В следующей главе мы увидим, что свойства продуктов этих простых реакций очень важны для эволюции более сложных соединений и для процессов биогенеза. Первичные реакции протекали, вероятно, с участием простых компонентов газовой фазы в верхних слоях атмосферы. Реакции происходили с поглощением энергии и приводили к образованию промежуточных продуктов с высокой реакционной способностью. Последние растворялись далее в водной фазе (оксанах) и реагировали с образованием биополимеров. Практически невозможно установить, какая из предлагаемых моделей первобытной Земли верна, однако в этом, в сущности, нет необходимости, ибо совершенно очевидно, что химическая эволюция могла протекать в самых разных условиях.

Поскольку можно с уверенностью считать, что нитрилы и альдегиды благодаря своей высокой реакционной способности способствовали протеканию ранних стадий химической эволюции, интересно было бы уяснить себе, какие конкретно свойства этих соединений позволяют им принимать участие в интересующих нас реакциях. Прежде всего бросается в глаза, что у них обязательно имеется двойная или тройная связь при атоме углерода ($\text{R}-\text{CH}=\text{O}$ и $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$). Вот почему эти молекулы способны присоединять другие группы. Рассмотрим простейший случай — кислотный гидролиз олефинов. Он начинается с электрофильной атаки протона по двойной связи, богатой электронами; образуется

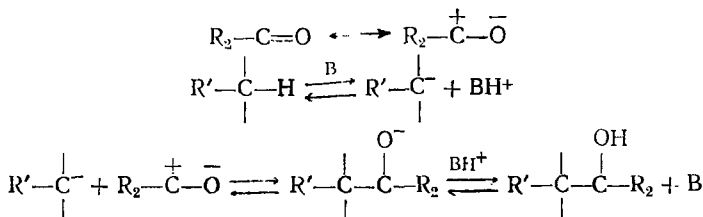
π -комплекс, который превращается затем в ион карбония, вслед за чем происходит присоединение воды:



В случае альдегидов и нитрилов имеет значение дополнительный фактор, а именно то, что кислород в первом случае и азот во втором более электроотрицательны, чем углерод. В результате электроны, связывающие соответствующие атомы, будут распределены несимметрично по отношению к этим центрам и сдвигаются по направлению к атому кислорода (у альдегидов) и азота (у нитрилов). Поэтому связь поляризуется, плотность электронов на атомах азота и кислорода возрастает и образуются отрицательно заряженные центры, тогда как на атоме углерода образуется положительно заряженный центр. Такая поляризация связей способствует направленным взаимодействиям молекул. Например, при кислотном гидролизе нитрила до амида положительно заряженный протон (ион гидроксония) атакует отрицательный центр на азоте, а образующийся на углероде положительный центр легко взаимодействует с отрицательным полюсом молекулы воды:



Подобным же образом от полярности карбонильной группы альдегида зависит и катализируемая основаниями (В) альдольная конденсация, которая происходит при синтезе пентоз и гексоз из формальдегида (об этом говорилось ранее):



При синтезе тетрамера HCN, о котором упоминалось ранее в этой главе в связи с образованием аденина из цианида, несомнен-

но, происходит присоединение одной молекулы HCN по тройной связи другой молекулы HCN. В следующей главе мы увидим, как способность нитрилов к присоединению молекул по $C\equiv N$ -связи используется в одной из моделей для объяснения синтеза пептидов на первобытной Земле.

«...обнаруживается, что начало органической жизни... в большой степени зависело от наличия циана... и имелось достаточно времени и возможностей для того, чтобы циан и его производные проявили свою сильно выраженную тенденцию к превращениям и полимеризации... в лабильные белки, из которых состоит живая материя».

Е. Пфлюгер. 1875

ЛИТЕРАТУРА

1. Опарин А. И., The Origin of Life, Dover Publications, Inc., New York, 1953; Haldane J. B. S., Rationalist Ann., 3 (1929).
2. Bringer E., Hoefler H., Helv. Chim. Acta, 23, 826 (1940).
3. Fieser L. F., Fieser M., Introduction to Organic Chemistry, p. 305, D. C. Heath and Company, Boston, 1957.
4. Urey H. C., Proc. Natl. Acad. Sci., 38, 351 (1952).
5. a. Miller S. L., Science, 117, 528 (1953); б. J. Am. Chem. Soc., 77, 2351 (1955); в. Biochim. Biophys. Acta, 23, 480 (1957); г. Miller S. L., Urey H. C., Science, 130, 245 (1959); д. Miller S. L., Ann. N.Y. Acad. Sci., 69, 260 (1957).
6. Oró J., Ann. N.Y. Acad. Sci., 108, 464 (1963).
7. Frank B., Chem. Ber., 93, 446 (1960).
8. Pitzer K. S., J. Am. Chem. Soc., 70, 1140 (1948).
9. Oró J., Nature, 197, 862 (1963).
10. Heyns K., Walter W., Meyer E., Naturwiss., 44, 385 (1957).
11. Hough L., Rogers A. F., J. Physiol., 132, 28 (1956).
12. Павловская Т. Е., Пасынский А. Г., Опарин А. И. (ред.), The Origin of Life on the Earth, p. 151, Pergamon Press, New York, 1959, Колосийченко М. А., Укр. Биохим. журн. УССР, 36, 216 (1964) пер. в Fed. Proc., 24, 2, т. 199 (1965).
13. Abelson P. H., Science, 124, 935 (1957); Ann. N. Y. Acad. Sci., 69, 274 (1957).
14. Lob W., Chem. Ber., 46, 684 (1913).
15. Sanchez R. A., Ferris J. P., Orgel L. E., Science, 154, 784 (1966).
16. Palm C., Calvin M., J. Am. Chem. Soc., 84, 2115 (1962).
17. Choughuley A. S. U., Lemmon R. M., Nature, 210, 628 (1966).
18. Hasselstrom T., Henry M. C., Murr B., Science, 125, 350 (1957).
19. Steinman G. D., Lillevik H. A., Arch. Biochem. Biophys., 105, 303 (1964).
20. a. Groth W. E., Weyssenhoff H. V., Planet. Space Sci., 2, 79 (1960); б. Angew. Chem., 69, 681 (1957); Ann. Phys., 4, 69 (1959); Naturwiss., 510 (1957).
21. Hoffman M. Z., Sher A., Nature, 210, 1039 (1966); Anbar M., Gutman S., Stein G., J. Chem. Phys., 34, 703 (1961).
22. Kotake M., Nakagawa M., Ohara T., Harada K., Minomia M., Kagaku Zasshi, 59, 121, 151 (1956).
23. Oró J., Kamat S. S., Nature, 190, 442 (1961).

24. a. Harada K., Fox S. W., *Nature*, **201**, 335 (1964); 6. in *Origins of Prebiological Systems*, p. 187, Academic Press Inc., New York, 1965; (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
25. Harada K., *Nature*, **214**, 479 (1967).
26. Oró J., *Nature*, **190**, 389 (1961).
27. Polstorff K., Meyer H., *Chem. Ber.*, **45**, 1905 (1912); Franzen H., *J. Prakt. Chem.*, **2**, 86, 133 (1912).
28. Oró J., Kimball A., Fritz R., Masters F., *Arch. Biochem. Biophys.*, **85**, 115 (1959).
29. Peters K., Keister H., *Brennstoff-Chem.*, **10**, 108 (1929).
30. Briner E., Baerfuss A., *Helv. Chim. Acta*, **2**, 663 (1919).
31. Berthelot M., *Compt. Rend.*, **67**, 1141 (1869).
32. Evans H. G., Freeman G. R., Winkler C. A., *Can. J. Chem.*, **34**, 1271 (1956).
33. Briner E., Hoefler H., *Helv. Chim. Acta*, **23**, 826 (1940).
34. Berthelot M., *Ann. Chim. Phys.*, **4**, 30, 431 (1873).
35. Brewer A. K., Westhaver J. W., *J. Phys. Chem.*, **34**, 153 (1930).
36. Getoff N., *Nature*, **210**, 940 (1966).
37. Hickling A., Newns G. R., *Proc. Soc.*, 368 (1959).
38. Bessen A., *Compt. Rend.*, **152**, 1850 (1911).
39. Berthelot M., *Compt. Rend.*, **142**, 1367 (1906).
40. Lob W., *Chem. Ber.*, **37**, 3593 (1904).
41. Finlayson D., Plant J., *CA*, **29**, 1201 (1935).
42. Steinman G., *Protobiochemistry*, Michigan State University, East Lansing, Mich., 1963; неопубликованные данные.
43. Lob W., *Z. Elektrochem.*, **12**, 282 (1906).
44. Garrison W. M., Morrison D. C., Hamilton J. G., Benson A. A., Calvin M., *Science*, **114**, 416 (1951).
45. Getoff N., Scholes G., Weiss J., *Tetrahedron Letters*, **18**, 17 (1960); Groth W., Suess H., *Naturwiss.*, **26**, 77 (1938).
46. Bessen A., *Compt. Rend.*, **152**, 1850 (1911).
47. Oró J., Han J., *Science*, **153**, 1393 (1966).
48. Duvstan W. R., Bossi A. L., *J. Chem. Soc.*, **73**, 353 (1898).
49. Baly E. C. C., Heibron I. M., Hudson D. P., *J. Chem. Soc.*, **121**, 1078 (1922).
50. Lowe C. V., Rees M. W., Markham R., *Nature*, **199**, 219 (1963).
51. Wippermann R., *Chem. Ber.*, **7**, 767 (1876).
52. Kliss R. M., Matthews C. N., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **48**, 1300 (1962).
53. Volker T., *Angew. Chem.*, **72**, 379 (1960); Webb R. L., Frank S., Schneider W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3491 (1955); Long D. A., George W. D., *Proc. Chem. Soc.*, 285 (1960).
54. Matthews C. N., Moser R. E., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **56**, 1087 (1966).
55. Abelson P. H., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **55**, 1365 (1966).
56. Master H., M. S. thesis, University of Houston, 1957.
57. Bahadur K., *Nature*, **173**, 1141 (1954).
58. Bahadur K., Ranganayaki S., Santamaria L., *Nature*, **182**, 1668 (1958); Santamaria L., Fleischmann L., *Experientia*, **22**, 430 (1966); Bahadur K., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life on the Earth*, p. 140, Pergamon Press, New York, 1959.
59. Теренин А. Н., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of life on the Earth*, p. 136, Pergamon Press, New York, 1959.
60. Deschreider A. R., *Nature*, **182**, 528 (1958); Cultrera R., Ferrari G., *Ann. Chim. (Rome)*, **49**, 1639 (1959); *Gazz. Chim. Ital.*, **90**, 1637 (1960).
61. Paschke R., Chang R., Young D., *Science*, **125**, 881 (1957).

61. Bergen R., Proc. Natl. Acad. Sci., 47, 1434 (1961).
62. Butlerow A., Compt. Rend., 53, 145 (1861); Ann., 120, 295 (1861).
63. Loew O., J. Prakt. Chem., 33, 321 (1886); Chem. Ber., 22, 470 (1889); Fischer E., Passmore F., Chem. Ber., 22, 359 (1889).
64. Euler H., Euler A., Chem. Ber., 39, 45 (1860); Schmitz E., Chem. Ber., 46, 2327 (1913).
65. Mariani E., Torracca O., Intern. Sugar J., 55, 309 (1953).
66. Mayer R., Jaschke L., Ann., 635, 145 (1960); Pfeil E., Ruckert H., Ann., 641, 121 (1961).
67. Breslow R., Tetrahedron Letters, 21, 22 (1959).
68. Langenbeck W., Angew. Chem., 66, 151 (1954).
69. Oró J., Cox A. C., Federation Proc., 21, 80 (1962); Oró J., in: Fox S. W. (ed.), Origins of Prebiological Systems, p. 157, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
70. Ponnampereuma C., Mariner R., Rad. Res., 19, 183 (1963); in: S. W. Fox (ed.), Origins of Prebiological Systems, p. 221, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
71. a. Oró J., Biochem. Biophys. Res. Comm., 2, 407 (1960); Oró J., Kimball A. P., Arch. Biochem. Biophys., 94, 217 (1961); Oró J., Federation Proc., 20, 352 (1961); Oró J., Kimball A. P., Arch. Biochem. Biophys., 96, 203 (1962); b. Oró J., Nature, 191, 1193 (1961).
72. Ponnampereuma C., Lemmon R. M., Mariner R., Calvin M., Proc. Natl. Acad. Sci., 49, 737 (1963).
73. Pullman B., Pullman A., Nature, 196, 1137 (1962).
74. Ferris J. P., Orgel L. E., J. Am. Chem. Soc., 87, 4976 (1965).
75. Ferris J. P., Orgel L. E., J. Am. Chem. Soc., 88, 1074 (1966).
76. Sanchez R., Ferris J., Orgel L. E., Science, 153, 72 (1966); J. Mol. Biol., 30, 223 (1967).
77. Setlow R. B., Science, 153, 379 (1966).
78. Wakamatsu H. et al., Chem. Eng. News, p. 39, Aug. 8 1966; J. Org. Chem., 31, 2035 (1966).
79. Ball R. H., Dorough G. D., Calvin M., J. Am. Chem. Soc., 68, 2278 (1946); Rothmund P., J. Am. Chem. Soc., 58, 625 (1936).
80. a. Szutka A., in: S. W. Fox (ed.), Origins of Prebiological Systems, p. 243, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966). b. Szutka A., Nature, 212, 401 (1966).
81. Calvin M., Science, 130, 1170 (1959).
82. Stoops C. E., Furrow C. L., Science, 134, 839 (1961).
83. Garrison W. M. et al., J. Am. Chem. Soc., 74, 4216 (1952); 75, 2459 (1953).
84. Baly E. C. C., Ind. Eng. Chem., 16, 1016 (1924); Irvine J. C., Francis G. V., Ind. Eng. Chem., 16, 1019 (1924).
85. Ponnampereuma C., Young R. S., Munoz E. F., McCaw B. K., Science, 143, 1449 (1964).
86. Fox S. W., Harada K., Science, 133, 1923 (1961).
87. Davidson D., Bandisch O., J. Am. Chem. Soc., 48, 2379 (1926).
88. Hochstim A. R., Proc. Natl. Acad. Sci., 50, 200 (1963).
89. Hasselstrom T., Henry M. C., Science, 123, 1038 (1956).
90. Hodgson G. W., Baker B. L., Nature, 216, 29 (1967).
91. Groth W., Z. Physik Chem., 37, 3071 (1937); Groth W., Success H., Naturwiss., 26, 77 (1938).
92. Чичибабин А. Е., ЖРФХО, 47, 703 (1965).
93. Hodgson G. W., Third Western Reg. Meeting Am. Chem. Soc. (1967); Chem. Eng. News, p. 20, Nov. 6 1967; Natl. Acad. Sci., 59, 22 (1968).

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ С ОТЩЕПЛЕНИЕМ ВОДЫ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей главе рассматривались предложенные и экспериментально апробированные методы синтеза биомономеров в условиях, моделирующих примитивные условия Земли. Результаты этих экспериментов свидетельствуют о том, что в подобных условиях могут образовываться фактически все классы биомономеров. Полимеры, в состав которых входят эти соединения, участвуют в многочисленных биологических процессах. Поэтому следующим аспектом проблемы химической эволюции является вопрос о том, каким способом из биомономеров могли синтезироваться биополимеры.

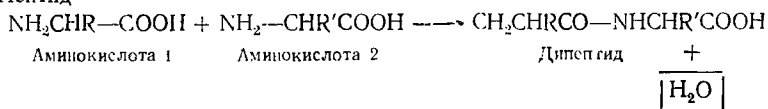
Большинство реакций конденсации, протекающих в современных организмах, сопровождается отщеплением молекулы воды. На фиг. 42 представлены некоторые из этих реакций. При отщеплении воды происходит увеличение количества свободной энергии; иными словами, такая реакция термодинамически невыгодна. Например, при образовании пептидной связи с возникновением дипептида ΔF_{298}° равно 3—4 ккал [1]. Имеются многочисленные пути для преодоления этой трудности. Если вода, выделяющаяся в результате реакции дегидратации, каким-либо образом удаляется, то это будет способствовать образованию продукта конденсации. Удаление воды можно осуществить, например (фиг. 43), проводя реакции при температурах, лежащих выше точки кипения воды; тогда вода будет просто-напросто испаряться. Снижение концентрации H_2O (в частности, в результате испарения) будет способствовать образованию желаемого продукта, А—В (фиг. 43). Другая возможность удаления воды — ее взаимодействие с каким-либо соединением (фиг. 43, 2). Таким образом, дегидратация, сопровождающая конденсацию одной системы реагентов, будет сопряжена с гидролизом другой системы реагентов. Огрицательное изменение свободной энергии (ΔF_2) в ходе второй реакции будет достаточным для преодоления термодинамического барьера (ΔF_1) реакции конденсации ($|\Delta F_2| \geq |\Delta F_1|$).

Во всех реакциях, представленных на фиг. 42, включение в продукт мономерного звена происходит в результате отщепления молекулы воды. Полимеризация — особый случай реакции кон-

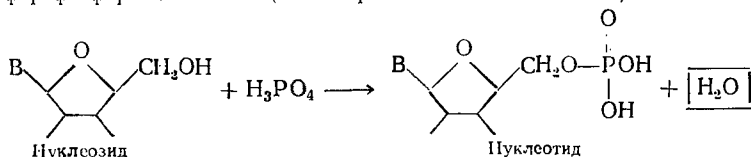
денсации, когда реагенты имеют две или более способных к взаимодействию функциональных групп. Например, аминокислоты имеют как аминогруппу, так и карбоксильную группу. Когда карбоксильная группа одной аминокислоты связывается с аминогруппой другой, образуется дипептид (фиг. 42). При взаимодействии карбоксильной группы второй аминокислоты (находящейся в составе дипептида) с аминогруппой третьей аминокислоты образуется трипептид, и т. д.

В этой главе мы обсудим различные подходы, разработанные с целью выяснения способов конденсации биомonomеров, имеющих отношение к химической эволюции. Мы рассмотрим широкий диапазон условий водного окружения — от полностью безводной среды до сильно разбавленных водных растворов. По мере воз-

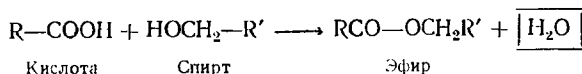
А. Пептид



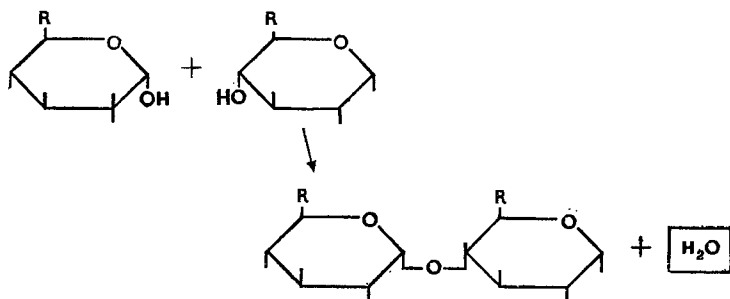
Б. Эфир фосфорной кислоты (В—гетероциклическое основание)



В. Эфир карбоновой кислоты

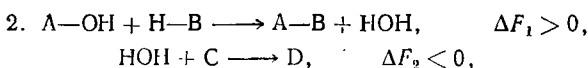
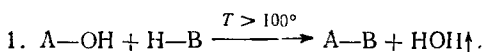


Г Гликозид:



Ф и г. 42. Примеры реакций конденсации (с отщеплением воды) биологически важных мономеров.

В формулах пентоз и гексоз гидроксильные (ОН) группы обозначаются черточками, отходящими от кольца. При использовании глицерина в случае В образуются липиды.



$$|\Delta F_2| \geq |\Delta F_1|, \text{ так что } \Delta F_1 + \Delta F_2 \leq 0.$$

Ф и г. 43. Возможные подходы к проведению реакций конденсации.

Если $\Delta F > 0$, то равновесие смещено в сторону обратной реакции, если же $\Delta F < 0$ — в сторону прямой реакции.

1 — реакцию проводят при повышенной температуре (предпочтительно в безводной среде), что приводит к удалению воды и средством испарения; 2 — реакция конденсации соединений А и В проводится одновременно с гидролизом соединения С. Термодинамический барьер при синтезе А—В преодолевается за счет выделения свободной энергии при образовании D.

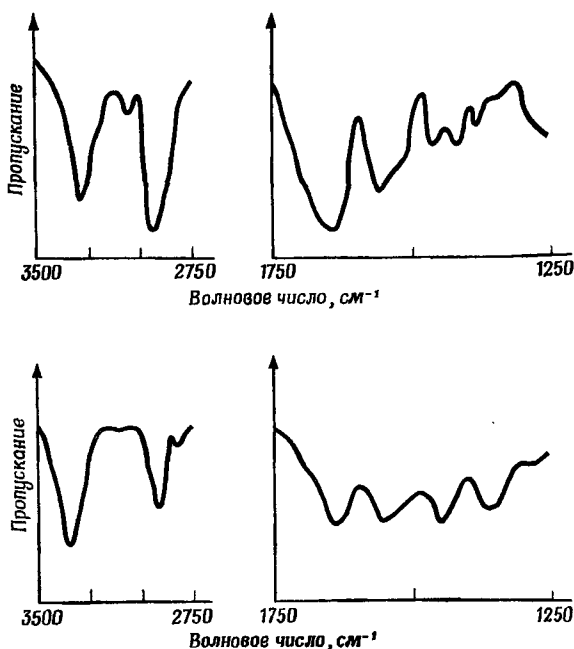
растания содержания воды возрастает потребность в богатых энергией реагентах, так как по закону действия масс равновесие тем меньше смещено в сторону реакции синтеза, чем выше содержание воды.

2. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ В БЕЗВОДНОЙ СРЕДЕ

Пироконденсация

Уже довольно давно известно, что пироконденсация безводного ортофосфата приводит к образованию пирофосфата [2]. Нагревание фосфата служит эффективным способом получения димера с ангидридной связью. Ранние попытки использовать пироконденсацию аминокислот для синтеза полимеров были, как правило, безуспешными из-за осмоления продукта. Однако оказалось, что если глицин растворить в глицерине и нагревать раствор ($170\text{—}180^\circ\text{C}$), то образуется дикетопиперазин (циклический димер глицина с ангидридной связью) и полиглицин (состоящий из четырех и более мономерных единиц глицина) [3].

В гл. IV мы указывали, что тепло вулканических эффузий могло служить эффективным источником свободной энергии для синтеза биологически важных соединений, в частности аминокислот. Нагревание служит также одним из возможных путей удаления воды (испарение), что небезынтересно с точки зрения вопроса о конденсации аминокислот. В твердом состоянии не происходит полимеризации аминокислот в линейные цепи. Однако было обнаружено, что такая реакция может протекать в присутствии безводной глутаминовой кислоты [4]. Эта реакция осуществляется либо при нагревании смеси глутаминовой кислоты и второй аминокислоты (при температуре $160\text{—}190^\circ\text{C}$) в течение 2 ч, либо путем первоначального расплавления глутаминовой кислоты в течение получаса при 180°C с последующим добавлением второй



Ф и г. 44. Инфракрасный спектр сополимера глутаминовой кислоты и глицина (вверху), образованного путем пироконденсации.

Для сравнения представлен также спектр полилейцина (внизу), полученного обычными методами, принятыми в органической химии. Различие в спектрах может быть обусловлено различным аминокислотным составом или присутствием необычных связей в полимере, полученном путем нагревания. Вопрос о необычных связях подробно обсуждается в тексте [4, 5].

аминокислоты в эквимольном соотношении. При помощи этого метода из различных аминокислот (перечислены ниже) было получено несколько сополимеров.

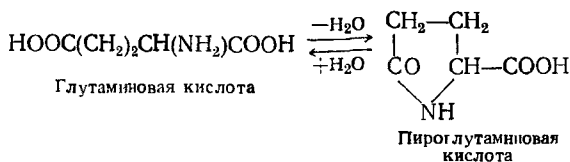
Некоторые сочетания аминокислот, дающие после пироконденсации положительную биуретовую реакцию¹⁾ [4]

1. Глутаминовая кислота + глицин
2. Глутаминовая кислота + глицилглицин
3. Глутаминовая кислота + аспарагиновая кислота
4. Глутаминовая кислота + аспарагин
5. Глицин + аспарагиновая кислота
6. Глутамин + аспарагиновая кислота
7. Глутамин + аспарагин

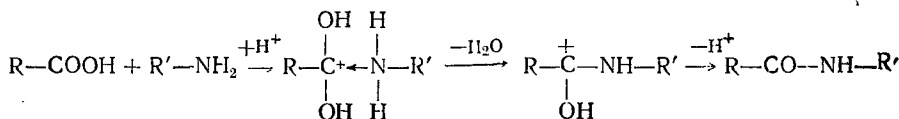
¹ Биуретовую реакцию дают полимеры аминокислот, содержащие линейный фрагмент не менее чем из трех остатков.

В инфракрасных спектрах продуктов обнаружены полосы, характерные для линейных полипептидов (фиг. 44) [4]. Было показано, что выходы продуктов сополимеризации возрастают с увеличением температуры реакции и времени нагревания. При этом возрастает также средний молекулярный вес продукта. Средний молекулярный вес диализованного продукта составлял 10 000—20 000. Эта приближенная оценка была произведена путем аминокислотного анализа динитрофенилпроизводного полимера.

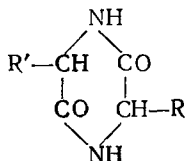
Как полагают, специфическая роль глутаминовой кислоты связана с тем, что эта аминокислота образует лактам — пироглутаминовую кислоту (2-пирролидон-5-карбоновую кислоту), которая плавится при 170 °C [4]. Расплавленный лактам может служить растворителем точно так же, как и глицерин в экспериментах, упоминавшихся ранее. Кроме того, заслуживает внимания тот факт, что пироглутаминовая кислота представляет собой ангидрид. Вполне вероятно, что вода, выделяющаяся при образовании пептидных связей, расходуется далее на гидролиз лактама. Эту реакцию можно изобразить следующим образом:



Возможно также, что пироглутаминовая кислота служит катализатором пептидного синтеза за счет своей кислотной группы [4]:



В этой реакции сополимеризации совершенно необходимо участие аминокислоты с кислотными свойствами [4]. Так, при сополимеризации фенилаланина и лейцина в числе продуктов реакции обнаруживаются только молекулы типа дикетопиперазина, имеющие следующую структурную формулу:



Образование такого рода циклических соединений означало, вероятно, эволюционную смерть, ибо к этим продуктам невозможно присоединение других остатков с образованием цепных полимеров, таких, как белки, состоящих из большого числа элементарных звеньев. Глутаминовой кислоте отводится значительная роль в химической эволюции, в частности в связи с тем, что она довольно часто встречается в современных белках [4]. Эта мысль будет обсуждаться далее более подробно.

Была проведена сополимеризация пяти различных аминокислот путем нагревания в безводной среде [6]. При этом вместо глутаминовой кислоты использовался глутамин; средний молекулярный вес продукта реакции составлял 4900. Оказалось, что нагревание аспарагиновой кислоты приводит к образованию полигидрата полиимида (фиг. 48), который был идентифицирован по инфракрасным спектрам. Эти спектры не были похожи на спектры дикетопиперазинов, образования которых следовало ожидать в описанной системе; тестом на соединения, содержащие две пептидные (амидные) связи (как в трипептиде) служит биуретовая реакция. Продукт пироконденсации аминокислот давал биуретовую реакцию: следовательно, речь может идти о полимере, содержащем по крайней мере некоторое количество линейных полиамидных (или полиимидных) фрагментов (дикетопиперазины дают отрицательную биуретовую реакцию). Полиимид превращали в полипептид нагреванием в мягких условиях в разбавленном водном растворе едкого натра. Аспарагиновая кислота может быть сополимеризована также с другими аминокислотами, так что она заменяет глутаминовую кислоту, использовавшуюся ранее [6].

Была детально изучена сополимеризация аспарагиновой кислоты с глутаминовой [7]. Выход педиализуемого продукта и его молекулярный вес возрастал при повышении температуры реакции. При использовании обеих дикарбоновых аминокислот выход полимера был выше, чем в случае полимеризации каждой из них в отдельности. Реакцию проводили обычно при 160—180 °C. При такой температуре образуется лактам, но, по-видимому, не происходит сколько-нибудь значительного разложения аминокислотных остатков.

Было показано, что в реакциях термической сополимеризации лизин может заменять аспарагиновую и глутаминовую кислоты [8]. По-видимому, это объясняется тем, что лизин также может образовывать жидкий лактам при температуре 150—170 °C. При 180—230 °C лизин образует гомополимеры. Эта основная аминокислота может образовывать сополимеры с глицином, аланином, глутаминовой кислотой и аспарагиновой кислотой. Инфракрасная спектрофотометрия свидетельствует об образовании разветвленных полимеров с некоторым количеством линейных фрагментов.

Были проведены эксперименты по термической сополимеризации смеси 18 природных аминокислот. Обычно готовили безводную смесь, содержащую 2 части аспарагиновой кислоты (по весу), 2 части глутаминовой кислоты и 1 часть 16 других аминокислот в эквимольных количествах [8, 9]. Смесь нагревали до 170 °С и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. В результате получался расплав из-за образования пироглутаминовой кислоты. Нагревание проводили в атмосфере азота. В ходе нагревания выделялся газ и окраска жидкости изменялась до янтарной. Стекловидный продукт давал гранулярный осадок при растирании с водой. Фильтрат после стояния в течение ночи промывали этанолом и диализовали против воды в течение 4 суток. После лиофилизации часть продукта гидролизовали 6 н. HCl. Аминокислотный состав указан в конце главы, в разделе, посвященном специальным проблемам. Для разделения продуктов гидролиза полимеров была использована хроматография на колонках. Относительное содержание серина и треонина было необычайно низким по сравнению с их начальными концентрациями. Наличие триптофана установлено посредством цветных реакций Гопкинса — Коула и Залковского. Эту аминокислоту обычно не удается определить, так как она разрушается при кислотном гидролизе продукта. В гидролизатах были найдены все исходные аминокислоты, т. е. все они включались в полимер в неизменном виде. Однако вопрос о природе связей между аминокислотами остался невыясненным (известно, что в биологических полимерах аминокислоты соединены α -связью).

Помимо того что дикарбоновые аминокислоты и диаминокислоты необходимы в качестве растворителя для реагентов, их избыток, по-видимому, каким-то образом (пока неясно каким) предохраняет остальные аминокислоты от разложения [9]. Этот эффект исчезает, если температура реакции превышает 210 °С. Проблема термической лабильности аминокислот будет обсуждаться в конце этой главы.

Полимеры, образованные в такой смеси 18 аминокислот, имеют весьма интересные свойства [9], сближающие их с природными белками. Эти свойства таковы:

- 1) питательная ценность для микроорганизмов (*Lactobacillus arabinosus*);
- 2) средний молекулярный вес в пределах от 3600 до 8600;
- 3) положительная биуретовая и ксантопротеиновая реакция и положительные цветные реакции Гопкинса — Коула и Залковского;
- 4) наличие карбонильных и амидных связей (идентифицированных по инфракрасным спектрам);
- 5) электрофоретическая подвижность, сходная с подвижностью белков;

6) способность перевариваться пепсином и химотрипсином и неспособность к автолизу (папаин и трипсин также эффективны);

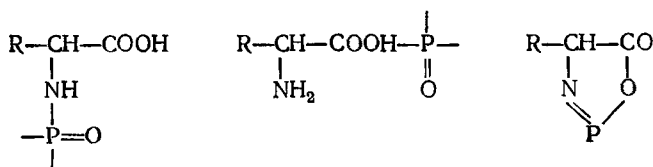
7) высаливание из раствора при добавлении фосфатного буфера (0,1 моль/л, pH 7,9), насыщенного сульфатом аммония или 3,5%-ным хлористым натрием;

8) содержание азота 13,2% (в белках оно составляет примерно 16%).

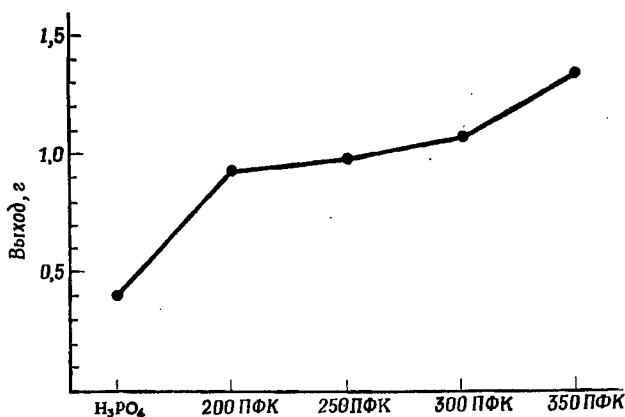
Из-за своих белковоподобных свойств описываемый продукт получил название *протеиноида*. Протеиноид не проявляет никаких антигенных свойств в опытах на морских свинках и кроликах, а также в опытах с использованием полосок миометрия, но это может быть связано с низким молекулярным весом и гетерогенностью продукта. Степень разветвленности полимера не исследовалась. Во многих случаях протеиноид гидролизуеться кислотой или щелочью не полностью. Крупные молекулы протеиноида не диффундируют через коллодиевые мембраны при диализе. Изоэлектрическая точка протеиноидов, полученных из смесей, содержащих избыток глутаминовой и аспарагиновой кислот, лежит в области 2,8, а изоэлектрическая точка лизиновых протеиноидов — в области 8,4.

Оказалось, что выход продукта можно повысить самыми разными способами. Прежде всего выход продукта сополимеризации между аспарагиновой кислотой и другими аминокислотами возрастает при добавлении фосфорной кислоты (H_3PO_4) [9, 10]. При этом небольшое количество фосфата ($\approx 0,4\%$) включается в продукт реакции. Так, если смесь аспарагиновой кислоты (0,01 моль) и глицина (0,01 моль) выдерживать при температуре $160^\circ C$, то выход недиализуемого продукта составляет 0,02 г, тогда как в присутствии фосфата (1 мл 85%-ной H_3PO_4) выход полимера составляет 0,12 г. Если та же реакция проводится при $180^\circ C$, то в присутствии фосфата выход составляет 0,44 г, а в его отсутствие — 0,25 г. В этой реакции фосфат может выступать в качестве растворителя или кислотного катализатора либо он может входить в состав промежуточных продуктов (фосфориламинопроизводных или смешанных ангидридов) (фиг. 45).

Повышение выхода наблюдалось также при добавлении в реакционную смесь АТФ или полифосфата [10, 11]. В присутствии поли-



Ф и г. 45. Предполагаемые промежуточные продукты пироконденсации аминокислот в присутствии фосфата [11].



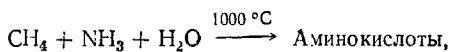
Ф и г. 46. Выход полиаспарагиновой кислоты в присутствии полифосфата, полученного при разных температурах.

Полимеризацию проводили путем нагревания 2,7 г аспарагиновой кислоты при 100 °C в течение 100 ч в присутствии смесей полифосфата (ПФК); каждая из смесей ПФК была получена путем нагревания 2 мл H_3PO_4 (85%) при температуре 200, 250 °C и т. д. [11].

фосфата значительный выход наблюдается даже в том случае, когда реакция проводится при температуре 70 °C (см. фиг. 46). При этом из-за низкой температуры термическое разложение аминокислот происходит, по-видимому, в самой небольшой степени. Такое действие фосфата на выход может быть каким-то образом связано с его биологическим значением; так, если вместо H_3PO_4 в систему вводить H_2SO_4 , то повышения выхода не наблюдается; серная кислота не имеет никакой очевидной биологической функции, хотя она была обнаружена в одном-единственном случае у оболочников [12]. Итак, использование полифосфата позволяет разрешить проблему высокой температуры.

Различные полифосфаты, использовавшиеся в этом эксперименте, получали путем нагревания фосфорной кислоты (85%-ной) до различных температур — 200, 250, 300 и 350 °C [11].

Была изучена сополимеризация аспарагиновой кислоты и глицина в присутствии полифосфорной кислоты. При этом использовали полифосфорную кислоту, синтезированную при 200 °C. Количество недифференцируемого (т. е. макромолекулярного) продукта определяли после нагревания в течение 100 ч. Полимеризация при 70 °C давала выход продукта 0,04 г, при 100 °C — 0,13 г и при 120 °C — 0,67 г. Важно отметить, что в этих опытах период нагревания был значительно больше (100 ч), чем в опытах, которые мы обсуждали ранее (от 2 до 6 ч). Средний молекулярный вес продукта колебался в пределах от 6000 до 15 000. Выход полипептида практически не менялся, если в качестве исходного реагента вместо

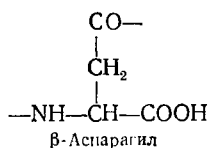
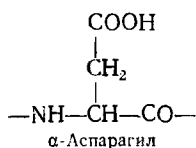


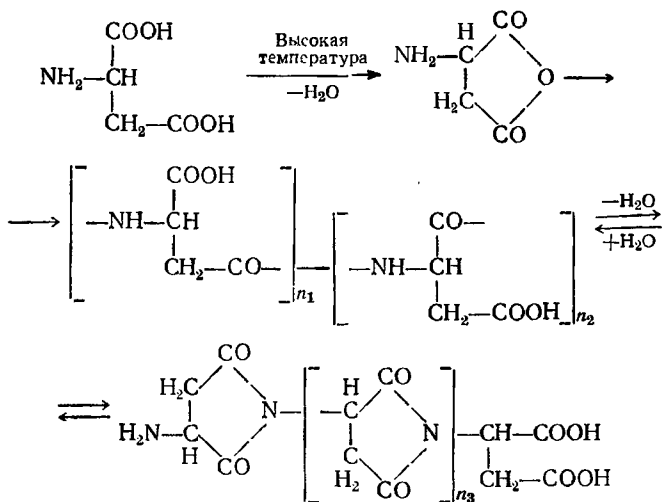
Ф и г. 47. Общая схема термической модели химической эволюции [11].

DL-аспарагиновой кислоты использовали L-аспарагиновую кислоту. Поскольку для синтеза самого полифосфата необходимо нагревание, эти эксперименты проводились при высоких температурах. Полифосфат мог выступать в этой реакции в качестве растворителя, кислотного катализатора или дегидратирующего агента.

Как уже указывалось выше, в термической модели химической эволюции предусматриваются события, которые могли происходить вблизи вулканов или в лавовых потоках. Стадия водного гидролиза, которая является необходимым этапом синтеза (речь об этом будет идти далее), могла протекать после выпадения дождей. Читатель помнит, что термический синтез аминокислот, о котором шла речь в предыдущей главе, проводится при температурах порядка 1000°C , тогда как термическая полимеризация происходит при значительно более умеренных температурах. Трудно представить себе столь резкие локальные колебания температурного режима (фиг. 47). Поэтому предполагается, что потоки дождя, кроме того, еще и удаляли продукты из областей с повышенной температурой.

На примере аспарагиновой кислоты более детально были исследованы механизм пироконденсации аминокислот и природа связей в образующемся продукте. Характер возникающих в этом синтезе связей был неясен. Это могли быть как α -, так и β -связи. Природные белки почти всегда представляют собой линейные полипептиды, в которых аминокислотные остатки связаны между собой α -связью. Эксперимент повторяли, либо нагревая безводную аспарагиновую кислоту в вакууме при 200°C в течение 120 ч, либо кипятя аминокислоты в тетралине (с обратным холодильником) в течение 100 ч [13]. После стояния в 0,1 н. NaOH в течение 1 ч при комнатной температуре продукт легко растворялся в воде (чистая α -полиаспарагиновая кислота, как известно, в воде нерастворима). Продукт давал положительную биурстовую реакцию, которую α , γ -полиглутаминовая кислота не дает. Эти результаты свидетельствуют о том, что продукт содержит как α -, так и β -связи:

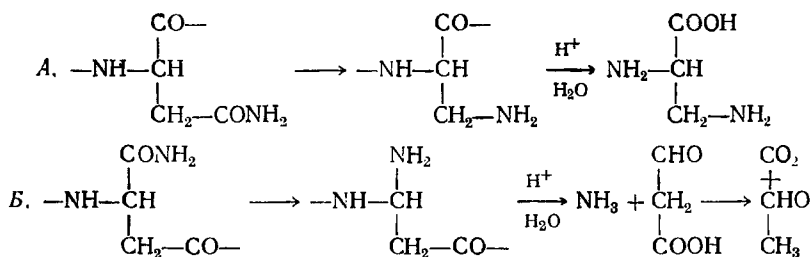




Ф и г. 48. Предполагаемый механизм синтеза полиаспарагиновой кислоты путем пироконденсации (подробности см. в тексте) [13].

Молекулярный вес продукта (исходя из содержания аминного азота, определенного по методу Ван-Слайка) составляет 6000—12 000.

Для этой реакции был предложен механизм, схематически представленный на фиг. 48. При высокой температуре полиаспарагиновая кислота нестабильна и превращается в полиангидроаспарагиновую кислоту (стадия 3). При мягком гидролизе последняя превращается в полиаспарагиновую кислоту (стадия 2). Существование стадии 1 предполагается на основании того факта, что нагревание N-ацетиласпарагиновой кислоты приводит к образованию полимера, а это исключает возможность существования дипептидных промежуточных продуктов. Синтез происходит, по-видимому, в результате межмолекулярной реакции трансацилирования. На стадии 2 из ангидрида аспарагиновой кислоты образуется полиаспарагиновая кислота. В результате этой реакции следует ожидать образования как α -, так и β -пептидных связей. Действительно, химическими методами было показано, что по крайней мере 33% всех связей представляют собой β -связи, отсутствующие в биологических полипептидах. Присутствие β -связей было показано путем приготовления производных продукта — анилидов и метиловых эфиров. Кроме того, аммонолиз продукта приводит к образованию как аспарагина, так и изоаспарагина. Эти выводы подтверждаются также при проведении реакции Гофмана. Если бы в полимере имелись только α -связи, то расщепление пошло бы по схеме А (фиг. 49). Было показано, однако,



Ф и г. 49. Продукты расщепления (по Гофману) полиаспарагиновой кислоты, полученной путем термической конденсации [13].

что расщепление продукта идет как по схеме А, так и по схеме Б. Полиаспарагиновую кислоту, полученную путем термической конденсации, восстанавливали LiAlH_4 и затем гидролизовали [14]. В гидролизате были обнаружены α -гомосерин, β -гомосерин и аспарагиновая кислота, что еще раз свидетельствует о сильной разветвленности полимера.

Присоединение фосфатного остатка к нуклеозиду также представляет собой реакцию конденсации с дегидратацией (фиг. 42). При нагревании фосфата с нуклеозидами в запаянных ампулах из стекла пирекс в течение 2 ч при 160°C в отсутствие воды образовывались нуклеотиды [15]. Для облегчения идентификации продуктов этого синтеза использовались меченные радиоактивными изотопами нуклеозиды. После нагревания смесь продуктов растворяли в воде и анализировали при помощи электрофореза, хроматографии на бумаге и ионообменной хроматографии. В числе продуктов были обнаружены циклический 2',3'-фосфат, 2'-монофосфат, 3'-монофосфат и 5'-монофосфат. Наилучшие результаты были получены при использовании $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — в этом случае выход уридинмонофосфата достигал 16%. Хорошими донорами фосфата оказались также $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Если нагревание было более длительным, то максимальных значений выход продукта достигал на четвертом часу реакции. Через 2 ч количество циклического фосфата превышало количество нециклических продуктов. Из всех нуклеозидов самый лучший результат был получен с уридином: после 4-часового нагревания выход нуклеотида составлял 20,6%. При использовании цитидина, гуанозина, тимидина и аденозина выход нуклеотидов составлял 13,7; 9,8; 6,3 и 3,1% соответственно. Лучшие результаты получали для пиримидинов по сравнению с пуринами. Тщательный анализ позволил выявить среди прочих продуктов реакции 2',5'- и 3',5'-динуклеозидфосфаты, которые обнаруживались даже тогда, когда синтез проводили при 65°C [16]. Как уже указывалось выше, при нагревании в течение 4 ч при 160°C уридинфосфат получали с выходом 20%. Выход про-

дукта при температуре 80 °С (нагревание в течение 12 суток) составлял 3%, так что для синтеза могут быть применены и более умеренные условия [15]. Возможные механизмы образования нуклеозидов в условиях первобытной Земли будут рассмотрены позже.

Далее изучали пироконденсацию нуклеозидфосфатов с образованием фосфодиэфиров [17]. Безводный 2'(3')-цитидинмонофосфат (ЦМФ) нагревали в присутствии полифосфата в течение 2 ч при 65 °С. Продукт нейтрализовали водным аммиаком, диализовали и фракционировали на колонках с дауэкс-1. Выход продукта составлял 1%. Из всех изученных нуклеотидов цитидинмонофосфат был единственным нуклеотидом, способным к самоконденсации в применявшихся условиях. После выдерживания продукта при 37 °С в течение 48 ч в щелочной среде наблюдался гиперхромный эффект, как и в случае поли-Ц. Продукт анализировали также ферментативным методом. Сначала его обрабатывали бактериальной щелочной фосфатазой и получали соединение А. Это соединение анализировали на концевые фосфатные группы. Затем проводили обработку панкреатической рибонуклеазой и фосфатазой и получали продукт В, который затем в свою очередь анализировали на фосфатные группы. Значения, полученные для соединения А, служат мерой числа всех концевых фосфатных групп в продукте, а значения, полученные для соединения В, отражают количество диэфирных фосфатных групп. В типичном случае значения для соединения А составляли от 36 до 40%, а для соединения В — от 26 до 29%, т. е. в продукте имеются как фосфодиэфирные, так и фосфодиэфирные связи. Следует отметить, что использованная в эксперименте рибонуклеаза разрушает только 3'-фосфатные связи и что в качестве исходного реагента для синтеза служил 2'(3')-ЦМФ. Поэтому можно считать, что приблизительно от 40 до 60% связей были фосфодиэфирного типа. Эти данные свидетельствуют о том, что главными продуктами оказались ди- и тринуклеотиды. Неясно, являлись ли эти продукты полностью разветвленными или содержали 2',5'- или 3',5'-связи; по всей вероятности, имело место и то и другое. Количество фосфата, определенное для компонента А, свидетельствует о существовании ветвления, поскольку значительное количество фосфата в продукте выявляется в виде концевых групп; возможно, впрочем, что этот фосфат входит в концевые полифосфатные группы.

Важно помнить о том, что все синтезы, обсуждавшиеся в этом разделе, проводились при полном отсутствии воды в начале реакции. Высокая температура способствовала высвобождению воды и образованию ангидридных связей (например, в амидах и фосфорных эфирах). Вода, вероятнее всего, мешала бы протеканию желаемой реакции или по крайней мере способствовала бы снижению выходов; кроме того, для удаления воды требовалось бы

значительно увеличить длительность нагревания. Поэтому успешность применявшихся методов синтеза объясняется тем, что реакция с самого начала проводится в безводной среде.

Полиметафосфат

Как говорилось ранее, реакцию конденсации (с высвобождением воды) между теми или иными соединениями можно ускорить, проводя одновременно с ней гидролиз других соединений. Одним из таких конденсирующих агентов служит этиловый эфир полиметафосфорной кислоты; он и был исследован в экспериментах по моделированию процессов, протекавших на первобытной Земле [18, 19]. Так как это соединение легко гидролизуется, большинство реакций конденсации необходимо проводить в органических (неводных) растворителях. Поскольку этот конденсирующий агент представляет собой макроэргическое соединение, его дополнительная функция состоит в активации функциональных групп реагентов, что способствует протеканию реакций конденсации.

Этиловый эфир полиметафосфорной кислоты (ПМФ) впервые был синтезирован в 1910 г. [20]. Пятиокись фосфора, один из реагентов, применяемых для синтеза этого эфира, представляет собой ангидрид, который часто используют как осушитель. В присутствии воды пятиокись фосфора гидролизуется до H_3PO_4 . Поскольку в этой реакции имеет место отрицательное изменение свободной энергии, эта реакция может сочетаться с реакцией конденсации, протекающей с отщеплением воды (фиг. 43). Использование ПМФ в опытах по моделированию первобытного биогенеза мотивировано той универсальной ролью, которую играют ангидриды фосфорной кислоты, например АТФ, в биологических системах, а также тем фактом, что в микроорганизмах присутствуют полифосфаты [18].

ПМФ, использовавшийся в обсуждаемых экспериментах, получали путем кипячения (с обратным холодильником) 150 г пятиокиси фосфора в смеси хлороформа (150 мл) и эфира (300 мл) в течение 12 ч [18]. После упаривания растворителя ПМФ получали в виде вязкой, бесцветной жидкости, которая и использовалась далее при проведении синтезов. (Как вы убедитесь позже, способ приготовления ПМФ очень важен для установления природы образующегося продукта.)

ПМФ использовался для синтеза пептидов. С его помощью из аргинина был синтезирован полиаргинин со средним молекулярным весом от 4000 до 5000 [19]. Подобным же образом были синтезированы полипептиды длиной до 24 элементарных звеньев с использованием аланилглицилглицина в качестве исходного реагента. Из смеси тирозина, аланина, глутаминовой кислоты и ПМФ был синтезирован полипептид со средним молекулярным ве-

сом 7300. Все эти синтезы проводились обычно в органических растворителях.

При помощи ПМФ были синтезированы также полинуклеотиды. В типичном случае 350 мг адениловой кислоты нагревали в течение 18 ч с 8 г ПМФ при 55 °С в отсутствие воды [18]. Затем реакционную смесь подвергали диализу в течение 4 суток. После лиофилизации получали белый порошок с 20%-ным выходом. Были синтезированы полимеры из дезоксирибонуклеозид-5'-фосфатов, 2'-, 3'- и 5'-рибонуклеозидфосфатов (например, из только что упомянутой адениловой кислоты), а также из 2',3'-циклических монофосфатов. При смешивании синтезированных поли-А и поли-У отмечалась комплементарность, обусловленная межцепочечным спариванием оснований (табл. 21). Синтез полинуклеотидов можно начинать также с нуклеозидов в качестве исходных реагентов, так как эфир полиметафосфорной кислоты помимо того, что он способствует протеканию реакции конденсации с отщеплением воды, может также служить фосфорилирующим агентом. В этом случае, однако, выходы оказались ниже, чем в реакциях, в которых использовались нуклеотиды.

Таблица 21

Некоторые характеристики полинуклеотидов, синтезированных с помощью этилового эфира полиметафосфорной кислоты [18]

Полимер ¹⁾	$S_{20}^{2)}$	$[\eta]_D^{2)}$	МВ	Гиперхромизм, % ²⁾
Поли-А	2,5	25	21 000	37
Поли-Ц	2,0	23	15 000	16
Поли-Г	2,9	28	28 000	28
Поли-У	4,0	35	50 000	20
Поли-Т	2,3	24	18 000	47

1) А—адениловая кислота, Ц—цитидиловая кислота, Г—гуаниловая кислота, У—уридиниловая кислота; Т—тимидиловая кислота.

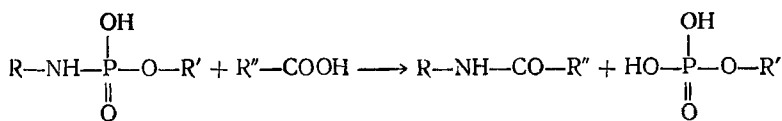
2) S_{20} —коэффициент седиментации, $[\eta]$ —характеристическая вязкость; для уяснения смысла этих параметров, а также понятия гиперхромизма и значения их при описании природы биополимеров мы отсылаем читателя к обзору [21].

Поли-У (полиуридиниловая кислота), полученная с использованием ПМФ, была исследована на предмет выяснения типов образующихся связей. Щелочной гидролиз и обработка рибонуклеазой не приводили к образованию тех продуктов, появления которых следовало ожидать в том случае, если бы образовывался линейный полимер с природными 3',5'-связями [22]. При полном гидролизе рибонуклеазой природных рибонуклеиновых кислот образуются мононуклеотиды. Однако в результате обработки

синтетического полимера этим ферментом выход мононуклеотидов был очень незначителен. Гидролизат представлял собой сложную смесь продуктов. Этот результат говорит о том, что в синтетическом продукте содержатся преимущественно неприродные связи и что здесь возможно разветвление, образование поперечных сшивок между цепями и замещение. Сходные результаты получены также для сополимеров адениловой, уридиловой и цитидиловой кислот.

Эти выводы подтверждаются и при изучении полимеров 5'-тимидиловой кислоты, полученных при участии ПМФ [23]. Структура образующегося продукта была весьма детально исследована. Как показал количественный анализ, число фосфатных групп в нем в 5—15 раз превосходит число мононуклеотидных звеньев. Для расщепления нуклеотидпирофосфатных связей недиализующийся (или медленно диализующийся) продукт обрабатывали уксусным ангидридом. При последующей обработке ферментом не удалось обнаружить наличия полинуклеотидных цепей, в которых имелись бы природные фосфодиэфирные связи. После расщепления пирофосфатных связей в растворе обнаруживались только небольшие молекулы. Эти результаты свидетельствуют о том, что в высокомолекулярном продукте, о котором говорилось в начале этого раздела, по-видимому, имелось большое число неприродных пирофосфатных и эфирных связей.

ПМФ проявляет особенно высокую реакционную способность в отношении соединений, содержащих NH_2 - и OH -группы. Например, в случае аминов механизм, как полагают, заключается в активации аминогруппы в результате образования фосфамида $[\text{R}-\text{NH}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{O}-\text{R}']$ — соединения, обладающего высокой реакционной способностью [18]. Посредством такого механизма может протекать синтез полипептидов в присутствии метафосфата. Схема реакции такова:



Был исследован также механизм, посредством которого ПМФ способствует протеканию некоторых других реакций (уже обсуждавшихся и тех, что перечислены в табл. 23). При помощи потенциометрического титрования было обнаружено, что в присутствии ПМФ 1 моль аденозина связывается с 2 моль фосфата [18]. Этот результат наводит на мысль о том, что образованию фосфодиэфирной связи способствует активация нуклеозида фосфатом. Наконец, фосфатные связи, обладающие высокой энергией (по-видимому, циклические фосфаты), разрываются с образованием димер-

ного продукта. Промежуточные продукты реакции не были изолированы и идентифицированы.

При полимеризации рибозы (табл. 23) начальное соотношение эфира и углевода составляло 3 : 1 [18]. Через 1 ч после начала реакции появлялся 1 моль первичного фосфорного эфира, а в конце реакции его количество составляло 2 моль. По-видимому, в этом случае происходит фосфорилирование рибозы по оксигруппам в положениях 1 и 5 с образованием промежуточного продукта реакции. При взаимодействии глюкозы с ПМФ образуется кислый продукт, который может быть адсорбирован ионообменником. Отсюда следует, что имеет место фосфорилирование глюкозы.

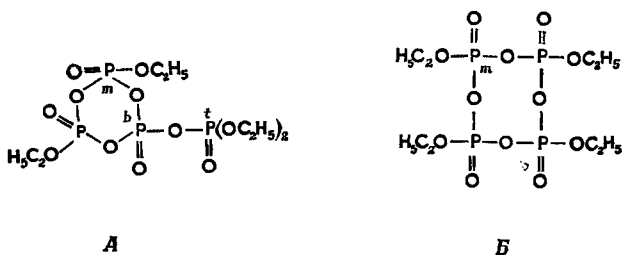
Таблица 22

Результаты исследования гидролиза этилового эфира полиметафосфорной кислоты при помощи инфракрасной спектроскопии¹⁾ [24]

Время, ч	Температура, °C	Число фосфатных групп в пересчете на I группу P_4O_{10}	
		число первичных групп	число вторичных групп
0	0	2,3	
1	20	2,7	0,2
1	100	3,6	2,4
3	100	3,8	3,0

1) Если эфир имеет структуру А (фиг. 50), то при полном гидролизе будут обнаружены 4 первичные и 3 вторичные фосфатные группы, если же он имеет структуру Б, то будут обнаружены 4 первичные и 4 вторичные фосфатные группы. Результаты, приведенные в таблице, говорят о том, что 85% ПМФ находится в форме А и 15% — в форме Б.

При помощи инфракрасной спектроскопии и потенциометрического титрования было исследовано строение самого ПМФ в надежде, что это поможет выяснить механизм, посредством которого ПМФ способствует протеканию реакций конденсации с дегидратацией [24]. В инфракрасном спектре ПМФ имеются полосы, характерные для циклических фосфатов. При добавлении воды эти полосы исчезают и появляются новые, характерные для полифосфорных эфиров с открытой цепью. Результаты этих исследований суммированы в табл. 22. Если проводить реакцию при 100 °C, то она, по-видимому, завершается через 3 ч. Эти результаты свидетельствуют в пользу сделанного ранее предположения, согласно которому ПМФ имеет циклическое строение. На фиг. 50 пред-



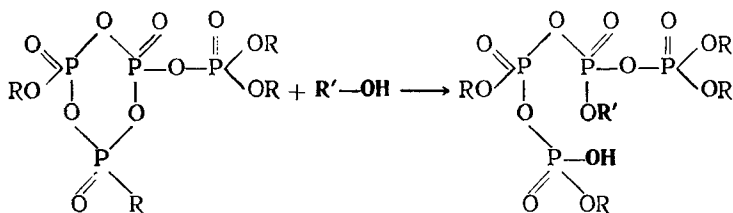
Ф и г. 50. Структуры, предложенные для этилового эфира полиметафосфорной кислоты (ПМФ).

Построены на основе данных об изменении относительной интенсивности соответствующих пиков в спектре ядерного магнитного резонанса в процессе гидролиза (ПМФ) [26]

ставлены предложенные для ПМФ структуры. Сопоставление результатов экспериментов с этими предполагаемыми структурами свидетельствует о том, что ПМФ находится преимущественно в форме А.

Дальнейшая информация о структуре ПМФ была получена методом ядерного магнитного резонанса [25, 26], с помощью которого исследовались химические сдвиги фосфатных групп P_t , P_m и P_b (фиг. 50). Полученные данные свидетельствуют о наличии обеих структур, представленных на фиг. 50. В отсутствие воды на форму А приходится 56%, а на форму Б — 44%; при добавлении небольшого количества воды исчезает поглощение P_b , а поглощение P_t возрастает, что свидетельствует о размыкании цикла. По мере того как поглощение P_t возрастает, поглощение P_m уменьшается. Через 5 ч поглощение P_t начинает превышать поглощение P_m , т. е. появляются небольшие количества ортофосфата. Поглощение P_m продолжает уменьшаться и далее по мере того, как в среде увеличивается количество ортофосфата. Таким образом, полиметафосфат нестабилен и подвергается гидролизу в воде. Сходные результаты были получены при замене воды этанолом. При использовании этанола в качестве растворителя на первой стадии реакции, вероятно, образовывалось соединение, представленное на фиг. 51. Было обнаружено также, что структура ПМФ в большой степени зависит от условий его синтеза (соотношение реагентов и способ нагревания). Этим, по-видимому, объясняются расхождения в результатах экспериментов, обсуждающихся в этом разделе.

На основе изложенных здесь экспериментов с полиметафосфатами мы можем сделать несколько важных выводов. Прежде всего эти соединения могут служить эффективными агентами, способствующими реакциям конденсации нуклеотидов и аминокислот, протекающим с отщеплением воды. Однако при образо-



Ф и г. 51. Предполагаемая первая стадия реакции взаимодействия этилового эфира полиметафосфорной кислоты с соединениями, содержащими OH-группу, — спиртами и сахарами [24].

Раскрытие кольца вполне согласуется с результатами, полученными при гидролизе и этанолизе (см. в тексте). На данной схеме символ R соответствует этильной группе на фиг. 50.

вании полинуклеотидов возникает, по-видимому, большое число неприродных связей (пирофосфатных и межцепочечных). При этом сам конденсирующий агент очень легко гидролизует, так что возникновение и существование его в условиях первобытной Земли весьма проблематичны.

При помощи ПМФ были синтезированы и другие биологически важные полимеры; синтезы эти проводились в условиях, сходных с теми, которые использовались для полимеризации нуклеотидов и аминокислот. Результаты этих экспериментов суммированы в табл. 23.

Итак, мы рассмотрели два метода проведения реакции конденсации с дегидратацией в безводной среде — в условиях, которые могли иметь место на первобытной Земле. Согласно первому методу, синтез проводится при повышенной температуре с сухими исходными реагентами; при этом происходит испарение воды, образующейся в результате реакции. Предполагается, что такие условия могли существовать вблизи вулканов [9]; ниже мы будем обсуждать вопрос о неустойчивости органических веществ в этих условиях. Второй метод заключается в использовании полиметафосфатов с высоким содержанием энергии для активации соединений, подлежащих конденсации. Основной недостаток последней модели заключается в том, что стабильность этого конденсирующего агента в среде с значительным содержанием воды весьма сомнительна. Между тем, как полагают, на первобытной Земле было много воды (см. гл. III). Именно в силу неустойчивости ПМФ реакции с его участием необходимо проводить в присутствии минимальных количеств воды, желательно вообще в безводной среде. В соответствии с этим положением оба описанных метода дают наилучшие результаты при полном отсутствии воды в исходной системе. В этих условиях, как мы видели, выходы оказываются весьма значительными. Поскольку для биогенеза были необходимы, вероятно, большие количества полимерных соединений,

Синтез гликозидов с помощью этилового эфира полиметафосфорной кислоты [18]

Связь	Реагенты	Продукты	Примечания
А. О-гликозидная	1. Глюкоза + метилглюкоза	Глюкозо-1-фосфат; целлюлозоподобный полимер	Растворитель — ДМФ; полагают, что промежуточным продуктом служит этиловый эфир глюкозо-1-фосфата или глюкозополифосфат, а не сам глюкозо-1-фосфат
	2. Глюкоза	Олигосахарид	Растворитель — формамид; выход 30—50%; средний $MV \approx 50\,000$; $[\eta] = 100$; $\alpha = +38$ (оптически активен); инфракрасные спектры свидетельствуют о наличии β -гликозидной связи; периодатным методом обнаруживаются 1,4-связи
	3. Фруктоза	»	Средний $MV \approx 40\,000$
	4. Рибоза	»	Средний $MV \approx 40\,000$; по-видимому, преобладают α -1,5-связи
В. N-гликозидная	1. Аденин + дезоксирибоза	Дезоксиаденозин	Продукт идентифицирован по ультрафиолетовому спектру и значению R_f ; выход 30%
	2. Аденин + рибоза	Адеинозин	Растворитель — ДМФ; выход 20—60%
	3. Апуриновая ¹⁾ ДНК + пуриновое основание	Нуклеиновая кислота	Пример: 40%-ное включение гуанина через 24 ч при 37 °С; пиримидины включаются медленнее, чем пурины; продукт разрушается при обработке диэстеразой змеиного яда, обладающей ДНК-азной и РНК-азной активностью; пурины вначале удаляют мягкой обработкой кислотой.

1) Апуриновая ДНК — нуклеиновая кислота, из которой удалены пурины при помощи мягкой обработки кислотой.

не исключено, что таким синтетическим процессам в свое время могла принадлежать весьма значительная роль.

В заключение мы можем отметить, что в этой главе представлены различные модели добиологических процессов полимеризации. Результаты экспериментов, основанных на самых различных подходах, свидетельствуют о том, что интересующие нас реакции могли протекать на первобытной Земле в разнообразных условиях с одним и тем же результатом — синтезом биологически важных продуктов. Этот же вывод был одним из основных, сделанных на материале, изложенном в гл. IV. Здесь перед нами также не стоит необходимость выяснять, какой из подходов к рассматриваемой проблеме разрешает ее наилучшим образом. Важнее для нас — осознать тот факт, что полимеры, необходимые для продолжения эволюции, вероятнее всего, обязательно появляются в любом случае, так же как и биомономеры (гл. IV). Мы располагаем теперь достаточно вескими свидетельствами в пользу того, что в самых разных условиях могут возникать одни и те же продукты. Тем самым снова подтверждается концепция, согласно которой химическая эволюция представляет собой серию вероятных событий. Вклад же каждого из синтетических механизмов в химическую эволюцию мы, вероятно, никогда не сможем оценить с полной достоверностью.

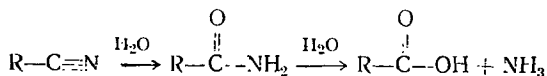
3. КОНДЕНСАЦИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

При проведении реакций конденсации с отщеплением воды в водных растворах главную трудность составляет проблема удаления воды в условиях высокой концентрации ее в окружающей среде. Термодинамически такой процесс является маловероятным (фиг. 43), если только реакция не проводится в присутствии богатых энергией реагентов или сореагентов, способных поглощать или химически связывать образующиеся молекулы воды. В отличие от полиметафосфата такие реагенты должны быть устойчивы в воде и в то же время должны отличаться избирательностью в присутствии в среде соединений, способных к конденсации. (Согласно большинству моделей, рассмотренных в гл. IV, биомономеры образуются в водной среде.) Кроме того, такие конденсирующие агенты могли синтезироваться в условиях первобытной Земли. Из всех моделей, обсуждавшихся до сих пор, конденсация в водном растворе наилучшим образом отражает условия, существующие в современных живых клетках.

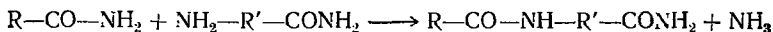
Богатые энергией реагенты

Ранее уже говорилось о том, что присутствие богатых энергией реагентов может способствовать протеканию реакций конденсации с дегидратацией в водных растворах. Примером такого

активного реагента служит соединение, которое само содержит тот тип ангидридной связи, который должен иметь конечный продукт. Пептидная связь — это фактически амидная связь. Таким образом, превращение амида ($R-CO-NH_2$) в пептид ($R-CO-NH-R'$) происходит или с небольшим изменением энергии, или без каких-бы то ни было изменений энергии вообще. Амидная связь, подобно пептидной, является ангидридной связью. В экспериментах, моделирующих условия первобытной атмосферы Земли, происходит образование амидов аминокислот (об этом говорилось в гл. IV), вероятно, в результате частичного гидролиза нитрилов в водной фазе:



Примером использования амидов аминокислот является реакция, в которой 5—10%-ные водные растворы β -амида L-аспарагиновой кислоты (аспарагина) кипятили (с обратным холодильником) в течение нескольких дней [27]. При этом выход пептида составлял около 60%. Если эту реакцию проводили при 70—75 °C, то выход составлял 18%. Путем анализа аминного азота по методу Ван-Слайка и анализа концевых аминогрупп динитрофенольным методом был определен средний молекулярный вес продукта; он составлял 380—530, что эквивалентно 3,3—4,4 аминокислотной единицы на молекулу. Среди продуктов реакции при помощи хроматографии на бумаге была идентифицирована, в частности, β -аспарагиласпарагиновая кислота; можно, видимо, полагать, что связывание мономерных единиц происходит беспорядочно. Путем диализа смеси продуктов удалось выделить полимерную фракцию со средним молекулярным весом от 1700 до 3000 (15—26 аминокислотных единиц). Этот полимер давал биуретовую реакцию и легко растворялся в воде, как того и следовало ожидать для α, β -полиаспарагиновой кислоты. В инфракрасных спектрах продукта имелись полосы, характерные для пептидных связей: при 3 мкм — полоса, характерная для NH-группы, при 5,85 мкм — для карбоксильной CO-группы, при 6,06 мкм — полоса амид-I, при 6,55 мкм — полоса амид-II. Механизм реакции, несомненно, состоит в персамидировании, которое протекает согласно следующей схеме:



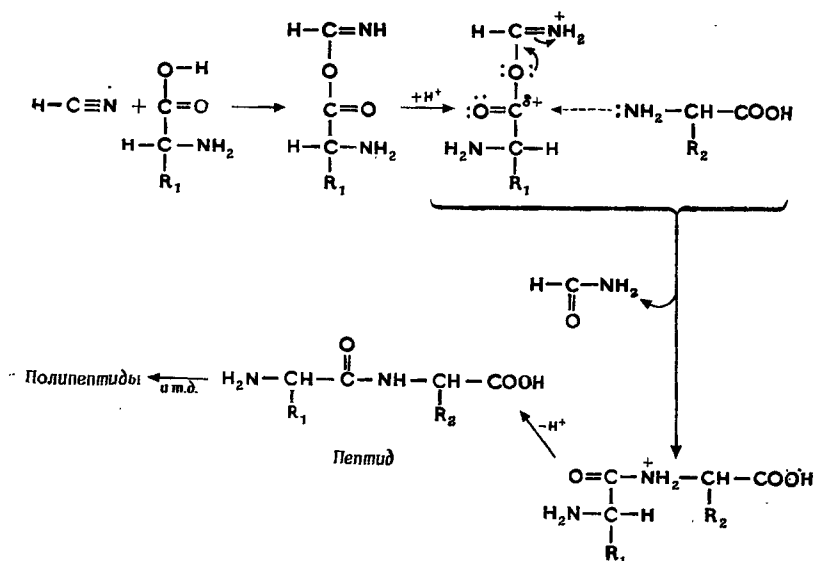
Эта реакция очень напоминает классическую реакцию перэтерификации, которая используется в препаративной органической химии для синтеза пептидных связей [28]. В последнем случае в реакцию вступают эфиры пептидов (которые также являются ангидридами) и образуются полипептиды.

Маловероятно, чтобы на первобытной Земле (гл. III) могли иметь большое значение условия, в которых проводился данный эксперимент по синтезу полиаспарагиновой кислоты. Однако результаты этого эксперимента убеждают нас в том, что амидная (ангидридная) связь могла участвовать в образовании пептидов в добиологический период эволюции (другие примеры перечислены в табл. 25). Проблема нерегулярного связывания трифункциональных аминокислот будет рассмотрена более детально в конце этой главы.

Дегидратирующие сорреагенты

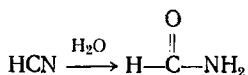
В реакциях конденсации с дегидратацией можно использовать не только богатые энергией реагенты, но также сорреагенты, способные химически реагировать с образующейся молекулой воды или связывать ее (фиг. 43). Мы уже говорили о существенной роли цианида в химической эволюции. Нитрилы, например, служат ключевыми промежуточными продуктами при синтезе аминокислот в экспериментах с пропусканием искровых разрядов через газовые смеси, имитирующие примитивную атмосферу [29]. Позднее в этой главе мы будем говорить о том, что пептиды также присутствуют в числе продуктов этой реакции. Мы отмечали, что при нагревании цианида аммония образуются полимеры аминокислот [30]. В типичном случае водный раствор, содержащий HCN (1,5 моль/л) и аммиак (1,5 моль/л), нагревали до 90 °C. После экстракции реакционной смеси теплой водой получали черный аморфный (полимероподобный) продукт. Гидролиз полимера приводит к появлению большого числа различных аминокислот; эти аминокислоты оптически неактивны (рацематы). Если к исходным реагентам добавляли меченный радиоактивными изотопами глицин, метионин или аланин, то в полимерном продукте обнаруживалась радиоактивность. Это свидетельствует о том, что полимер, по крайней мере частично, образуется после синтеза аминокислот и, следовательно, должен идти процесс дегидратации. С помощью инфракрасной спектроскопии продукта были обнаружены пептидные связи. В ходе этой реакции образуется также большое количество мочевины¹. Был сделан вывод, что цианид может выступать не только как промежуточный продукт в синтезе аминокислот, но может также служить сорреагентом в реакции конденсации с отщеплением воды, т. е. при синтезе пептидной связи [31, 32] (фиг. 52). Преимущество этого метода (в смысле моделирования химической эволюции) заключается в

¹ Мочевина является продуктом гидролиза цианамидов. Интересно отметить, что мочевина образуется также в экспериментах с пропусканием искровых разрядов (гл. IV).



Ф и г. 52. Предполагаемый механизм действия цианида в реакции конденсации с отщеплением воды [32].

том, что реакция происходит в присутствии избытка воды, как это характерно для современных метаболических процессов. Если конденсирующим агентом служит HCN, то продуктом должен оказаться формамид:



Эксперимент, подобный вышеописанному, был проведен с водным раствором тиоцианата аммония и формальдегида; при стоянии в течение нескольких часов при комнатной температуре в этом растворе появлялись аминокислоты и пептиды [33]. Как отмечалось в предыдущей главе, оба эти соединения вполне могли образовываться в условиях первобытной Земли.

Схема реакций, представленная на фиг. 52, очень напоминает механизм реакций конденсации с отщеплением воды [34] при участии диалкилкарбодиимидов ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}'$). Диалкилкарбодиимиды издавна широко используются в препаративной органической химии для синтеза фосфорных эфиров нуклеозидов, полинуклеотидов (фосфодиэфиров), полипептидов, фосфамидов, лактонов, эфиров карбоновых кислот, циклических фосфатов, пиродифосфатов и смешанных ангидридов кислот [34]. Хотя эти синтезы проводятся обычно в неводных растворителях, было по-

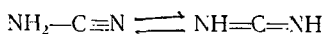
казано, что синтез пептидов с использованием замещенных карбодиимидов можно осуществить и в присутствии воды [35]. В присутствии диалкилкарбодиимидов полиглицин образуется с наилучшим выходом при низких значениях рН [35]. Подобным же образом в присутствии воды с помощью дизамещенных карбодиимидов были синтезированы фосфорные эфиры [34]. В некоторых из этих реакций фосфорилирования водное окружение было отчасти даже благоприятно, поскольку повышалась растворимость реагентов.

Однако маловероятно, чтобы в условиях первобытной Земли сложные алкилкарбодиимиды могли присутствовать в сколь угодно значительных количествах. В то же время вполне возможно, что в реакциях конденсации в качестве агента, способствующего отщеплению воды, мог участвовать цианистый водород. Из схемы, представленной на фиг. 52, следует, что предполагаемая способность цианида участвовать в формировании пептидной связи с образованием формамида ($\text{HCO}-\text{NH}_2$) в качестве побочного продукта реакции в основе своей подобна тем свойствам замещенных карбодиимидов, которые позволяют использовать их в качестве конденсирующих агентов в органической химии. При этом происходит химическое удаление молекул воды из соответствующих центров реагирующих молекул. Такое взаимодействие может происходить при образовании пептидов в растворах цианида аммония при нагревании, а также при облучении электронами смесей газов в экспериментах, моделирующих первобытную атмосферу, о чем уже говорилось ранее.

Другой возможный кандидат на роль конденсирующего агента в добиологические времена, действующего по механизму, сходному с механизмом, представленным на фиг. 52, — цианамид; это соединение относительно медленно гидролизуеться в воде и представляет собой таутомер карбодиимида (фиг. 53).

Цианамид в слабокислом растворе не разлагается в течение нескольких месяцев [36]. При гидролизе цианамида образуется мочеви́на (фиг. 54). В щелочной среде цианамид димеризуется с образованием дициандиамида (ДЦДА). Водные растворы ДЦДА нейтральны; ДЦДА в водных растворах разлагается очень медленно [37]. Гидролиз ДЦДА приводит к образованию гуанилмочевины, которая представляет собой сильное основание.

Другое важное соединение, родственное цианамиду, — дицианамид (ДЦА), который представляет собой динитрил иминодикарбоновой кислоты [38]. ДЦА трудно выделить в свободном виде из-за его сильно выраженной тенденции к полимеризации. Однако его натриевая соль умеренно стабильна в растворе, как показано измерениями электропроводности, а также путем спектрофотометрического титрования [38]. Дицианамид имеет свойства сильной кислоты, его $pK = -0,8$ [39].

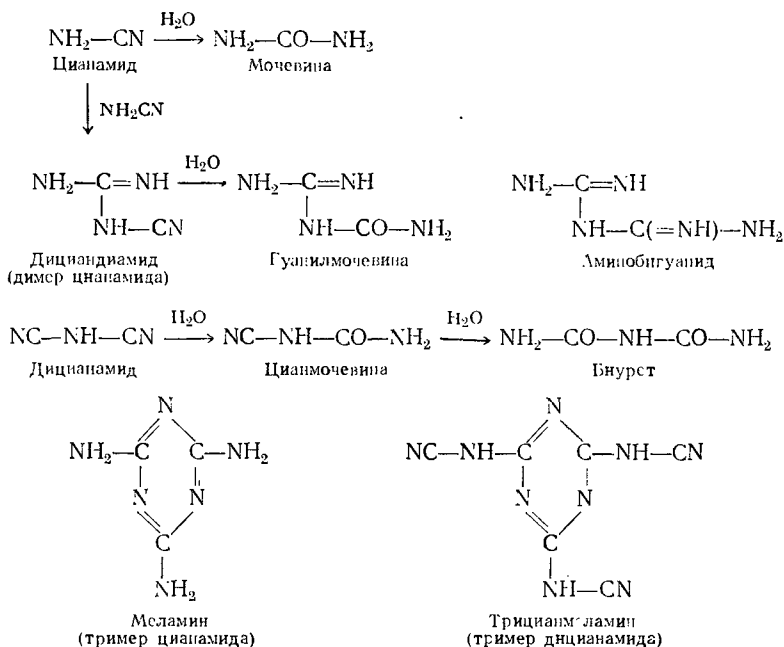


Ф и г. 53. Таутомерное превращение цианамид в карбодинмид.

Имеются данные, свидетельствующие о том, что в водном растворе это соединение существует в обеих формах [44], однако положение равновесия зависит, по-видимому, от условий среды [45].

Соединения, содержащие активный водород, могут участвовать в реакциях присоединения по нитрильной группе этих соединений. Аммиак, например, взаимодействует с дициандиамидом с образованием аминобигуанида (фиг. 54) [40]. При взаимодействии с водой дицианамид имеет преимущество по сравнению с дициандиамидом в том смысле, что присоединяет 2 моля воды, а не 1 моль, как дициандиамид (при этом образуется соответственно $\text{NH}_2\text{—CO—NH—CO—NH}_2$, а не $\text{NH}_2\text{—C(=NH)—CO—NH}_2$ [39].

Некоторые данные свидетельствуют о том, что цианамид и родственные ему соединения вполне могли возникать в условиях первобытной Земли. Образование таких соединений наблюдалось при облучении электронами смесей метана, аммиака и воды, а также при облучении ультрафиолетом водного раствора NH_4CN



Ф и г. 54. Структура и свойства некоторых производных цианамиды.

Цианамид, дицианамид, дициандиамид и трициангеламин способны таутомеризоваться в карбодинимидные формы, но в пептидном синтезе, насколько известно, участвуют только первые три соединения [49].

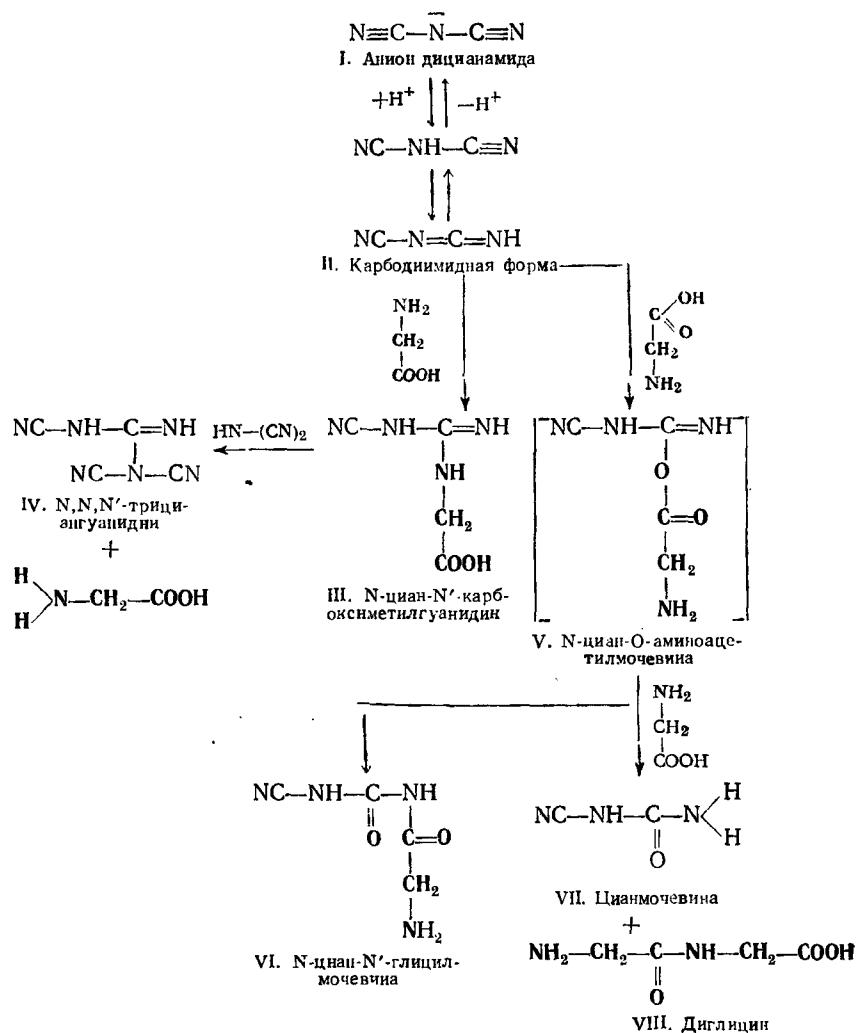
[41]. Тример цианамид, меламина, был обнаружен в метеорите Оргей [42] (известно, что цианамид и дициандиамид при высоких температурах превращаются в меламина [37, 43]). Мы уже многократно подчеркивали тот факт, что во многих экспериментах с модельными газовыми смесями легко образуются нитрилы.

Были проведены модельные эксперименты с цианамидами со специальной целью более жестко соблюсти условия, в которых могла протекать химическая эволюция [46]. В этих экспериментах использовались простые и относительно стабильные реагенты в невысоких концентрациях; процесс проводили в водной среде при умеренных температурах. Простота этих реагентов делает их выбор более реалистичным, чем выбор гораздо более сложных диалкилкарбодиимидов. Цианамиды более стабильны в водных растворах по сравнению с полиметафосфатами. Следует ожидать, что в описанных условиях органические соединения, вступающие в реакцию, сохраняются значительно дольше, чем при высоких температурах, которые имеют место в непосредственной близости от вулканов. Предположение, согласно которому химическая эволюция могла происходить в неводных, органических растворителях, кажется в высшей степени маловероятным. Эксперименты с цианамидами, о которых идет речь, планировались исходя из представления, что на протяжении значительной своей части добиологическая химическая эволюция протекала в первобытных океанах (гл. III); не следует также забывать, что современный метаболизм осуществляется в водной среде.

Оказалось, что цианамиды действительно способствуют образованию пептидных связей. Прежде всего было обнаружено, что дициандиамид (ДЦДА) может участвовать в конденсации аланина до аланилаланина [47]. В водном растворе дициандиамид (0,01 моль/л), аланина (0,01 моль/л) и HCl (0,01 н.) аланилаланин образовывался с выходом около 1% (в пересчете на исходное количество аланина). ДЦДА был использован потому, что по своему строению он напоминает цианамид и, так же, как и последний, способен, по-видимому, к таутомерному превращению в карбодиимид (фиг. 53 и 54).

Если вместо ДЦДА в качестве конденсирующего агента использовали дицианамид (ДЦА), то выход продукта был значительно выше [48]. В сходных условиях выход дипептида при использовании ДЦА был в 3 раза выше, чем при использовании ДЦДА. Продукты, меченные ^{14}C , идентифицировали при помощи хроматографии и электрофореза на бумаге, а их количество оценивали методом сцинтилляционной спектроскопии.

Был весьма детально изучен механизм, посредством которого дицианамид участвует в синтезе дипептидов [39]. Предполагаемая схема синтеза диглицина представлена на фиг. 55. Эта схема выведена на основании следующих фактов:



аминокислоты. При значениях pH , лежащих значительно ниже pK карбоксильной группы глицина, выход дипептида продолжает возрастать, что свидетельствует о том, что дицианамид (I) должен быть протонирован.

2. Предполагают, что реакционноспособной формой ДЦА является карбодиимидная форма (II), которая образуется при тауомеризации ДЦА.

3. Исследовалось накопление диглицина во времени после добавления конденсирующего агента. Реакция останавливалась через несколько минут, задолго до того, как весь глицин оказывался исчерпанным. Осмометрическое определение давления паров показало, что уменьшение скорости образования глицилглицина сопровождается большим перепадом моляльности (значительно превышающим все, чего можно было бы ожидать для образования дипептидов). Такой же эффект наблюдался в том случае, когда аминокислоту замняли метиламином. С помощью ДЦА, меченного радиоактивным изотопом, было показано, что этот феномен объясняется катализируемой амином димеризацией конденсирующего агента с образованием соединения (IV), неактивного в синтезе дипептида в условиях эксперимента. Было показано, что в качестве промежуточного продукта в этой реакции образуется аддукт глицина с дицианамидом (III). Соединения (III) и (IV) были идентифицированы при помощи инфракрасной спектрофотометрии, а также путем частичного гидролиза и сравнения со стандартными веществами.

4. Одним из побочных продуктов реакции оказалась перегруппированная ацилмочевина (VI). Присутствие этого соединения служит подтверждением предполагаемого образования ацилизомочевины (V) в качестве промежуточного продукта при синтезе дипептида; ацилизомочевина, по-видимому, образуется в результате присоединения карбоксильной группы аминокислоты к диимидной системе дицианамида.

5. Еще один идентифицированный побочный продукт реакции — цианмочевина (VII); для идентификации использовали сравнение со стандартным образцом. По-видимому, этот продукт гидролиза дицианамида включает в себя воду, отщепляющуюся при образовании пептидной связи диглицина (VIII).

Поэтому если глицин реагирует с ДЦА своей аминогруппой, то происходит катализируемая этой аминокислотой димеризация конденсирующего агента. С другой стороны, если происходит присоединение карбоксильной группы глицина к карбодиимидной форме дицианамида, то образуется нестабильный промежуточный продукт, который может либо перегруппировываться с образованием замещенной мочевины в качестве побочного продукта, либо присоединять еще одну молекулу глицина с образованием дипептида.

Очевидно, димеризация дицианамидов представляет собой реакцию второго порядка по отношению к конденсирующему агенту, тогда как образование дипептида — реакция второго порядка по отношению к аминокислоте. Таким образом, можно ожидать, что, поддерживая низкую концентрацию дицианамидов, удастся свести к минимуму нежелательную димеризацию конденсирующего агента и добиться максимального выхода дипептида. Этого удастся достигнуть, *медленно* добавляя ДЦА к растворам аминокислот. При этом воспроизводятся гипотетические процессы, в которых дицианамид, вероятно постоянно образовывавшийся в верхних слоях примитивной атмосферы, постепенно вымывался в водную фазу дождем или переносился в нее за счет простой диффузии; дицианамид участвовал в связывании аминокислот в пептиды уже в водной фазе. Результаты эксперимента представлены на фиг. 56 [39] (см. также фиг. 41).

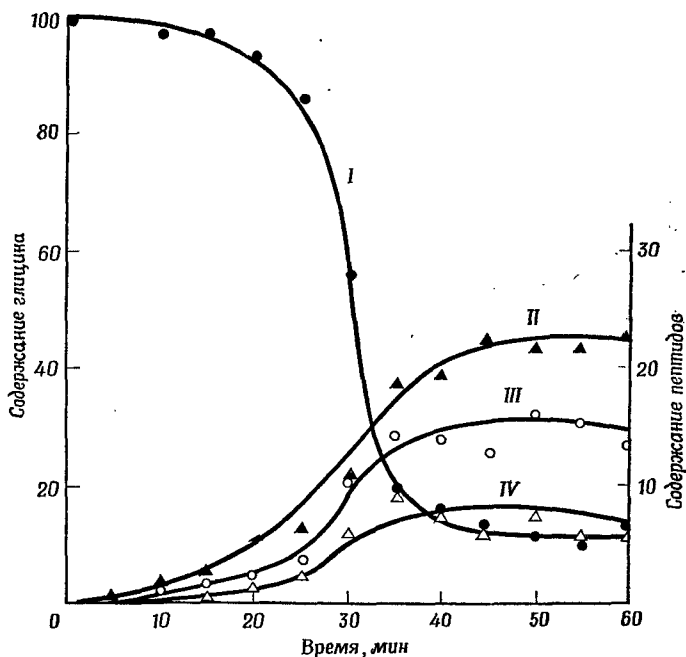
Таблица 24

Реакции конденсации с дегидратацией, протекающие с участием простых производных цианамидов в водных растворах¹⁾ [46, 49]

Класс соединений	Исходные реагенты	Конденсирующие реагенты	Продукт конденсации
Фосфорные эфиры	Аденозин, H_3PO_4	ДЦДА	Аденозин-5'-фосфат
	Рибоза, H_3PO_4	ДЦДА	Рибозо-5-фосфат
	Глюкоза, H_3PO_4	ДЦДА, ДЦА	Глюкозо-6-фосфат
	Серин, H_3PO_4	ДЦДА	О-фосфосерин
	Глицерин, H_3PO_4	ДЦДА	Глицеро-1-фосфат
Ангидриды кислот	H_3PO_4	ДЦДА	Пирофосфат
	Аденозиндифосфат, H_3PO_4	ДЦДА	Аденозинтрифосфат
Эфиры карбоновых кислот	Глицерин, CH_3COOH	ДЦДА, ДЦА	Глицеро-1-ацетат

¹⁾ ДЦА—дицианамид натрия, ДЦДА—дициандинамид. Хотя большинство приведенных здесь синтезов проводилось с участием ДЦДА в качестве конденсирующего агента, это не означает, что ДЦА неэффективен, просто параллельный эксперимент не проводился.

Очевидно, что благодаря участию цианамидов решается термодинамическая проблема, с которой мы столкнулись при рассмотрении реакций конденсации с отщеплением воды в водном растворе. Цианамиды *предпочтительно* реагируют с органическими молекулами, вступающими в реакцию конденсации, а не прямо с молекулами воды, присутствующими в большом избытке. Случаи использования цианамидов в других реакциях конденсации с отщеплением воды, представляющих биологический интерес, например в синтезе липидов, приведены в табл. 24.



Ф и г. 56. Скорость исчезновения глицина и накопления полипептида в растворе HCl (0,1 моль/л), содержащем 2- ^{14} C-глицин (исходная концентрация 0,005 моль/л).

К реакционной смеси по каплям добавляли дицианамид натрия (в виде 0,1 М водного раствора) со скоростью 0,68 мг/мин в течение 1 ч. Периодически производился отбор образцов, которые анализировали методом электрофореза на бумаге [39].

I — глицин; II — триглицин; III — триглицин; IV — тетраглицин. Содержание глицина и пептидов выражено как % исходной активности ^{14} C-глицина.

Излучение

Некоторые аминокислоты имеют боковые группы, обуславливающие поглощение в области от 2400 до 2800 Å. Было обнаружено, что при воздействии на реакционную среду ультрафиолетовыми лучами с длиной волны 2537 Å (от бактерицидных ультрафиолетовых ламп) во время добавления конденсирующего агента дипептиды из таких аминокислот образуются со значительно большим выходом, чем в отсутствие излучения [50]. Например, выход дитриптофана при облучении увеличивается почти вдвое по сравнению с выходом в отсутствие облучения. Этот эффект, по-видимому, нельзя объяснить воздействием на дицианамид, так как выход глицилглицина снижается на 10%, когда процесс синтеза сопровождается облучением (сам глицин по существу прозрачен в этой области длин волн). Такое уменьшение выхода объясняется дезаминированием аминокислоты (которое, как известно,

может происходить в этих условиях [51]) или незначительным разложением ДЦА (который слабо поглощает в этой области). В любом случае ультрафиолетовое излучение стимулирует пептидный синтез, происходящий в присутствии ДЦА с участием тех аминокислот, которые способны поглощать энергию этого излучения. Ультрафиолетовое облучение применяли также совместно с ДЦА при конденсации аминокислот, не поглощающих в ультрафиолете [52], но это, насколько можно судить, приводило к снижению выхода дипептида.

Другая реакция конденсации с дегидратацией, также стимулируемая (в еще большей степени) ультрафиолетовыми лучами, — это синтез нуклеозидов [46, 53]. Когда водный раствор гетероциклического основания (например, аденина), рибозы (или дезоксирибозы) и источника фосфата (полиметафосфата или $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) облучали ультрафиолетом, наблюдалось образование нуклеозидов.

Аденин был выбран для детального изучения по следующим причинам:

1. В предшествующих модельных экспериментах выход аденина превышал выход любого другого основания.

2. В области от 2400 до 2900 Å аденин имеет наибольшее сечение поглощения по сравнению с любым другим основанием, представляющим биологический интерес.

3. Из всех входящих в состав нуклеиновых кислот оснований аденин наименее чувствителен к облучению ультрафиолетом.

4. Время жизни возбужденного состояния аденина относительно велико.

5. Из всех природных оснований аденин имеет наибольшую энергию резонанса.

6. Перенос энергии возбуждения аденина осуществляется легко [53].

Таким методом были синтезированы соединения, сходные по своим свойствам с аденозином и дезоксиаденозином. Источником ультрафиолетового излучения служила бактерицидная ртутная лампа низкого давления (максимум интенсивности излучения при 2537 Å). Для облегчения идентификации продукта в опытах использовали аденин, меченный ^{14}C . Реакцию проводили в сосудах из увиолевого стекла или из плавленого кварца, хорошо пропускающих излучение с длиной волны 2537 Å. Поскольку аденин имеет максимум поглощения при 2590 Å, излучение от ртутной лампы переводит его электроны в возбужденное состояние. Реакционную смесь, содержащую аденин ($4,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л), рибозу ($8,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и H_3PO_4 ($2,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л), облучали в течение 1 ч (плотность энергии 10^8 эрг/см²) [53]. При этом как в присутствии, так и в отсутствие кислорода синтезировался аденозин. Он был идентифицирован при помощи хроматографии на бумаге, выход обычно составлял 0,01% в пересчете на исходное ко-

личество аденина (определение при помощи сцинтилляционной спектроскопии). Было отмечено, что в отсутствие ортофосфата аденозин не образовывался, хотя сам он и не содержит фосфатной группы. В синтезе соединения, напоминающего по своим свойствам дезоксиаденозин, фосфат может быть заменен цианид-ионом, цианамидом или магнием [53]. Причина этого неясна до сих пор, причем возникает также вопрос о природе продукта. Цианид в этой реакции может функционировать как конденсирующий агент, гидролизуясь до формамида, который в свою очередь гидролизуется до формиата аммония, о чем уже говорилось ранее. Функция фосфата и магния не известна. При синтезе дезоксиаденозина выход продукта после облучения в течение 2 ч достигал 5%; в присутствии цианида выход продукта мог достигать 1% даже без облучения ультрафиолетом — просто при стоянии раствора при комнатной температуре в течение 3 суток [53]. Это наблюдение говорит в пользу высказанного ранее предположения, согласно которому цианид был действенным реагентом в простых реакциях конденсации с дегидратацией, протекавших на древней Земле.

При использовании в этих экспериментах полиметафосфата вместо ортофосфата также образовывались продукты, содержащие фосфор [54]. Например, при облучении ультрафиолетом водного раствора, содержащего аденин, рибозу и полиметафосфат, был получен аденозинмонофосфат. Если эксперимент проводили с нуклеозидами в качестве исходных реагентов, то шло образование небольших количеств АМФ, АДФ и АТФ (моно-, ди- и трифосфаты аденозина) [54]. Низкие выходы этих соединений объясняются нестабильностью полиметафосфата (ПМФ) в воде, о чем уже говорилось ранее.

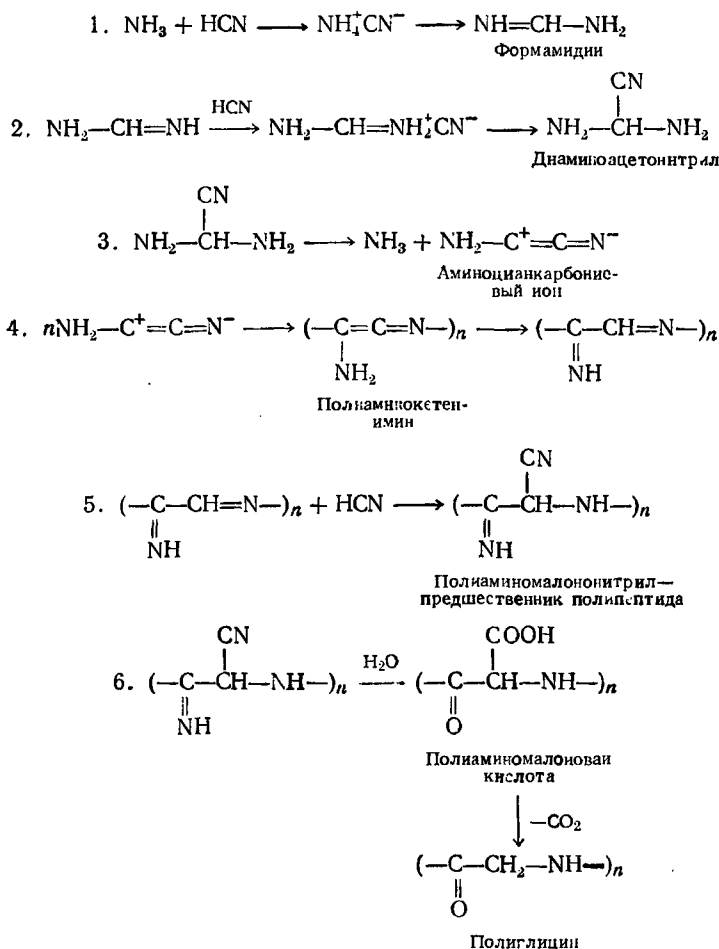
4. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СИНТЕЗЫ ПЕПТИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИАНИДА

В гл. IV мы многократно подчеркивали, что цианид мог играть центральную роль в добиологических процессах возникновения биомономеров. В этой главе приведено несколько примеров того, как цианид и некоторые его простые производные оказываются важными участниками полимеризации этих биомономеров. Было исследовано большое число других реакций, идущих с образованием биологически важных полимеров (в частности, пептидов) и представляющих интерес в связи с возможностью их протекания на первобытной Земле. Хотя во многих отношениях эти эксперименты подобны тем, которые мы уже обсуждали, их разбору мы посвящаем специальный раздел. Здесь цианид, по-видимому, служит одновременно и строительным материалом, и конденсирующим агентом для мономеров. Образование пептидов при нагревании или облучении ультрафиолетом растворов цианистого

аммония уже рассматривалось [30, 55]. Другой пример — эксперименты с пропусканием искровых разрядов через газообразную смесь метана, аммиака, водорода и воды [56]. Через несколько часов в реакционной смеси обнаруживается ряд продуктов, дающих положительную реакцию с нингидрином: аспарагиновая кислота, треонин, серин, глутаминовая кислота, глицин, аланин, изолейцин, лейцин и лизин. Эти результаты очень сходны с теми, которые мы обсуждали в гл. IV. Однако некоторые продукты, выделенные из водной фазы, дают положительную иод-крахмальную реакцию на пептиды. В частности, после гидролиза одного из них в гидролизате были обнаружены глицин и изолейцин в соотношении 2 : 1, а также еще одна аминокислота, оставшаяся неидентифицированной. Другой пептид содержал глицин и аланин в соотношении 5 : 1 и следы изолейцина. Как и во всех экспериментах с пропусканием искровых разрядов, в смеси возрастала концентрация цианида. Вероятно, именно этим можно объяснить процесс полимеризации.

Сходные результаты получены при пропускании искровых разрядов через смеси, содержащие только метан и аммиак, с последующим мягким гидролизом [57]. По-видимому, дело здесь в том, что при пропускании электрических разрядов образуются полимеры, которые и представляют собой предшественники полипептидов, возникающих при последующем гидролизе; эти пептиды все еще содержат большое число пептидных связей. Вероятно, цианистый водород и другие нитрилы играют важную роль в этом процессе, выступая в качестве ключевых промежуточных продуктов. В этом эксперименте метан и аммиак предварительно высушивали, пропуская их над безводным едким натром. Затем в течение 6 ч пропускали искровые разряды. В числе продуктов реакции были обнаружены также водород, азот, цианистый водород, ацетилен, этилен и этан. Последующий гидролиз проводился в 0,1 н. HCl в течение 30 мин при 100 °C, а затем в 6 н. HCl. После этого были идентифицированы многочисленные аминокислоты, в том числе лизин, гистидин, аспарагиновая кислота, треонин, серин, глицин, аланин и изолейцин.

В другом эксперименте безводный HCN и жидкий аммиак оставляли стоять при комнатной температуре; через 48 ч в смеси были обнаружены продукты, по-видимому представляющие собой пептиды [57]. Поскольку в данном случае предшественники пептидов синтезируются в отсутствие воды, авторы полагают, что синтез аминокислот протекает в этой системе не по механизму Штрекера (который обсуждался ранее), так как альдегиды в качестве промежуточных продуктов здесь не нужны. Предполагаемый механизм этой реакции представлен на фиг. 57. Эта схема пептидного синтеза резко отличается от всех остальных рассмотренных схем с участием нитрилов. Главное отличие состоит в



Ф и г. 57. Предполагаемый механизм синтеза полипептидов из HCN с NH₃ в качестве катализатора [57].

Полагают, что стадии 1—5 протекают в отсутствие воды, тогда как стадия 6 требует водной среды. На стадии 4 участвует димер цианида (подробности см. в тексте).

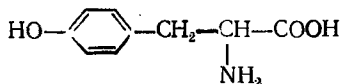
том, что, согласно этому механизму, предшественник пептида образуется в отсутствие воды при полимеризации цианида, а не за счет реакции конденсации с отщеплением воды. На следующей стадии в результате гидратации образуется пептидная связь, а последующее взаимодействие с цианидом приводит к образованию других характерных аминокислотных боковых цепей. Иными словами, сами аминокислотные остатки появляются после формирования пептидной связи, а не так, как это имеет место при поли-

меризации по механизму конденсации с отщеплением воды. Проблемы, с которыми мы сталкиваемся при рассмотрении данной модели, будут обсуждаться в конце главы.

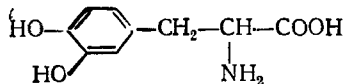
5. МЕЛАНИН

Выше мы уже говорили о том, что в современных организмах все четыре главных класса биополимеров образуются с помощью одного и того же механизма, а именно конденсации с дегидратацией. Существует, однако, пятый класс биополимеров, широко распространенных в живой природе, которые образуются по-иному. Этот класс биополимеров представляет собой гетерогенную группу нерастворимых веществ коричневого и черного цвета, называемых меланиновыми пигментами или *меланинами*. Меланины широко распространены в природе — тут и черные пигменты некоторых бактерий и грибов; пигмент знаменитой бабочки *Biston betularia*, у которой обнаружен индустриальный меланизм; коричневое вещество, появляющееся на срезанной поверхности яблока; черная жидкость, с помощью которой *Loligo opalescens* ускользает от хищников; черные и коричневые пигменты волос; коричневый пигмент кожи (веснушки и родинки, загар) [58].

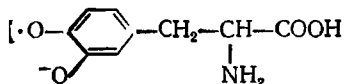
Уже давно известно, что ароматическая аминокислота тирозин



служит исходным продуктом при биосинтезе меланиновых полимеров [59]. Результаты недавно проведенных исследований убедительно показывают, что ферменты участвуют только в первых двух стадиях синтеза меланина *in vivo* — стадии превращения тирозина в 3,4-диоксифенилаланин (ДОФА)



и стадии превращения ДОФА в нестабильную свободнорадикальную форму, ДОФА-семихинон [60, 61]



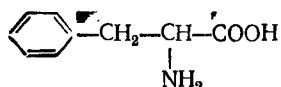
По-видимому, после образования ДОФА-семихинона начинают спонтанно протекать свободнорадикальные реакции, приводящие к образованию сложной серии промежуточных продуктов и в конечном счете — через многочисленные реакции схи-

вания — к образованию высокомолекулярных меланиновых полимеров. Меланины дают стабильные сигналы ЭПР, что говорит о наличии в полимерах неспаренных электронов, остающихся здесь как бы в ловушке после завершения свободнорадикальных реакций полимеризации [60, 61].

Молекулярная структура меланиновых пигментов была детально изучена [60]. Главным биологическим источником пигмента в этих исследованиях послужил один из видов рода *Sepia*. Меланиновый полимер подвергали деградации различными способами, в том числе обработкой KMnO_4 , $\text{Br}_2\text{—NaOH}$ и H_2O_2 , а низкомолекулярные продукты деградации определяли методом хроматографии на бумаге. На основе этих исследований был сделан вывод, что меланины представляют собой гетерополимеры с поперечными связями, содержащие большое число различных мономеров, в том числе 5,6-индихинон, 5,6-диоксииндол, их 2'-карбоксипроизводные и различные пирролкарбоновые кислоты. Далее, мономеры, вероятно, связаны друг с другом разнообразными ковалентными связями, такими, как —C—C— , —C—O—C— , —C—O—O—C— , и водородными связями типа $\text{>NH}\cdots\text{O=C<}$.

Эти результаты позволили предложить для меланина некую усредненную молекулярную структуру, отражающую различные варианты структуры, обнаруженные в природных меланинах [60].

Широкая распространенность меланиновых пигментов в природе наряду с тем фактом, что их синтез *in vivo* осуществляется в основном неферментативным путем, с участием свободных радикалов, наводит на мысль, что эти полимеры относятся к категории весьма примитивных и могли возникнуть в древних океанах в период добиологической химической эволюции. Поскольку ароматические аминокислоты поглощают ультрафиолетовое излучение в области 2500—2800 Å, а именно такое излучение было, вероятно, основным источником свободной энергии на древней Земле (гл. III), соответствующие модельные эксперименты должны состоять просто в облучении ультрафиолетом разбавленных водных растворов ароматических аминокислот. Такие эксперименты были поставлены, причем исходным материалом послужили широко распространенные ароматические аминокислоты — фенилаланин, тирозин и триптофан [61]. В типичном случае водный раствор DL-фенилаланина (0,01 моль/л)



облучали ультрафиолетом с помощью ртутной лампы низкого давления (энергия излучения максимальна при 2537 Å). В процессе облучения через раствор непрерывно пропускали азот с при-

месью незначительного количества O_2 (от 100 до 200 частей на 1 млн.). В конце концов появлялся красно-коричневый пигмент, который оседал на дно реакционного сосуда при продолжительном облучении. Совсем недавно было показано, что если через раствор пропускать азот высшей степени чистоты (мнее 8 частей O_2 на 1 млн.), то не образуется ни пигмента, ни осадка. Следовательно, для образования пигмента требуются небольшие количества молекулярного кислорода. Однако если в ходе реакции раствор насыщали молекулярным кислородом, то появлялось лишь слабое желтое окрашивание, которое при продолжительном облучении исчезало. Было показано, что при этом вначале образуется пигмент, а затем происходит его фотоокисление до бесцветных соединений.

Доказательства того, что образующийся пигмент представляет собой соединение с высоким молекулярным весом, были получены в серии экспериментов с диализом [61]. Растворы ^{14}C -DL-фенилаланина облучали светом с длиной волны 2537 Å, причем дозы облучения были достаточными для образования максимального количества пигментов. Облученные растворы подвергали далее диализу; было показано, что в опыте радиоактивный образец диализовался гораздо медленнее, чем это имело место в контрольном опыте с диализом необлученного раствора фенилаланина.

Для более детального изучения пигмента потребовалось значительное количество очищенного материала. Был проведен эксперимент с облучением, в котором удалось получить несколько сот миллиграммов красно-коричневого нерастворимого пигмента [61]. Продукт был очищен посредством диализа с последующей лиофилизацией. Полученный материал изучали при помощи инфракрасной спектроскопии (в таблетках KBr) и методом ЭПР. Результаты этих исследований практически совпадают с результатами, полученными при помощи тех же методов для аутентичных образцов природного меланина, а также синтетического меланина, изготовленного посредством автоокисления ДОФА. Отсюда следует, что коричневый пигмент, полученный при облучении ультрафиолетом растворов фенилаланина, очень сходен с природным меланином. Эту точку зрения подтверждают также данные кинетических исследований, которые указывают на то, что промежуточным продуктом при синтезе пигмента из фенилаланина является тирозин [61]. Далее, детальные исследования с использованием фенилаланина, меченного ^{14}C по определенным атомам углерода, показали, что главный фотохимический процесс, происходящий в облучаемых растворах, — это потеря карбоксильной группы, вероятно в результате декарбоксилирования.

Согласно предлагаемой схеме синтеза меланинов *in vivo*, одной из главных реакций также является декарбоксилирование [60, 62]. Поэтому кажется вероятным, что образование мелани-

ноподобных полимеров при облучении растворов фенилаланина ультрафиолетом протекает по механизму, сходному с механизмом образования меланина *in vivo*. Главное различие между этими двумя последовательностями реакций заключается в том, что в системе с облучением образуется ряд побочных продуктов, таких, как аспарагиновая, аминомалоновая и фенилмолочная кислоты и β -фенилэтиламин. Поэтому система *in vitro* менее эффективна по сравнению с системой *in vivo* в отношении степени превращения исходных веществ в меланиновый полимер.

Многие другие простые ароматические соединения, кроме фенилаланина, могут служить в качестве исходного материала для синтеза азотсодержащих и безазотистых высокомолекулярных меланиноподобных полимеров в очень простых условиях [61]. Неполный перечень таких соединений включает тирозин, ДОФА, триптофан, адреналин, норадреналин, фенол, катехин, резорцин, гидрохинон и бензол. По-видимому, во всех этих случаях реакции протекают по аналогичному механизму; для них требуются небольшие количества молекулярного кислорода, подходящий источник свободной энергии (например, ультрафиолетовое или γ -излучение) и простые ароматические соединения, способные окисляться до свободнорадикальных семихиноидных форм.

Хотя, как правило, ароматические аминокислоты не обнаруживаются среди продуктов реакций в экспериментах, моделирующих условия примитивной атмосферы Земли, мы говорили (гл. IV) о том, что в смесях метана, аммиака и паров воды при нагревании до очень высоких температур образуются как фенилаланин, так и тирозин. Известно также, что при высоких температурах ацетилен превращается в бензол. Ацетилен был обнаружен в метане после пропускания электрических разрядов. Бензол и толуол обнаружены в некоторых газообразных смесях, нагретых предварительно до 1000 °C в сосудах из увиолевого стекла, а затем охлажденных до комнатной температуры (гл. IV). Итак, вполне вероятно, что те простые ароматические соединения, из которых при облучении ультрафиолетом образуются меланиноподобные полимеры, вполне могли возникать на Земле в добиологический период.

На основании всех этих данных было сделано предположение, что на протяжении добиологической химической эволюции в первичных океанах могли накапливаться отложения меланиноподобных полимеров. Какую роль могли играть такие отложения в химической эволюции, установить практически невозможно, так как нам вообще мало известно о биологической функции меланинов в современных организмах (кроме тех случаев, когда этот пигмент играет очевидную роль, определяя защитную окраску (например, у меланистических рас *Bis'ou betularia*). Однако можно себе представить, что этот полимер мог служить стабильным

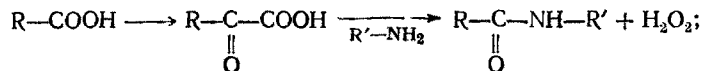
Реакции полимеризации и конденсации с дегидратацией

Класс соединений	Реагенты	Продукты	Источник энергии	Реакционная среда	Источник данных
Полипептиды	Дикетопиперазин	Полиглицины	Тепло, давление, ангидридная связь	Безводная	[63]
	Глицин	Полиглицины ¹⁾	Искровой разряд	Водная	[64]
	Аминокислоты	Полимеры ²⁾	Рентгеновское, ультрафиолетовое или γ -излучение	Водная	[65, 66]
	Дикетопиперазин или диглицин	Полиглицин ³⁾	Тепло (180 °С, 3—7 ч), ангидридная связь	50% H ₂ O, 50% реагента	[67]
	Глицин	Полиглицин ⁴⁾	140 °С, 18 ч	10 н. HCl	[67]
	»	Полиглицин (до 18 элементарных звеньев) ⁵⁾	Тепло (140—160 °С)	2 н. NH ₄ OH	[68]
	Глицинамид	Полиглицин (до 40 элементарных звеньев) ⁶⁾	Тепло (100 °С), ангидридная (амидная) связь	2 н. NH ₄ OH	[69]
Полисахариды	Моносахариды	Дисахариды ⁷⁾	Ультрафиолетовое излучение	Водная	[49, 70]
	»	Полисахариды	γ -Излучение	Водная	[65]
	Глюкоза	Гениобиоза, изомальтоза, мальтоза, целлобиоза, софороза, трегалоза и др.	98 °С, 10 ч	0,08 н. HCl	[71]

	Глюкоза	Полиглюкоза	Вакуум; 130 °С, 20 ч	H ₃ PO ₄ :H ₂ O:глюкоза (примерно 1:2:200, по весу); продукт сильно разветвлен, но преобладают 1,6- связи	[71]
Полину- клеоти- ды	Нуклеотиды	Полинуклеотиды ⁸⁾	γ-Излучение	Водная	[72]

¹⁾ Реакция проводилась при 0 °С и пониженном давлении; нерастворимый полимерный продукт при гидролизе давал глицин.

²⁾ Продукт назван полимером в связи с тем, что он имеет повышенную вязкость, не диализуется и осаждается при добавлении цетавлона, ТХУ или (NH₄)₂SO₄; природа продукта не исследована; при облучении рентгеновскими лучами вязкость продукта возрастает, если после облучения раствор нагреть до 100 °С; побочным процессом является дезаминирование; исходные аминокислоты должны иметь циклические боковые цепи, иначе процесс не идет; предполагаемый механизм образования пептидной связи:



при γ-облучении пептидные связи, видимо, не образуются, поскольку при облучении кристаллического глицина образуется радикал $\cdot\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$, о чем свидетельствует спектр ЭПР.

³⁾ Полимер не образуется, если в качестве реагентов используются глицин или триглицин; выход невелик при 60 °С; выход равен 40% через 7 ч в том случае, когда реакционная смесь состоит на 90% из дикетопиперазина и на 10% из диглицина; в отсутствие диглицина выход составляет всего 2,5%; выход продукта возрастал с увеличением времени нагревания.

⁴⁾ Полимеризация не происходила, когда использовались другие аминокислоты.

⁵⁾ Если нагревание проводилось в нейтральной среде, полимер получали с небольшим выходом или он не образовывался вообще; продукт давал положительную биуретовую реакцию.

⁶⁾ Обнаружен как α-, так и β-полиглидин; выход недиализуемого продукта — 16,5%; продукт давал положительную биуретовую реакцию; при проведении реакции в 8 н. NH₄OH выход составлял 74,8%, средняя степень полимеризации — 29.

⁷⁾ Выход возрастает при добавлении каолина (роль каолина неясна).

⁸⁾ После облучения нуклеотидов наблюдается гипохромный эффект, который исчезает при обработке РНК-азой или при щелочном гидролизе; по флуоресценции продукт сходен с нуклеиновыми кислотами; продукт чувствителен к действию фосфодиэстеразы.

органическим матриксом, способствующим концентрированию низкомолекулярных органических соединений. Разнообразие стереоспецифических центров адсорбции в такой структуре должно быть несравненно выше, чем в случае относительно более однородных кристаллических поверхностей минералов [61].

Некоторые другие примеры реакций конденсации с дегидратацией и реакций полимеризации, имеющих отношение к предмету нашего обсуждения, представлены в табл. 25.

6. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Очевидно, что природа многих биологических функций зависит от характера продуктов, образующихся в реакциях конденсации с дегидратацией. Поскольку цель экспериментов, рассматриваемых в данной книге, состоит в выяснении вероятных механизмов по которым могли протекать реакции, необходимые для появления живых систем, природа этих реакций заслуживает тщательного рассмотрения. Например, белок представляет собой линейный полимер, состоящий из аминокислот, связанных в определенной последовательности, а отнюдь не беспорядочным образом. Белки различаются между собой последовательностью аминокислот, а также аминокислотным составом. Если бы связывание аминокислот происходило беспорядочно, то возникало бы бесконечное разнообразие последовательностей. Однако для осуществления биогенеза, несомненно, требовалось накопление пептидов со сходными последовательностями аминокислот. Когда говорят о каком-то частном ферменте (мы не рассматриваем сейчас изоферменты), имеются в виду многочисленные полипептиды с одинаковой последовательностью аминокислот и, следовательно, с одинаковыми биологическими свойствами. Если существует только одна такая полимерная молекула, то ее влияние на общие свойства окружения будет несущественным. Поэтому необходимо отыскать такие способы образования полипептидов, посредством которых в условиях первобытной Земли могли бы возникать большие количества пептидов с одинаковой или сходной последовательностью аминокислот.

Наши рассуждения относятся главным образом к полиаминокислотам, поскольку именно с этими соединениями проведена вся основная работа. Мы рассмотрим вопрос о том, какие из способов пептидного синтеза, рассмотренных в данной главе, могли привести к появлению полимеров, имевших отношение к биологическому развитию. Мы коснемся таких вопросов, как стабильность реагентов, специфичность связей и регулярность их образования при тех синтезах, которые, как полагают, моделируют процессы примитивного синтеза. Для нас совершенно недостаточно знать,

что в каком-то частном процессе реализуется с хорошим выходом реакция конденсации с отщеплением воды. Необходимо также установить, имеют ли продукты этого синтеза такие свойства, которые необходимы для последующих этапов биогенеза.

Стабильность реагентов

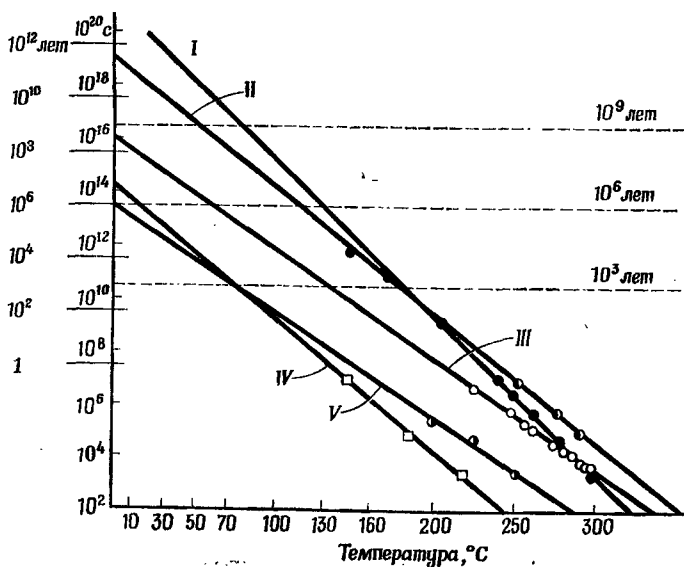
Одна из главных трудностей термической модели химической эволюции заключается в том, что аминокислоты при высоких температурах очень легко разлагаются. Было показано, например, что период полужизни аланина в водном растворе при 25 °C составляет 10^{11} лет, тогда как при 150 °C он составляет всего 30 лет [73, 74]. Отмечалось также, что превращения аминокислот происходят и в сухом (твердом) состоянии, а, скажем, пировиноградная кислота не слишком стабильна даже при комнатной температуре.

Энергии активации для реакций разрушения аминокислот лежат в пределах от 30 000 до 44 000 кал/моль (последняя величина относится к аланину) [73]. Прежде всего происходит декарбоксилирование. Например:



Скорость декарбоксилирования была определена в экспериментах с аминокислотами, у которых карбоксильный атом углерода мечен радиоактивным изотопом. В присутствии кислорода скорость распада значительно возрастает, поскольку в этом случае происходит еще и окисление аминокислот. Была исследована стабильность большого числа аминокислот. Наиболее стабильными оказались аланин, глицин, глутаминовая кислота, лейцин, изолейцин, пролин и валин. Менее стабильны аспарагиновая кислота, лизин и фенилаланин. Серин, треонин, аргинин и тирозин относительно малоустойчивы (фиг. 58). Термическая стабильность смесей аминокислот пока не изучалась, хотя такое исследование было бы уместным для проверки термической модели синтеза полиаминокислот.

Типичным примером термической неустойчивости аминокислот служит поведение треонина: показано, что при температуре 113 °C в течение 1 года разлагается 98% этой аминокислоты [74]. Таким образом, нельзя ожидать, чтобы содержание аминокислот при повышенной температуре было высоким, если не существует каких-либо способов пополнения их количества с гораздо большей скоростью. Однако аминокислоты становятся несколько более устойчивыми к термическому разрушению, будучи смешанными с глинистыми минералами, такими, как монтмориллонит [74].



Ф и г. 58. Кривые время — температура для термического разложения аминокислот (0,01 М растворы в запаянных ампулах в отсутствие кислорода) [74]. Скорость разложения выражена через время, в течение которого при данной температуре сохраняется 37% исходного препарата аминокислоты; при этом 63% разлагается, превращаясь в другие продукты.

I — аланин; *II* — пироглутаминовая кислота; *III* — фенилаланин; *IV* — треонин; *V* — серин. Аминокислоты нестабильны также при нагревании в твердом состоянии.

Со сходной трудностью мы сталкиваемся при рассмотрении модели пептидного синтеза в водной среде. Поскольку пептидные связи термодинамически неустойчивы, в особенности в присутствии воды, эти связи, казалось бы, не могут долго сохраняться в водном окружении. Необходимо, однако, четко различать кинетическое и термодинамическое поведение; оказывается, что в нейтральном водном растворе и при невысокой температуре пептиды гидролизуются очень медленно. Мы вновь коснемся этого вопроса несколько позже.

Итак, пептиды значительной длины образуются путем нагревания, а также при участии неустойчивых в воде полиметафосфатов. В то же время цианамиды, как было показано, хорошо сохраняются в водной среде и способны к взаимодействию при умеренных температурах. Однако с помощью цианамидов пока не удалось синтезировать полипептиды значительной длины. Было выдвинуто предположение, что при наличии достаточно большого времени при непрерывном синтезе аминокислот с участием конденсирующих агентов в конце концов образуются полипептиды, ибо химическая природа связей в полипептидах та же, что в ди-

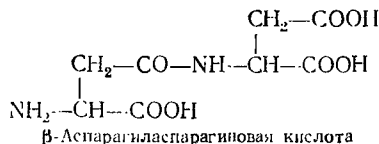
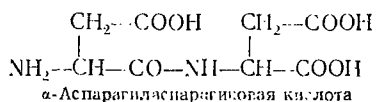
и трипептидах. Это предположение подтверждается успешным синтезом пептидов с участием дицианамида, о чем уже было сказано выше.

Другой фактор, влияющий на стабильность реагентов, — доступ ультрафиолетового излучения (об этом уже шла речь в гл. III). Отсутствие защитного слоя озона, существующего в настоящее время, должно было приводить к тому, что ультрафиолетовое излучение действовало разрушительным образом на многие соединения, синтезированные при его же воздействии. Однако если эти соединения накапливались в воде, то это предохраняло их от разрушающего воздействия ультрафиолетового излучения в отличие от соединений, остававшихся в неводном окружении. Мы видели ранее, что ультрафиолетовые лучи могут стимулировать образование пептидных связей между теми аминокислотами, которые способны поглощать энергию ультрафиолетового излучения. С другой стороны, ультрафиолет может вызывать разложение аминокислот путем дезаминирования в том случае, если они находятся в водном растворе на небольшой глубине. Известно, что поглощение ультрафиолетовых излучений, особенно с длиной волны менее 1850 Å, быстро возрастает с увеличением толщины водного слоя. Таким образом, с увеличением глубины аминокислоты все в меньшей степени будут подвергаться разложению (и соответственно будет также уменьшаться влияние ультрафиолетового света на синтез пептидов).

Специфичность связей

Ранее мы отмечали, что полимеризация есть частный случай реакции конденсации с отщеплением воды, когда мономерные единицы имеют больше одной функциональной группы. Например, нуклеотиды содержат фосфатные и гидроксильные группы, за счет которых они и объединяются с отщеплением воды, в результате чего образуются нуклеиновые кислоты. В молекулах аминокислот присутствуют аминогруппы и карбоксильные группы, и пептидные связи, составляющие основу белковых молекул, образуются между карбоксильной группой и α -аминогруппой, опять-таки с отщеплением воды (фиг. 42). Многие аминокислоты содержат также аминогруппы и карбоксильные группы в боковых цепях. Объединение карбоксильной группы боковой цепи одной аминокислоты с α -аминогруппой другой аминокислоты приводит к образованию «неприродной» связи (неприродные связи — это такие связи, которые отсутствуют в большинстве природных белков современных организмов). Например, две молекулы аспарагиновой кислоты $[\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})-\text{COOH}]$ могут объединиться

(при отсутствии ограничений), образуя либо α -пептид, либо β -пептид:



α -Форма является наиболее распространенной в биополимерах. Точно так же если фосфодиэфирная связь образуется между 5'-гидроксилом одного нуклеозида и 2'-гидроксилом другого, то образующаяся при этом связь является неприродной (фиг. 42).

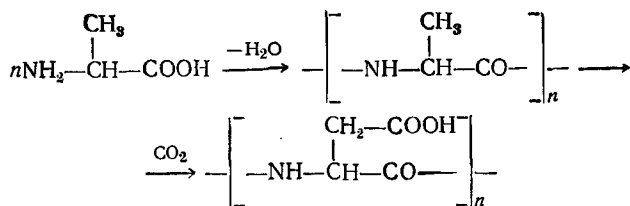
При обсуждении реакций пироконденсации и синтеза полинуклеотидов с помощью полиметафосфатов уже отмечалось, что большую долю связей, образующихся между мономерными единицами, составляют связи неприродного типа. Пока еще не найдена модель, с помощью которой мы могли бы объяснить, каким образом в условиях первобытной Земли могло происходить образование исключительно 3',5'-фосфодиэфирных связей. Согласно результатам, представленным в табл. 25, в полисахариде, синтезированном с помощью кислотной вулканизации, образование связей происходит беспорядочно. Точно так же при пироконденсации аспарагиновой кислоты при тщательном исследовании продукта было обнаружено большое число β -связей.

Специфичность связей, в частности при синтезе полипептидов (образование α -, но не β -связей), была главным фактором, определившим развитие систем, обладающих известными на сегодняшний день биохимическими свойствами. Конечно, отнюдь не все биологические функции, характерные для современных организмов, появились на этих ранних стадиях биогенеза. Однако в ходе химической эволюции в свое время произошла некая трансформация, приведшая к возникновению в пептидах α -связей, составляющих, как известно, основу современных белковых систем.

Были предложены методы синтеза полипептидов, содержащих почти исключительно α -пептидные связи. Прежде всего это относится к пептидам, образующимся из неполярных аминокислот [75]. Поскольку боковые цепи этих мономеров в реакции не участвуют, образующиеся пептиды содержат только α -пептидные связи. При помощи соответствующих реакций эти аминокислотные звенья могут быть далее превращены в остатки с реакционно-способными боковыми цепями.

Известно, что в водном растворе в присутствии основных катализаторов происходит обратимое расщепление β -оксиаминокислот [76]. Эту реакцию можно использовать для превращения остатков глицина в полипептидах в остатки серина или треонина. Такая возможность была исследована на примере синтеза полиглицина в присутствии глинистого минерала каолинита [77]. В реакционную среду вводили водный раствор формальдегида и основной катализатор, например K_2CO_3 , $NaHCO_3$ или триэтиламин, и смесь выдерживали при температуре от 60 до 100 °C. Гидролиз полимера после нагревания в течение нескольких часов приводил к появлению серина, который был идентифицирован при помощи хроматографии на бумаге. Подобным же образом был идентифицирован треонин, образующийся в том случае, если вместо формальдегида использовали ацетальдегид. В последнем случае отношение треонина к алло-треонину составляло 1,8 : 1. Если реакцию проводили при 50 °C в течение 1 ч, то выход треонина составлял 64%. В отсутствие глинистого минерала (который вводился в систему в качестве катализатора) образования продукта не наблюдалось. Было высказано предположение, что дегидратация серина с последующим взаимодействием с H_2S может приводить к образованию остатков цистеина [77]. Сходные механизмы были предложены для синтеза других аминокислот с дегидроаланином $[NH_2-C(=CH_2)-COOH]$ в качестве промежуточного продукта.

Что касается дикарбоновых аминокислот, то, как было показано, электрические разряды способствуют превращению аланина в водном растворе в аспарагиновую кислоту — аминокислоту с реакционноспособной боковой цепью [75]¹. Таким образом, сначала, по-видимому, образуется пептид, состоящий из остатков аланина, которые в результате взаимодействия с водой и двуокисью углерода превращаются затем в остатки с карбоксильными группами в боковых цепях:



¹ Такое превращение вполне вероятно; при облучении рентгеновскими лучами или электроионами с энергией 2 МэВ образуется алаанин ($\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$) из CO_2 и этиламина ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) [113]. При синтезе как аланина, так и аспарагиновой кислоты происходит карбоксилирование с использованием в качестве реагента газообразной CO_2 . По существу это реакция, обратная реакции декарбоксилирования, изображенной на стр. 237.

(Предложены также соответствующие методы для получения боковых цепей, содержащих аминокислотные группы и сульфгидрильные группы [75].) Так как реакционноспособные группы в боковых цепях появляются уже после образования пептидных связей, они не мешают процессу полимеризации. Простота таких систем наводит на мысль, что подобного рода реакции могли сыграть определенную роль в процессах добиологической химической эволюции.

Упорядоченность в образовании связей

Как мы уже говорили, появление биологически важных пептидов было бы крайне маловероятным событием и происходило бы в очень ограниченной степени, если бы объединение аминокислот было полностью неупорядоченным процессом. Однако общеизвестно, что в природе существуют лишь весьма немногие комбинации из 20 с лишним различных аминокислот, хотя таких комбинаций в принципе возможно очень много. Поэтому мы вправе задать вопрос, могут ли такие специфические последовательности возникать небιологическим путем и если могут, то каким образом. (Предполагается, что в добиологический период аминокислотные последовательности возникали без всякого контроля со стороны нуклеиновых кислот в отличие от того, что имеет место в настоящее время. Если бы такой контроль существовал, то пришлось бы говорить о способах упорядочивания нуклеотидов. Так или иначе, регулирующий механизм, то ли присущий самим объединяющимся мономерам, то ли внешний по отношению к ним, должен был играть ограничивающую роль. Поскольку большинство исследований проводилось с полимеризацией аминокислот, мы будем обсуждать именно этот процесс. К вопросу о полимеризации аминокислот, контролируемой нуклеиновыми кислотами, мы вернемся позже.)

Если допустить, что соединение аминокислот происходило совершенно беспорядочно, то легко убедиться в том, что на построение всех возможных вариантов (хотя бы в одном экземпляре) низкомолекулярных белков, содержащих все возможные последовательности всего-навсего из нескольких аминокислот, не хватило бы всей массы Земли, даже если бы она целиком состояла из аминокислот [78]. Однако точно так же, как различия в реакционной способности элементов при росте неорганических кристаллов определяют конечную трехмерную структуру последних, различия в реакционной способности аминокислот (одной по отношению к другой) могли, по-видимому, способствовать упорядочению аминокислотной последовательности растущей пептидной цепи [79]. Иными словами, уникальность каждой аминокислоты, определяемая ее боковой цепью, накладывает ограничения на процесс последовательной сборки аминокислот. Поэтому важно было бы

исследовать вероятность связывания любой данной аминокислоты с любой другой.

Вы помните, что полимеризацию аминокислот с образованием полипептидов осуществляли путем нагревания их безводных смесей [9]. При помощи ионообменной хроматографии был определен аминокислотный состав гидролизата полимерного продукта (*протеиноида*), полученного из смеси двух частей (по весу) аспарагиновой кислоты, двух частей глутаминовой кислоты и одной части эквимольной смеси 16 других аминокислот (смесь 2 : 2 : 1). Судя по результатам, представленным в табл. 26, основным компонентом протеиноида служит аспарагиновая кислота, за ней следует глутаминовая кислота. В табл. 26 представлен также аминокислотный состав протеиноида, полученного в реакционной смеси, содержащей 2 части глутаминовой кислоты, 2 части аспарагиновой кислоты и 3 части эквимольной смеси других аминокислот (смесь 2 : 2 : 3). Ясно, что состав протеиноидов не является прямым отражением состава исходной реакционной смеси. Относительное содержание аминокислот в продуктах сильно отличается от их соотношения в первоначальной смеси. Эти результаты наводят на мысль, что включение составных элементов в полипептиды в отсутствие нуклеиновых кислот не есть полностью неупорядоченный процесс [9].

Анализ N-концевых остатков протеиноидов также свидетельствует о небеспорядочном характере связывания субъединиц [9]. Например, в смеси 2 : 2 : 1 при 160 °C глутаминовая кислота обнаруживалась в качестве N-концевого остатка в протеиноидах в 8 раз чаще, чем аспарагиновая кислота. Далее, относительные количества включаемой в полимер аспарагиновой кислоты изменяются при увеличении времени нагревания; это еще раз свидетельствует о том, что при полимеризации аминокислот имеет место некоторая упорядоченность, которая зависит от условий реакции. Если бы процесс был неупорядоченным, то относительное количество аспарагиновой кислоты, включенной в продукт, на любой стадии синтеза было бы одним и тем же. В то же время наблюдаемые колебания в составе полимера наводят на мысль, что включение этой аминокислоты зависит от типа уже включенных мономеров и от уникальных физических характеристик (например, структуры) преобразованного полимера. Все эти результаты свидетельствуют о том, что при пироконденсации аминокислот образование связей происходит не совсем беспорядочным образом и что характер упорядоченности зависит от условий реакции и типа связываемых аминокислот.

Синтез пептидов при помощи дицианамидов также был исследован на наличие упорядоченных сочетаний. Было изучено несколько комбинаций дипептидов, синтезированных с помощью дицианамидов [78]. Результаты этих экспериментов свидетельст-

Таблица 26

**Сравнительный состав некоторых протеиноидов [9a]
и типичного природного белка [80]**

Аминокислота	Содержание в протеиноиде, вес. %		Содержание в карбогидриде, вес. %
	2:2:1 ¹⁾	2:2:3	
Лизин	1,64	5,59	9,12
Гистидин	0,95	1,97	5,75
Аммиак	3,60	6,53	1,70
Аргинин	0,94	1,87	7,35
Аспарагиновая кислота	66,0	50,4	14,71
Глутаминовая кислота	15,8	11,5	11,60
Пролин	0,28		6,40
Глицин	1,32	2,99	5,40
Аланин	2,30	4,31	4,06
Полуистин	1,32	2,33	0,34
Валин	0,85	1,81	6,12
Метионин	0,94	2,30	1,60
Изолейцин	0,86	1,77	2,16
Лейцин	0,88	1,64	12,40
Тирозин	0,94	1,99	4,28
Фенилаланин	1,84	3,38	6,95
Общее количество продукта	103	67	100

¹⁾ Протеиноид 2:2:1—это полимер, образованный посредством нитрования при температуре 70 °C в течение 6 ч безводной смеси, содержащей 2 части (по весу) аспаргиновой кислоты, 2 части глутаминовой кислоты и 1 часть эквимоллярной смеси 16 других природных аминокислот. По له и ре в н и я см е с ь д и л и з о в а л и, т з т е м п о д в е р г л и к и с л о т н о м у г и д р о л и з у; с о с т а в п р о д у к т а о п р е д е л я л и п р и п о м о щ и н о н о о б м е н н о й х р о м а т о г р а ф и и. Ц и ф р ы в п о с л е д н е й с т р о к е т а б л и ц ы — в ы х о д п р о д у к т а в п р о ц е н т а х о т и с х о д н о г о к о л и ч е с т в а а м и н о к и с л о т в р е а к ц и о н н о й с м е с и.

вуют о том, что соединение аминокислот в водном растворе является, несомненно, упорядоченным процессом (первый столбец табл. 27), как и в случае только что обсуждавшегося синтеза в твердой фазе. Например, аланин почти в два раза чаще, чем валин, соединяется с глицином (табл. 27). Поскольку главное различие между этими двумя аминокислотами [общая формула $\text{NH}_2\text{—CH(R)—COOH}$] заключается в размерах их неполярных боковых цепей [для аланина $\text{R} = \text{CH}_3$, а для валина $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$], ясно, что реакционная способность этих амино-

Таблица 27

Сравнение выходов синтетических дипептидов (столбец 1) и частот дипептидов, вычисленных для белков с известными аминокислотными последовательностями (столбец 2) [59, 78]¹⁾

Дипептид	12)	23)	34)
Гли-Гли	1,0	1,0	1,0
Гли-Ала	0,8	0,8	0,7
Ала-Гли	0,8	0,7	0,7
Ала-Ала	0,7	0,7	0,5
Гли-Вал	0,5	0,2	0,5
Вал-Гли	0,5	0,3	0,5
Гли-Лей	0,5	0,3	0,5
Лей-Гли	0,5	0,2	0,5
Гли-Илей	0,3	0,2	0,3
Илей-Гли	0,3	0,1	0,3
Гли-Фен	0,1	0,1	0,3
Фен-Гли	0,1	0,1	0,3

1) Приведены относительные частоты (выход Гли-Гли принят за 1). Дипептиды перечислены в порядке возрастания объема боковых цепей составляющих остатков. Гли—глицин, Ала—аланин, Вал—валин, Лей—лейцин, Илей—и-лейцин, Фен—фенилаланин (например, Гли-Ала—глицилаланин).

2) Экспериментальные значения приведены для синтетических дипептидов, полученных в водных растворах, содержащих 0,01 моль/л каждой аминокислоты, 0,1-5 н. HCl и 0,1 моль/л дицимидилитрия.

3) Вычисленные значения частот дипептидов в современных белках с известной аминокислотной последовательностью — в лизоциме яйца [81], рибонуклеазе [82], инсулине овцы [83], глобулине кита [84], цитохроме с дрожжей [85], вирусе табачной мозаики [86], β -кортикотропине [87], глике гонее [88], меланоцитстимулирующем гормоне [89], химограплиноне [90] и ферредоксине *Clostridium* [91].

4) Вероятности частот дипептидов, вычисленные как произведение относительных частот для мономеров извешенных белков. Расчет сделан исходя из предположения о случайном характере связывания мономеров. Различия в значениях, приведенных в столбцах 2 и 3, отражают тот факт, что в последовательностях современных белков имеет место определенная избирательность.

кислот в отношении глицина уменьшается по мере увеличения размера их боковых цепей.

Исследование взаимодействия аминокислот с дипептидами также свидетельствует о том, что компонент димера, прилежащий к остатку, образующему пептидную связь, также оказывает хотя и небольшое, но определенное влияние на относительную реакционную способность [78].

Поэтому в определенных условиях при данном наборе аминокислот некоторые последовательности в продуктах будут преобладать над другими. Вероятность взаимодействия между любыми

двумя аминокислотами будет зависеть от относительного количества каждой аминокислоты в реакционной смеси и от значений pK этих аминокислот [78]. При прочих равных условиях возможность объединения определяется размерами боковых цепей реагирующих остатков, по крайней мере для аминокислот с неполярными группами.

Зная вероятность связывания любых двух мономерных единиц между собой, можно представить себе вероятность появления некоторых последовательностей этих единиц в полимерах. Следует оговориться, однако, что в описанных экспериментах с дицианамидом исследовались ди- и трипептиды. При возрастании длины полимера на присоединение к цепи последующих элементов, несомненно, будут накладываться дополнительные ограничения. Предполагается, например, что при образовании вторичной и третичной структур некоторые внутренние остатки полипептида начинают взаимодействовать с группой, по которой происходит присоединение аминокислот, что непосредственно влияет на состав растущей цепи полимера [92].

Очевидно, что в любом случае при данных условиях будет возникать популяция сходных полимеров со специфической первичной структурой, а не набор всех возможных последовательностей. Впрочем, значение этих данных для выяснения явлений, протекавших в добиологический период эволюции, еще надлежит доказать. Тот факт, что при небιологическом пептидном синтезе образование связей происходит небеспорядочным образом, может быть всего лишь интересным наблюдением, не имеющим непосредственного отношения к появлению биодинамических систем. Для выяснения этого вопроса было проведено сравнение относительной частоты появления дипептидов в синтезах с участием дицианамида (табл. 27, столбец 1) с частотой этих дипептидов в современных белках с известной аминокислотной последовательностью (табл. 27, столбец 2) [78]. (При этих расчетах [78] были сделаны некоторые допущения, которые здесь не рассматриваются.) Иначе говоря, для выяснения вопроса о том, могли ли образуемые в модельных экспериментах последовательности иметь биологическое значение, сравнивали частоту определенных пептидов в современных белках и наблюдаемую в эксперименте реакционную способность составляющих их элементов. Параллельное уменьшение величины соответствующего параметра в столбцах 1 и 2 по мере увеличения размеров боковых цепей аминокислот наводит на мысль, что наблюдаемая вероятность образования связей между свободными аминокислотами и в самом деле может отражать явления, способствовавшие добиологической эволюции последовательностей аминокислот в пептидах. При изучении протеиноидов, полученных термическим путем, такого хорошего соответствия не наблюдалось (табл. 26).

Относительная скорость гидролиза соответствующих дипептидов также представляет собой параметр, специфичный в отношении аминокислотных остатков. Например, скорость гидролиза дипептидов при 37 °С в смеси 10 н. HCl и ледяной уксусной кислоты (50 : 50) уменьшается в следующем порядке: глицилглицин > глицилаланин > глициллейцин > глицилвалин [93]. Так, отношение скоростей гидролиза глициллейцина и глицилглицина в этих условиях составляет 0,62 : 1. Как мы уже говорили, пептидная связь термодинамически неустойчива. В кислой и основной средах скорость гидролиза пептидов значительно возрастает по сравнению со скоростью их гидролиза в нейтральных растворах. Таким образом, если бы даже синтез пептидной связи представлял собой вероятностный процесс, то при последующем гидролизе могли бы селективно сохраняться некоторые пептиды. Однако по скорости гидролиза дипептиды располагаются в обратном порядке по сравнению с частотой их появления в современных белках (табл. 27). Далее, на основании того, что нам известно об условиях на первобытной Земле (гл. III) и о кинетике гидролиза пептидных связей в этих условиях, мы должны прийти к выводу, что этот процесс вряд ли имел большое значение в химической эволюции.

Итак, все результаты, вместе взятые, позволяют сделать предположение, согласно которому уникальные пептидные последовательности, имеющие биологическое значение, могли возникнуть в добиологический период без участия нуклеиновых кислот или конденсирующих агентов, специфичных для каждого из аминокислотных остатков. Дело здесь отчасти в том, что взаимодействие аминокислот зависит от размеров их боковых цепей. Таким образом, вполне возможно, что пептиды с определенной последовательностью, возникшие в добиологический период, могли служить той матрицей, с которой информация передавалась далее на полинуклеотиды, т. е. направление передачи информации было обратным современному. Однако данных, которые подтверждали бы это предположение, в настоящее время не имеется [78].

Аутокатализ

Многие считают, что образование нуклеиновых кислот предшествовало биогенезу или по крайней мере процессам синтеза пептидов. Это убеждение основано на том, что ДНК способна к аутокаталитическому самовоспроизведению [94]. Однако, как мы видели в предыдущем разделе, аминокислоты сами по себе обладают свойствами, способствующими формированию определенных последовательностей, так что упорядоченные пептидные цепи могут возникать и без участия нуклеиновых кислот. Но далее

возникает следующий вопрос: способны ли пептиды к самовоспроизведению аутокаталитическим путем?

Для выяснения такой возможности нам необходимо предварительно рассмотреть некоторые известные факты.

Во-первых, как мы увидим в следующем разделе, глинистый минерал монтмориллонит адсорбирует аминокислоты и, таким образом, способен катализировать синтез пептидов. При исследовании глициновых пептидов было показано, что чем больше длина полимера, тем лучше он адсорбируется на этом минерале [95].

Во-вторых, как читатель помнит, для синтеза пептидов с участием дицианамида требуется наличие недиссоциированной карбоксильной группы. С увеличением числа элементарных звеньев в цепи глицинового пептида pK концевой карбоксильной группы возрастает [96]. Было показано, что глициновые пептиды обладают более высокой реакционной способностью в синтезе пептидной связи с участием ДЦА по сравнению с мономерами [48].

В-третьих, в присутствии полипептидов, таких, как полиглицин, возрастает скорость димеризации аминокислот [78]. На основании того факта, что D, L-лейцин примерно в два раза менее растворим, чем L-лейцин, было сделано предположение, согласно которому между боковыми цепями полимеров и мономерами могут возникать взаимодействия, обеспечивающие перенос информации от полимеров по типу обратной связи [97]. По-видимому, в кристаллическом рацемате L-лейцин ассоциирован с D-лейцином в соотношении 1 : 1 за счет гидрофобного взаимодействия между группами боковых цепей. Было показано, что при димеризации лейцина с помощью дицианамида в присутствии поли-L-лейцина выход дипептидов D-лейцина был ниже выхода дипептидов L-лейцина [50]. В отсутствие поли-L-лейцина уменьшался выход обоих продуктов. Эти факты подтверждают высказанное выше предположение о внутренних ограничениях, накладываемых на взаимодействие полимера с мономером (т. е. полипептида с пептидсинтезирующей системой).

Поэтому вполне вероятно, что полимеризация аминокислот направлялась самими пептидными продуктами. Хотя первоначально объединение аминокислот определялось относительной реакционной способностью мономеров, образующиеся пептиды могли затем оказывать воздействие (по типу обратной связи) на скорость и характер последующей полимеризации. Это не противоречит тому, что полинуклеотиды, появившиеся примерно в тот же геологический период, также могли оказывать влияние на этот процесс, внося соответствующие ограничения в процессы образования полипептидов. Однако в основном последовательность аминокислот не обязательно зависела от регулирующего воздействия нуклеиновых кислот в отличие от того, что имеет место в современных биологических системах. Возможно даже, что в на-

чальных стадиях эволюции нуклеиновые кислоты вообще не принимали участия, поскольку трансляция с участием ДНК требует ферментов, которые сами являются полимерами аминокислот, и, прежде чем говорить о функции нуклеиновых кислот, нужно выяснить происхождение этих упорядоченных полипептидов. Как мы уже отмечали, при нематричном химическом синтезе полинуклеотидов не происходит преимущественного образования 3',5'-фосфодиэфирных связей, столь характерных для природных полинуклеотидов.

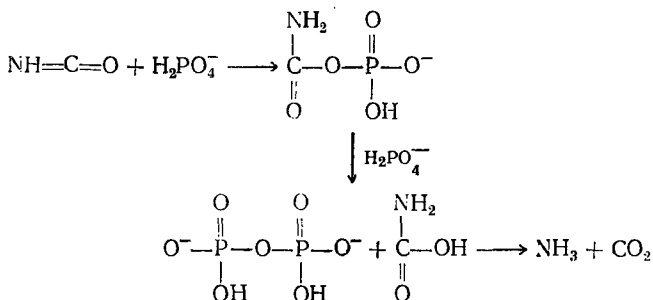
Локальное концентрирование реагентов

Повышение по той или иной причине локальных концентраций реагентов должно было способствовать увеличению скоростей реакций первичных биологических соединений, а тем самым и скорости химической эволюции. Вы помните (гл. IV), что для ускорения синтеза аденина в водном растворе цианида аммония использовалась точка эвтектики многокомпонентной системы. Вполне возможно (гл. III), что глинистые минералы могли служить эффективными носителями, способными концентрировать на себе соединения, которые и подвергались затем дальнейшим превращениям [98].

Рассмотрим в качестве примера конденсацию аминоацетонитрила (который может быть синтезирован из HCHO , NH_3 и HCN) в присутствии каолина с образованием полиглицина [77]. Аминоацетонитрил ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) можно рассматривать как ангидрид, так как при его гидролизе образуется глицин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$); по этой причине его используют в реакции конденсации вместо аминокислоты. (Эту реакцию можно сравнить с синтезом предшественников полиаминокислот из цианида аммония в безводной среде, обсуждавшимся ранее в этой главе; обе эти реакции имеют много общего.) В типичном случае готовят смесь $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ с каолином и нагревают ее при температуре $130\text{--}135^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в отсутствие воды. Продукт экстрагируют разбавленным раствором NaOH . С помощью хроматографии в числе продуктов были обнаружены диглицин и триглицин. Эти результаты свидетельствуют о том, что на твердой поверхности протекала реакция конденсации, а после добавления водного основания происходил гидролиз до пептидов.

Ранее мы рассматривали другие примеры участия каолина в реакциях в качестве катализатора — это были синтез дисахаридов при облучении ультрафиолетом [99] и образование пирофосфата и аденозинтрифосфата при помощи дицианамида [48].

Используя цианат в качестве конденсирующего агента, в водном растворе из ортофосфата получали пирофосфат [100]. Однако при повышении концентрации фосфата с помощью апатита выход



Ф и г. 59. Предполагаемый механизм синтеза пирофосфата в водном растворе с участием цианата [100] (детали эксперимента описаны в тексте).

димера значительно возростал. Апатит синтезировали из NaH_2PO_4 и CaCl_2 . В типичном случае раствор цианистого калия (0,001 моль/л) встряхивали в присутствии апатита (реакцию проводили при 35 °C в течение 20 дней). Путем хроматографии в продукте был обнаружен пирофосфат, а также небольшие количества трифосфата. Выход не изменялся при добавлении кальция или магния. Максимальный выход составлял 27% и наблюдался при pH 6,5. Если реакцию проводили в тех же условиях, но в присутствии растворимой соли фосфата, то образовывалось менее 2% димера фосфата. Механизм, предложенный для этой реакции, предполагает участие в качестве промежуточного продукта карбамилфосфата (фиг. 59).

Апатит был использован также в качестве катализатора фосфорилирования нуклеозидов [101]. Протеканию этих реакций способствовало повышение температуры. Согласно предварительным данным, в системе происходило образование динуклеотидов. Это наводит на мысль, что такие минералы могли способствовать образованию фосфатсодержащих соединений, необходимых на последующих этапах биогенеза.

Присутствие лавовых пород способствует термической полимеризации аминокислот [102]. Обычно в лаве находят монтмориллонит [103]. Поэтому вполне возможно, что этот глинистый минерал был активным агентом, ускорявшим реакции пироконденсации.

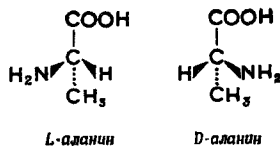
В этих экспериментах использовалось свойство глинистых минералов служить концентрирующими агентами; в их присутствии локальные концентрации реагентов возрастали и скорости соответствующих реакций увеличивались. Однако, как отмечалось в гл. III, адсорбция на глиноземах может иметь и неблагоприятные последствия. Димеризация глицина при участии дицианамид катализируется бентонитом — осадочной породой, содержащей монтмориллонит [75, 104]. В этом случае используется способность монтмориллонита адсорбировать амины [95]. Оказалось,

что выход дипептида зависит от количества добавленного минерала. Выход диглицина при соотношении 5 ммоль глицина на 1 мг бентонита более чем в 4 раза превышал выход в отсутствие минерала. Однако при соотношении 5 : 6 выход димера был вдвое ниже выхода в отсутствие минерала. Результаты этих экспериментов наводят на мысль, что при увеличении количества минерала, (а следовательно, и числа связывающих центров) из-за возрастания среднего расстояния между связанными молекулами глицина вероятность их взаимодействия уменьшается.

Для того чтобы убедиться в том, что описанные результаты зависят именно от способности глинистых минералов к ионному обмену, а не просто от наличия в реакционной среде твердой фазы, были проведены эксперименты с модельными соединениями [50]. В растворы, содержащие глицин, HCl и дицианамид, вместо бентонита добавляли тонкодисперсную целлюлозу или ее производные, способные обменивать ионы, — диэтиламиноэтилцеллюлозу и карбоксиметилцеллюлозу. Целлюлоза не влияла на выход дипептида, тогда как в присутствии ее производных выход димера возрастал приблизительно на 10%. Эти результаты свидетельствуют о том, что катализаторы, способствующие повышению локальной концентрации реагентов, не только обеспечивают уникальное окружение, отличающееся от обычного окружения в растворе, но способны также удерживать реагенты на своей поверхности достаточно продолжительное время, для того чтобы могли произойти интересные нас реакции.

Оптическая активность

Одно из характерных свойств живых систем состоит в том, что соединения с асимметрическим атомом углерода, входящие в их состав, в основном стереогомогенны. Вообще говоря, аминокислоты, например, могут существовать и в L- и в D-форме, которые являются зеркальными отображениями друг друга и несовместимы в пространстве. Одна из этих форм вращает плоскость поляризации вправо, а другая — влево:



Но по некоторым причинам за счет определенных механизмов, которые мы попытаемся раскрыть, эволюция природных полимеров, аминокислот, т. е. белков, привела к тому, что они состоят почти исключительно из L-аминокислот. Подобного же рода стереогомогенности

могенность (а следовательно, и оптическая активность) характерна также для полисахаридов и полинуклеотидов. Такая гомогенность достигается при помощи стереоспецифичных катализаторов (ферментов), отбирающих определенные изомеры до включения их в полимеры.

Поскольку такие стереоселективные катализаторы и поверхности, по-видимому, отсутствовали во времена абиотического синтеза, вполне вероятно, что в этих условиях возникали рацемические смеси L- и D-изомеров, несмотря на существование определенных ограничений, благодаря которым связывание носило упорядоченный характер, в чем мы уже имели возможность убедиться. Такое представление подтверждается тем фактом, что аланин, образующийся из смеси газообразных реагентов при облучении электронами, является рацематом (гл. IV). Точно так же при полимеризации аминокислот путем нагревания в значительной степени происходит рацемизация оптически активных реагентов [9]. В чем состоит конкретно преимущество стереогомогенности биополимеров, неясно. Было высказано предположение, что рацемические полиаминокислоты не способны (или способны в меньшей степени) образовывать α -спирали, а между тем это основной механизм структурной стабилизации оптически чистых (стереогомогенных) полипептидов (т. е. природных белков) [105, 106].

Так или иначе, оптическая активность современных биополимеров является фактом, и наша задача состоит в том, чтобы выяснить, каким образом могла появиться такая стереоспецифичность; необходимо решить, например, вопрос о том, каким образом мог осуществляться отбор L-аминокислот. Было предложено несколько механизмов, посредством которых можно было бы объяснить стереоселективность полипептидного синтеза. Некоторые исследователи полагают, что оптическая активность объясняется стереоспецифической полимеризацией, происходившей в предбиологический период на оптически активных поверхностях кварца [105]. Однако в том случае, когда при кристаллизации аминокислот для ориентации роста кристаллов использовали кварц, левовращающий кварц оказывал на D-аминокислоты почти такое же влияние, как и правовращающий кварц [107]. Было высказано предположение, что при полимеризации аминаоацетонитрила на каолините (см. выше) надлежащая ориентация образующейся полипептидной цепи служит направляющим фактором в присоединении боковых групп и таким образом обеспечивает образование остатков с одинаковым стереохимическим знаком на протяжении пептидной цепи [77]. Однако это предположение пока не проверено экспериментально.

Другое предположение заключается в том, что стереоспецифичный синтез происходил под влиянием поляризованного солнеч-

ного излучения [105]. Такая возможность была проверена экспериментально. Оказалось, что продукт полимеризации изученных соединений, образующийся в присутствии циркулярно поляризованного света, обладал очень небольшим вращением [108]. Кроме того, естественный свет поляризован в гораздо меньшей степени, чем свет, использовавшийся в этих экспериментах. Спонтанную кристаллизацию одного из оптических изомеров из рацемического раствора также, по-видимому, нельзя считать универсальным механизмом стереохимического отбора, так как в одних случаях при этом происходит кристаллизация L-лейцина, а в других — D-серина. Даже если этот процесс и осуществлялся в ходе дорбиологической эволюции, все же на его основе невозможно объяснить, почему произошел отбор одной из форм.

Еще один изученный механизм стереоспецифического отбора основан на преимущественном взаимодействии соответствующих аминокислотных остатков [109]. Полимеризация аминокислот с участием карбодиимидов приводит к незначительной рацемизации [110]. Конденсация аминокислот с отщеплением воды при участии дицианамидов происходит, по-видимому, по механизму, сходному с механизмом конденсации с участием карбодиимидов [39], о чем уже говорилось ранее. Поэтому в экспериментах с дицианамидом удастся исследовать степень стереоселективности полимеризации, основанной на природе взаимодействия аминокислотных остатков, участвующих в этом процессе (независимо от способов, которыми достигается их связывание). Однако результаты экспериментов по димеризации аминокислот с неполярными боковыми цепями в водных растворах свидетельствуют о том, что на этом уровне полимеризации не происходит стереоселективного отбора [109]. Иными словами, L-аминокислоты, по-видимому, реагируют с D-аминокислотами с такой же легкостью, как и с L-аминокислотами.

Исследование полимеризации N-карбоксиангидридов некоторых аминокислот в неводных растворах показывает, что в этом случае имеет место небольшая степень стереоселективности, которая обусловлена более интенсивным образованием α -спирали, о чем говорилось ранее [105, 106, 111]. Однако различия здесь невелики, так что эти результаты все еще не дают ответа на вопрос о том, почему в биологических системах происходит преимущественное накопление одного из изомеров.

Все высказанные соображения наводят на мысль об эксперименте, который еще только предстоит осуществить. Как говорилось ранее, реакционная способность аминокислот, поглощающих ультрафиолет, в пептидном синтезе увеличивается, когда падающий на них свет содержит ультрафиолетовые лучи. Если кислую рацемическую смесь триптофана ($\lambda_m = 5550$; $\lambda_{\max} = 278$ нм) облучать, например, циркулярно поляризованным ультрафиоле-

товым светом, то возможно, что образующиеся полипептиды будут обогащены одним из оптических изомеров. Хотя степень вводимых ограничений будет, по-видимому, невелика, эффект будет усиливаться за счет многократного повторения воздействия, а также в результате стереоселективных взаимодействий между уже существующими полипептидами и пептидсинтезирующими системами. Хотя главные участники процесса в данном случае — это лишь те немногочисленные аминокислоты, которые имеют боковые цепи, поглощающие ультрафиолетовые лучи, вследствие повышенной стабильности стереогомогенных полипептидов отбор будет до некоторой степени осуществляться и среди алифатических аминокислот. В результате повторных циклов и селективного процесса с обратной связью первоначально небольшие ограничения, которые сами по себе оказывают незначительное влияние на такой процесс, как синтез пептидной связи, если он протекает в один цикл, будут приводить к возрастанию степени стереоспецифического отбора. В любом случае эта идея должна быть проверена экспериментально.

7. ВЫВОДЫ

Теперь совершенно очевидно, что для объяснения реакций конденсации с дегидратацией, протекавших в условиях первобытной Земли, имеется несколько подходов. В этой главе был рассмотрен целый ряд условий проведения реакций конденсации; эксперименты проводились в безводной среде и в разбавленных водных растворах, при высоких и при низких температурах, в присутствии и в отсутствие ультрафиолетового излучения.

Какой бы метод ни применялся, необходимым условием было преодоление термодинамического барьера реакции отщепления молекулы воды. Успех, достигнутый при использовании самых разных условий, может означать, что лишь некоторые из исследованных систем моделируют истинные процессы первичного биогенеза. Однако это может также означать, что реакции конденсации с дегидратацией протекали на разных стадиях развития Земли или же одновременно, но в разных местах, т. е. опять-таки в самых разных условиях, но так, что в каждом случае состав образующихся продуктов был очень сходным. В предыдущей главе при рассмотрении синтеза α -аминокислот был сделан точно такой же вывод: отмечалось, в частности, что α -аминокислоты могут синтезироваться из разнообразных исходных реагентов с помощью различных источников свободной энергии.

Основное допущение, лежащее в основе экспериментов, моделирующих добиологические процессы конденсации, состоит в том, что как условия, так и реагенты были достаточно простыми. По этой причине, например, в модельных экспериментах по пептид-

ному синтезу не использовались дизамещенные карбодимиды. Мы отмечали, что некоторые из обсуждавшихся в этой главе подходов предполагают наличие весьма специфических условий. Примером может служить прямой синтез предшественников пептидов из HCN, с аммиаком в качестве катализатора в безводной среде. С геохимической точки зрения этот процесс представляется сомнительным в связи с последующей стадией, т. е. гидролизом. В природе обычно не наблюдается таких сверхрезких изменений условий в одном и том же месте. Подобного же рода сомнения возникают при рассмотрении тепловой модели химической эволюции, согласно которой синтез аминокислот совершается при температурах порядка 1000 °C, тогда как последующая их конденсация протекает при 160 °C. Хотя некоторые единичные случаи таких колебаний температуры описаны в литературе [11, 112], они, по-видимому, отнюдь не являются типичными. Однако, согласно выводам, сделанным на материале гл. III, вовсе нет нужды строго ограничивать условия экспериментов предполагаемыми общими условиями, так как эволюция живого могла в действительности протекать локально. При этом все же не следует выходить за рамки условий, известных нам из научного опыта. Один из таких сомнительных случаев — использование полиметафосфатов: до сих пор в природе не обнаружены минералы, которые содержали бы пирофосфат или полифосфаты [100]. С этой же точки зрения уязвимы эксперименты по пироконденсации с использованием полифосфатов. Пятиокись фосфора, которая, как вы помните, служит исходным реагентом при синтезе этилового эфира метафосфорной кислоты, не встречается в естественных условиях в земной коре. (О нестабильности этих фосфорсодержащих соединений в присутствии воды мы уже говорили.)

Возникает также вопрос о концентрации кислот и оснований в реакционной среде. Так, при проведении реакций с участием цианамида самые высокие выходы достигались при низких значениях pH. В гл. III мы говорили о том, что вопрос о pH воды в древних водоемах все еще остается нерешенным. Как бы то ни было, показано, что дипептиды могут быть получены с заметным выходом с использованием дицианамида также при нейтральных значениях pH, хотя при низких значениях pH выход значительно выше [47]. Поэтому уместно предположить, что и в средах с нейтральным pH по этому механизму могут возникать значительные количества пептидов.

Вопрос о состоянии окисления соединений, которые могли существовать на первобытной Земле, детально обсуждался в гл. III. Вы помните, что при синтезе полисахаридов путем кислотной вулканизации с успехом была применена H_3PO_3 . В то же время при пироконденсации аминокислот очень эффективным реагентом оказалась H_3PO_4 , в присутствии которой синтез происходил

при более низкой температуре. Таким образом, в данном случае мы также сталкиваемся с определенным расхождением.

Хотя мы не можем ожидать, что концентрации реагентов, принимавших участие в химической эволюции, были очень велики (гл. III), все же те модельные реакции, которые проводились с довольно высокими концентрациями веществ, заслуживают серьезного рассмотрения, ибо в более разбавленных смесях реагентов образуются, по-видимому, те же продукты, только с более низким выходом. Во многих обсуждавшихся нами экспериментах для обнаружения продуктов, образующихся с очень низким выходом, использовались также реагенты, меченные радиоактивными изотопами. Как указывалось в гл. II, в настоящее время считают, что химическая эволюция протекала на протяжении приблизительно 2 млрд. лет. Из этого следует, что те реакции, которые обеспечивают медленное, но непрерывное накопление необходимых продуктов, также могут иметь значение и потому заслуживают рассмотрения.

В связи с экспериментами, обсуждавшимися в данной главе, следует отметить, что на эволюцию биологически важных макромолекул могли оказывать заметное влияние те же слабые взаимодействия, которые играют в настоящее время ключевую роль в живых системах. Так, важнейшую роль в поддержании трехмерной структуры молекул современных белков играют относительно слабые нековалентные связи — гидрофобные и водородные. Результаты многих экспериментов из числа рассмотренных в данной главе свидетельствуют об упорядочивающем влиянии взаимодействий этого типа на вероятностные процессы, что приводит к возникновению уникальных макромолекулярных структур.

Данные, обсуждавшиеся в этой главе, с очевидностью свидетельствуют о том, что важнейшие для биогенеза реакции конденсации с отщеплением воды вполне могли протекать в тех условиях, которые, как полагают, существовали на первобытной Земле. В предыдущей главе уже говорилось о вероятном значении нитрилов в химической эволюции; в этой главе их роль получила дальнейшее обоснование.

Приходится признать, что образование продуктов конденсации, важных с точки зрения биогенеза, в условиях первобытной Земли было вероятным событием и могло иметь место в самых разнообразных условиях окружающей среды. Очень трудно установить, какая из рассмотренных моделей лучше отражает процессы, относящиеся к этой фазе химической эволюции. Однако, поскольку вообще доказано, что появление этих классов соединений в гипотетических условиях первобытной Земли — событие весьма вероятное, ответ на этот вопрос, в сущности, не так уж важен.

Итак, реакции образования соединений, необходимых для биогенеза, нельзя считать невероятными. Поэтому и происхождение

ние самой жизни можно рассматривать как последовательность вероятных реакций, обусловленную свойствами. внутренние при-
сущими самим примитивным реагентам в первобытных условиях. Можно полагать, что те стадии, которые следовали за появлением биологически важных соединений, происходили на той основе, которая была заложена на более ранних фазах химической эволюции. Не приходится сомневаться в том, что химические и физические законы, действовавшие на ранних стадиях эволюции, продолжали оставаться в силе и далее, вплоть до появления биологических систем. Вот эти-то более поздние этапы химической эволюции и будут предметом обсуждения в гл. VI и VII.

ЛИТЕРАТУРА

1. Borsook H., *Advan. Protein Chem.*, **8**, 128 (1953).
2. Latimer W. M., Hildebrand H. J., *Reference Book of Inorganic Chemistry*, p. 179, The Macmillan Company, New York, 1929.
3. Maillard C., *Ann. Chim.*, **1**, 519 (1914); **2**, 210 (1914).
4. Harada K., Fox S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2694 (1958).
5. Blout E. R., Linsley S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1947 (1952).
6. Fox S. W., Harada K., *Science*, **128**, 1214 (1958); Vegotsky A., Harada K., Fox S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3361 (1958).
7. Harada K., Fox S. W., *Arch. Biochem. Biophys.*, **86**, 274 (1960).
8. Harada K., *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **32**, 1007 (1959); Fox S. W., Harada K., Rohlfing, in: M. A. Stahmann (ed.), *Polyamino Acids, Polypeptides, and Proteins*, p. 47. The University of Wisconsin Press, Madison, Wis., 1962.
9. a. Fox S. W., Harada K., Woods K. R., Windsor C. R., *Arch. Biochem. Biophys.*, **102**, 439 (1963); b. Krampitz G., in: M. A. Stahmann (ed.), *Polyamino Acids, Polypeptides, and Proteins*, The University of Wisconsin Press, Madison, Wis., 1962; Fox S. W., Harada K., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3745 (1960); Krampitz G., *Naturwiss.*, **46**, 558 (1959).
10. Fox S. W., Harada K., *Arch. Biochem. Biophys.*, **86**, 281 (1960); Vegotsky A., Fox S. W., *Federation Proc.*, **18**, 343 (1959).
11. Fox S. W., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, pp. 289, 381, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
12. Pirie N. W., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life on the Earth*, p. 80, Pergamon Press, New York, 1959.
13. Kovacs J., Kovacs H. N., Konyves I., Czaszar J., Vajda T., Mix H., *J. Org. Chem.*, **26**, 1084 (1961).
14. Antrim R., M. S. thesis, Penn. State Univ., 1967.
15. Ponnamperuma C., Mack R., *Science*, **148**, 1221 (1965).
16. Moravek J., Skoda J., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **32**, 206 (1967); Skoda J., Moravek J., *Tetrahedron Letters*, **35**, 4167 (1966); Moravek J., *Tetrahedron Letters*, **37**, 1707 (1967); Beck A., Lohrmann R., Orgel L. E., *Science*, **157**, 952 (1967).
17. Schwartz A. W., Bradley E., Fox S. W., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 317, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).

- Schwartz A., Fox S. W., *Biochim. Biophys. Acta*, **87**, 696 (1964); **134**, 9 (1967).
18. Schramm G., Grottsch H., Pollmann W., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **1**, 1 (1962).
19. Schramm G., Grottsch H., Pollmann W., *Angew. Chem.*, **73**, 610 (1961); Schramm G., Wissman H., *Chem. Ber.*, **91**, 1073 (1958); Schramm G., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological System*, p. 299, Academic Press, Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
20. Langheld K., *Chem. Ber.*, **43**, 1857 (1910).
21. Bull H. B., *Introduction to Physical Biochemistry*, F.A. Davis Company, Philadelphia, 1964.
22. Кочетков Н. К., Будовский Э. И., Домский В. Д., Хромов-Борисов Н. Н., *Biochim. Biophys. Acta*, **80**, 148 (1964); Готтх Б. П., Слущкий О. И., *Biochim. Biophys. Acta*, **87**, 163 (1964).
23. Hayes F. N., Hansbury E., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4172 (1964).
24. Pollmann W., Schramm G., *Biochim. Biophys. Acta*, **80**, 1 (1964).
25. Van Wazer J., Callis C., Shooley J. N., Jones R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5715 (1956); Burkhardt G., Klein M. P., Calvin M., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 591 (1965).
26. Weill G., Klein M., Calvin M., *Nature*, **200**, 1005 (1963).
27. Kovacs J., Nagy H., *Nature*, **190**, 531 (1961).
28. Fischer E., *Chem. Ber.*, **39**, 471 (1906).
29. Miller S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2351 (1965); *Biochim. Biophys. Acta*, **3**, 480 (1957).
30. Lowe C. V., Rees M. W., Markham R., *Nature*, **199**, 219 (1963).
31. Calvin M., *A.I.B.S. Bull.*, **12**, 29 (1962).
32. Calvin M., Calvin G. J., Atom to Adam, *Am. Scientist*, **52**, 163 (1964).
33. Herrera A. L., *Science*, **96**, 14 (1924).
34. Khorana H. G., *Chemistry of Phosphate Esters of Biological Interest*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961; DeTar D. F., Silverstein R., Rogers F. F., *The Mechanism of the Reactions of Carbodiimides*, Florida State University, Tallahassee, Fla., 1965.
35. Bradbury J. H., Shaw D. C., *Australian J. Chem.*, **12**, 300 (1959); Sheehan J. C., Hess G. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1067 (1955).
36. Pink L. A., Hetherington A., *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 834 (1935).
37. Grube K., Kruger G., *Z. Physik. Chem.*, **86**, 65 (1913).
38. Madelung W., Kern E., *Ann.*, **427**, 1 (1922).
39. Steinman G., Kenyon D. H., Calvin M., *Biochim. Biophys. Acta*, **124**, 339 (1966).
40. Stolle S., Krauch K., *J. Prakt. Chem.*, **88**, 306 (1913).
41. Schimpl A., Lemmon R. M., Calvin M., *Science*, **147**, 149 (1965).
42. Hayatsu R., *Science*, **146**, 1291 (1964).
43. Dreschel D., *J. Prakt. Chem.*, **13**, 331 (1876).
44. Migrdichian V., *Chemistry of Organic Cyanogen Compounds*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1947.
45. Werner E. A., *J. Chem. Soc.*, **107**, 715 (1915).
46. Steinman G., Lemmon R. M., Calvin M., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **52**, 27 (1964).
47. Steinman G., Lemmon R. M., Calvin M., *Science*, **147**, 1574 (1965).
48. Steinman G., Kenyon D. H., Calvin M., *Nature*, **206**, 707 (1965).

49. Steinman G., *Protobiochemistry*, doctoral dissertation, University of California, Berkeley, Calif., 1965.
50. Steinman G., Cole M. N., Неопубликованные данные.
51. Lieben F., Molnar F., *Biochem. Z.*, **230**, 347 (1931); Lieben F., Urban F., *Biochem. Z.*, **239**, 250 (1931).
52. Ponnampерума С., Peterson E., *Science*, **147**, 1573 (1965).
53. Ponnampерума С., Mariner R., Sagan C., *Nature*, **198**, 1199 (1963); Ponnampерума С., Kirk P., *Nature*, **203**, 400 (1964); Reid C., Orgel L. E., Ponnampерума С., *Nature*, **216**, 936 (1967).
54. Ponnampерума С., Sagan C., Mariner R., *Nature*, **199**, 222 (1963).
55. Abelson P. H., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **55**, 365 (1966).
56. Grossenbacher K. A., Knight C. A., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 173, p. Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
- Oró J., *Nature*, **197**, 862 (1963).
57. Matthews C. N., Moser R. E., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **56**, 1087 (1966); Kliss R. M., Matthews C. N., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **48**, 1300 (1962); Moser R. E., Fritsch J. M., Westman T. L., Kliss R. M., Matthews C. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5673 (1967); Matthews C. N., Moser R. E., *Nature*, **215**, 1230 (1967) и личное сообщение.
58. West E. S., Todd W. R., Mason H. S., van Bruggen J. T., *Textbook of Biochemistry*, p. 1221, The Macmillan Company, New York, 1966.
59. Raper H. S., *Physiol. Rev.*, **8**, 245 (1928).
60. Nicolaus R. A., *Rass. Med. Sper. Anno IX*, Suppl. 1, 1 (1962).
61. Kenyon D. H., *Photochemistry of D, L-Phenylalanine*, doctoral dissertation, Stanford Univ., Stanford, Calif., 1964; Kenyon D. H., Blois M. S., *Photochem. Photobiol.*, **4**, 335 (1965); Blois M. S., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 19, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
62. Nakamura T., *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **2**, 111 (1960); Lerner A. B., *Advan. Enzym.*, **14**, 73 (1953); Mason H. S., *J. Biol. Chem.*, **172**, 83 (1948); Cromartie R. J. T., Harley-Mason J., *Biochem. J.*, **66**, 713 (1957).
63. Поляков Р., Верещагин А., *ДАН СССР*, **64**, 607 (1949).
64. Otokai K., Keime S., Nagai S., Yamamoto T., Fukushima S., *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **27**, 476 (1954).
65. Barker S. A., Grant S. A., Stacey M., Ward R. B., *J. Chem. Soc.*, 2648 (1959); *Nature*, **183**, 376 (1959).
66. Loiseleur J., in: P. B. Rotlier et al. (eds.), *Proceedings First International Photobiology Congress*, p. 167, H. Veenan and Zonen, Amsterdam, 1954.
67. Meggy A. B., *J. Chem. Soc.*, **851** (1953); **1444** (1956).
68. Oró J., Guidry J., *Arch. Biochem. Biophys.*, **93**, 166 (1961).
69. Oró J., Guidry J., *Nature*, **186**, 156 (1960).
70. Goda T., U. S. Patent 3,066,086, November 1962.
71. Mora P. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 685, 693, 3700 (1958); **81**, 5449 (1959); **82**, 3418 (1960); Mora P. T., in: S. W. Fox (ed.), *Origins of Prebiological Systems*, p. 281, Academic Press Inc., New York, 1965; Dutton G. S., Unrau A. M., *Can. J. Chem.*, **40**, 1196, 1479 (1962); Thompson A., Anno K., Wolfrom M. L., Inatome M., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1309 (1954).

72. Contreras G., Espejo R., Mery E., Ohlbaum A., Toha J., *Biochim. Biophys. Acta*, **61**, 718 (1962).
73. Abelson P. H., *Geol. Soc. Amer. Mem.*, vol 11, 67, 87 (1957); Abelson P. H. (ed.), *Research in Geochemistry*, p. 80, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1959; in: I. Berger (ed.), *Organic Geochemistry*, p. 431, Pergamon Press, New York, 1963; Vallentyne J. R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 157 (1964).
74. a. Vallentyne J. R., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 105, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966). б. Kroepelein H., *Fortschr. Mineral.*, **43**, 22 (1966).
75. Steinman G., *Science*, **154**, 1344 (1966).
76. Snell E., Metzler D., Logenecker J., **75**, 2786 (1953); Wieland T., Dose K., *Angew. Chem.*, **66**, 781 (1954).
77. a. Akabori S., *Science (Japan)*, **25**, 54 (1955); in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life on the Earth*, p. 189, Pergamon Press, New York, 1959; б. Akabori S., Okawa K., Sato M., *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **29**, 608 (1956); **30**, 937 (1957).
78. Steinman G., *Arch. Biochem. Biophys.*, **119**, 76 (1967); **121**, 533 (1967); Steinman G., Cole M. U., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **58**, 735 (1967).
79. Pattee H. H., in: F. F. Nord and C. H. Werkman (eds.), *Advances in Enzymology*, vol. 27, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1965.
80. Tristram G. R., Smith R. H., in: H. Neurath (ed.), *The Proteins*, vol. 1, p. 45, Academic Press Inc., New York, 1963.
81. Phillips D. C., *Sci. Am.*, **215**, 78 (1966).
82. Anfinsen C. B., in: P. D. Boyer et al. (eds.), *The Enzymes*, Academic Press Inc., New York, 1961.
83. Brown H., Sanger F., Kitai R., *Biochem. J.*, **60**, 556 (1955).
84. Kendrew J. C., *Science*, **139**, 1259 (1963).
85. Margoliash E., Schejter A., *Advan. Protein Chem.*, **21**, 113 (1966).
86. Tsugita A., Fraenkel-Conrat H., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **46**, 626 (1960); Anderer F. A., Handschuh D., *Z. Naturforsch.*, **17b**, 526 (1962).
87. Howard K. S., Shepherd R. G., Eigner E. A., Davis D. S., Bell P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3419 (1955).
88. Bromer W. W., Sinn L. G., Behrens O. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2807 (1957).
89. Geschwind I. I., Li C. H., Barnafi L., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 620 (1957).
90. Walsh K. A., Neurath H., *Proc. Acad. Sci.*, **52**, 884 (1964).
91. Tanaka M., Nakashima T., Benson A. M., Mower H. F., Yasunobu K. T., *Biochem.*, **5**, 1666 (1966).
92. Pattee H. H., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, Academic Press, Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
93. Syngge R. L. M., *Biochem. J.*, **39**, 351 (1945).
94. Lederberg J., *Science*, **131**, 269 (1960); **132**, 393 (1960); Horowitz N. H., Miller S. L., *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe*, **20**, 423 (1962).
95. Greenland D. J., Laby R. H., Quirk J. P., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 829 (1962); **61**, 2013, 2024 (1965).
96. Dawson R. M. C., *Data for Biochemical Research*, Oxford University Press, Fair Lawn, N.J., 1959.
97. Greenstein J. P., Winitz M., *Chemistry of the Amino Acids*, p. 564, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961.

98. Bernal J. D., *The Physical Basis of Life*, p. 34, Routledge and Kegan Paul, Ltd., London, 1951.
99. Goda T., U.S. Patent 3, 066, 086, November 1962.
100. Miller S. L., Parris M., *Nature*, **204**, 1248 (1964).
101. Ponnamperna C., Mack R., *Science*, **148**, 1221 (1965).
102. Fox S. W., *Nature*, **201**, 336 (1964).
103. Ries H., *Clays, Their Occurrence, Properties, and Uses*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1906.
104. Steinman G., неопубликованные данные.
105. Wald G., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **69**, 352 (1957).
106. Blout E. R., Doty P., Yang J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 749 (1957).
107. Seifert H., in: B. Becher (ed.), *Vom Unbelebten zum Lebendigen*, p. 68, Ferdinand Enke Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1956.
108. Kuhn W., Braun E., *Naturwiss.*, **17**, 227 (1929); Kuhn W., Knopf E., *Naturwiss.*, **18**, 183 (1930); Mitchell S., *J. Chem. Soc.*, 1829 (1930).
109. Steinman G., *Experientia*, **23**, 177 (1967).
110. Kovacs J., Kisfaludy L., Ceprini M. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 183 (1967).
111. Blout E. R., Idelson M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 497, 3857 (1956); Tsuruta T., Inoue S., Matsuura K., *Biopolymers*, **5**, 313 (1967).
112. Fox S. W., *Nature*, **201**, 335, 336 (1964).
113. Dose K., Ettre K., *Z. Naturforsch.*, **13B**, 784 (1958); McKusick B. C., Mochel W. E., Stacey F. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 723 (1960).

ГЛАВА VI

РАЗВИТИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ И ДИНАМИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

1. ВВЕДЕНИЕ

Основываясь на принципе биохимического подобия, обсуждавшемся в гл. I, мы теперь попытаемся исследовать те способы, посредством которых примитивные химические системы превращались в организованные автономные единицы. В настоящее время основной структурной и функциональной единицей организмов является клетка, и наша задача состоит в том, чтобы рассмотреть возникновение клетки со всеми ее важнейшими функциями — метаболической и экскреторной активностью, ассимиляцией, воспроизведением и т. п. — в условиях первобытной Земли.

По своей внутренней организации и составу живая клетка сильно отличается от той среды, в которой эта клетка находится. Такая автономность возможна отчасти благодаря существованию динамической пограничной структуры, называемой мембраной. Концентрация некоторых веществ в клетке может сильно отличаться от их концентраций в окружающей среде, так как перемещение веществ через мембрану в обоих направлениях (внутри и наружу) происходит избирательно; например, концентрация белка в теле амебы обычно значительно выше, чем в воде.

До сих пор мы обсуждали факты, свидетельствующие о том, что в ходе добиологической, химической эволюции, по-видимому, могли возникать все классы соединений, необходимых для будущего биогенеза. Поскольку метаболизм в его современном виде локализован в четко отграниченных от окружающей среды областях (клетках), наша задача состоит в отыскании тех возможных механизмов, посредством которых биологически важные мономеры и полимеры на стадии первичного биогенеза могли концентрироваться в индивидуальных частицах небольших размеров. Такое концентрирование, несомненно, способствовало дальнейшему усложнению.

Анализируя эту стадию биогенеза, мы должны исходить из сравнительно простых веществ и элементарных движущих сил. Хотя в это время уже могли существовать несложные протоферменты или другие органические катализаторы, интегрированных систем реакций, аналогичных таким современным системам, как, например, гликолиз или цикл трикарбоновых кислот, по-видимому, еще не существовало. Поэтому исследование свойств относительно

простых молекулярных систем, возможно, даст нам ключ к выяснению процессов развития протоклетки.

Результаты экспериментов, о которых мы собираемся говорить, позволяют представить себе в общих чертах картину эволюции примитивных клеток. И снова, как и прежде, когда речь шла о других стадиях химической эволюции, мы не можем быть уверенными в том, что мы действительно наблюдаем события, характерные для первичных стадий развития живых систем. Однако в целом эти наблюдения свидетельствуют о том, что уже в простых соединениях и условиях заложена некоторая информация о движущих силах эволюции протометаболизма и протоклеток. По существу схема событий, протекавших на стадии первичного биогенеза, носит гипотетический характер и основана на результатах экспериментов, имитирующих гипотетические условия этой древней стадии эволюции. Совершенно неясно, почему возникла клеточная организация и по какой причине развился метаболизм. Однако, поскольку и то и другое характерно для современных биологических систем, совершенно очевидно, что эти события составили в свое время существенный этап первичного биогенеза. В то же время, как мы вскоре увидим, соединения, которые могли возникать в ходе химической эволюции, проявляют явно выраженную тенденцию к самоорганизации и морфогенезу. Таким образом, вопрос о том, почему, для какой надобности возникла клетка с ее метаболизмом, становится менее существенным. Проблема заключается в другом, а именно в том, чтобы описать те явления и механизмы, которые лежат в основе самого этого события.

2. ПРИМИТИВНЫЙ МЕТАБОЛИЗМ

Организация как биодинамическое свойство

Современные живые клетки обладают сложной, высокоорганизованной системой реакций, катализируемых ферментами. Специализированные компоненты клеток улавливают солнечную энергию и превращают ее в энергию химических связей, запасаемую в форме АГФ, глюкозы и подобных им соединений. Другие клетки способны расщеплять эти соединения и использовать образующуюся энергию для поддержания своей внутренней целостности и для роста. Вполне вероятно, что простейшие протоклетки не имели интегрированных систем биохимических реакций, аналогичных, тем которые существуют в современных клетках. Скорее всего эти первичные развивающиеся единицы живой материи использовали для поддержания своей структуры вещества, которые поставались в результате простых реакций при действии малоэффективных катализаторов.

Необходимо выяснить, каким образом пространственно разобщенные и, казалось бы, вовсе не связанные между собой процессы могли объединиться в единичные метаболизирующие системы. Вероятно, это самый трудный вопрос, стоящий на пути окончательного выяснения проблемы происхождения жизни. Системы, которые можно называть «живыми», скорее всего не появились внезапно, но возникали постепенно за счет ряда все более сложных событий. Иными словами, эволюционирующие системы до того, как они достигли современного уровня организации, прошли через ряд усложняющихся уровней становления. Очевидно, для того чтобы определить, на какой стадии эволюционирующая молекулярная система может считаться *живой*, необходимо еще раз рассмотреть важнейшие признаки современных живых систем, с тем чтобы выработать соответствующие критерии. Сформулировать определение живого крайне трудно. Во всех живых клетках протекает метаболизм, в процессе которого происходит поглощение питательных веществ, переваривание, энергетические превращения, ассимиляция, секреция и экскреция. Клетки реагируют на раздражение и способны к воспроизведению. Однако реакция на раздражение в общем виде не является уникальной способностью живых клеток; так, скажем, кусочек сахара «реагирует» на нагревание в присутствии кислорода превращением в продукты окисления. Подобным же образом при изменении температуры происходят обратимые превращения аллотропных состояний элементарной серы [1].

Не является уникальным свойством живых систем и способность их к росту, ибо этой способностью обладают также кристаллы [2]. Точно также и репродуктивную функцию нельзя считать тем свойством, на основе которого мы можем счесть данный объект живым; ведь, скажем, амeba, лишенная ядра, будучи живой, не способна тем не менее к воспроизведению [3]. Она еще долго сохраняет свои обычные метаболические функции и все характерные свойства живых систем, за исключением способности к размножению. Протоцитки могли расти за счет непрерывного накопления веществ, проходящих через избирательно действующие мембраны и каталитически превращающихся в различные протоклеточные компоненты. Деление в таком случае могло бы происходить по достижении некоторого критического размера, когда клетка уже не в состоянии сохранять интактность за счет сил поверхностного натяжения. В результате клетка должна делиться на меньшие единицы, каждая из которых имеет необходимые для ее функционирования компоненты (например, катализаторы и мембраны).

Вероятно, уникальным свойством живых систем служит изменчивость в совокупности с воспроизведением. Сущность процесса биологической эволюции состоит в том, что сохраняются те организмы, которые случайно приобрели черты, повышающие их

выживание. Точно так же эволюция протобиологических систем могла зависеть от случайного приобретения тех или иных полезных признаков, например подходящих катализаторов. Эти благоприобретенные вещественные преимущества могли затем передаваться потомству посредством только что описанных механизмов. На основе данных о важнейшей организующей роли, которую играют в клетке нуклеиновые кислоты, сформировалось убеждение, будто ни одна система не может обладать биодинамическими свойствами, если она не содержит полимеров, управляющих ее функциями [4]. Однако имеются многочисленные факты, свидетельствующие о том, что наличие нуклеиновых кислот вовсе не обязательно. Например, упорядоченные биологически важные пептиды в гипотетических примитивных условиях первобытной Земли могли образовываться в отсутствие нуклеиновых кислот [5]. Предполагаемые в этом случае процессы развития напоминают дарвиновскую эволюцию живых организмов, зависящую от случайных мутаций генотипов; однако между ними имеется и существенное отличие, которое заключается в том, что первичные изменения затрагивают физико-химические свойства систем. Изменения на этой предполагаемой «донуклеиновой» стадии могли происходить путем случайного возникновения механизмов и реакций, повышающих вероятность выживания. Таким образом, примитивная эволюция не обязательно должна была протекать в присутствии нуклеиновых кислот.

В поисках тех главных критериев, на основе которых мы можем считать ту или иную систему живой, мы обнаруживаем, что при соответствующем подборе реагентов и катализаторов каждую биологическую функцию можно моделировать *in vitro*. Однако в этих условиях реакция часто менее эффективна и протекает с меньшей скоростью, чем *in vivo*. Было показано, например, что скорость клеточного дыхания практически не поддается измерению в системах *in vitro* с участием ферментов, находящихся в растворе, в отличие от того, что имеет место *in vivo*, когда ферменты находятся в упорядоченном полутвердом состоянии в митохондриальной мембране [6]. Точно так же известно, что коллоидные свойства живой протоплазмы (их мы подробно обсудим позже) способствуют усилению каталитической активности благодаря гетерогенному характеру системы, в которой происходит адсорбция и ориентация реагирующих молекул [7]. Изменения коллоидных свойств клеток могут непосредственно влиять на ферментативную активность [8, 9]. Смеси клеточных компонентов *in vitro* всегда лишены многих свойств, присущих интактной клетке.

Нет ничего сверхъестественного в тех способах, какими клетка способна организовывать изолированные реакции в единое упорядоченное целое. Эта координация, несомненно, управляется обычными химическими и физическими законами. Поэтому при

решении вопроса о том, является ли данная система живой или неживой, крайне существенным (по не единственным) критерием служит наличие у нее свойств, допускающих организацию протекающих в ней реакций в единое динамическое целое. В этом смысле сложная машина, скажем штамповочный пресс, не может быть названа живой, так как она не использует для своего существования и сохранения вырабатываемые ею материалы (в разбираемом случае это будут металлические листы). Не отвечает таким требованиям даже машина, в которой запрограммировано само восстановление и самовоспроизведение, поскольку она не в состоянии улучшить свою конструкцию за счет селективного отбора из внешней среды тех или иных факторов, повышающих эффективность ее работы. Она не способна также к самосборке из составных частей без управляющего воздействия другой запрограммированной машины или человека.

Из того, о чем мы уже говорили ранее и о чем еще будет речь впереди, следует, что развитие первичных биологических свойств есть выражение присущей самим образующимся соединениям тенденции и в соответствующих условиях, по-видимому, неизбежно. В таком случае основная проблема состоит в поисках тех предбиологических механизмов, которые способствовали объединению до того изолированных реакций в координированную систему — эволюционирующий организм. Истинность некоторых положений, выдвинутых в связи с этим вопросом, должна быть проверена экспериментально.

Биологическая активность простых соединений

Прежде всего необходимо исследовать биологическую активность тех соединений, которые, как мы полагаем, могли образовываться в условиях первобытной Земли. Было показано, что нагревание глюкозы с аспарагином приводит к образованию никотиновой кислоты [10]. Этот синтетический продукт, как выяснилось, обладает биологической активностью. Известно, что трипептид глутатион обладает до некоторой степени свойствами окислительно-восстановительного агента [11]. Этот тример был синтезирован из свободных аминокислот при участии дицианамида [12].

Активный центр гидролитического фермента химотрипсина содержит остаток гистидина [13]. Этот остаток, очевидно, служит основным катализатором. При фотоокислении остатка гистидина фермент утрачивает активность. На модельных системах было показано, что имидазол, входящий в молекулу гистидина, сам по себе может служить катализатором гидролиза, хотя и менее эффективным, чем фермент [14]. Удалось синтезировать модельные пептиды, содержащие гистидин и другие аминокислоты в той же

последовательности, в какой они присутствуют в химотрипсине [15]. Эти пептиды проявляли каталитическую активность при гидролизе модельного эфира, *п*-нитрофенилацетата, и стереоселективность при гидролизе антиподов этерифицированных производных фенилаланина. Однако эти синтетические гистидин- и серинсодержащие пептиды не вызывали деградации сывороточного альбумина, который в норме служит субстратом химотрипсина [16]. Эти эксперименты показывают, что низкомолекулярные пептиды способны к ограниченной неспецифической ферментоподобной активности. Вероятнее всего, на ранних стадиях действовали катализаторы именно такого типа, не столь строго специфичные и высокоактивные, как высокомолекулярные белки с их трехмерной структурой. Можно ожидать, что биологические системы, по мере того как возрастала их сложность, становились все более совершенными.

Ранее мы уже отмечали, что многие процессы в клетке протекают с большей эффективностью благодаря коллоидным свойствам цитоплазмы. Например, липидные капельки в протоплазме обычно стабилизируются за счет образования защитной коллоидной оболочки [3]. Далее, белки — это макромолекулы, активность которых часто зависит от их коллоидных свойств. Вероятно, все дело здесь в специфических процессах, протекающих на поверхностях вообще и поверхностях раздела в частности. Исходя из этого предположения был задуман и поставлен следующий эксперимент. Получали коллоидные мицеллы из *N*- α -миристоил-L-гистидина и бромида петильтриметиламмония [17]. Оказалось, что скорость гидролиза *п*-нитрофенилацетата и *п*-нитрофенилкарбоната в такой двухфазной системе значительно выше, чем скорость их гидролиза в присутствии имидазола или гистидина в свободном виде в водном растворе. Кинетика этого процесса наводит на мысль, что в данном случае имеет место катализ на поверхности раздела. Хотя в этой реакции участвовали более сложные вещества нежели те, которые, вероятно, встречались в условиях первобытной Земли, эти результаты все же свидетельствуют о том, что двухфазные коллоидные системы с успехом могли в свое время способствовать каталитическому ускорению интересующих нас реакций.

Было, далее, обнаружено, что гетерогенный характер поверхности раздела (вода — масло) служит причиной быстрого окисления линолевой кислоты молекулярным кислородом: дело в том, что если смесь переводили в гомогенное состояние, добавляя этанол, то никакого окисления не происходило [18]. Катализ в коллоидных системах будет обсуждаться более детально несколько позднее в этой главе.

В эксперименте со стиолом был продемонстрирован простой случай каталитической активности, основанной на структурной

организации [19]. Сначала железопорфирин, подобный тому, который входит в состав гемоглобина, связывали с полистирольной матрицей в присутствии окиси углерода. Затем окись углерода удаляли. Оказалось, что образовавшийся полимер, подобно гемоглобину, способен обратимо связывать O_2 и CO .

На большом числе примеров было показано, что каталитическая активность ферментов есть результат взаимодействия с субстратом вполне определенных остатков в полипептидах. Например, активный центр химотрипсина имеет такую последовательность аминокислот: глицин — α -аспарагиновая кислота — серин — глицин [20]. В гл. V мы говорили о том, что в добиологический период аминокислоты соединились отнюдь не беспорядочно. Напротив, по-видимому, возникали некоторые «предпочтительные» последовательности. Биологическое значение таких последовательностей находится под вопросом. В гл. V было показано, что существует прямая связь между избирательностью соединения аминокислот друг с другом при небιологическом синтезе полиаминокислот и частотой некоторых пептидных последовательностей в современных белках. Такое упорядочивание происходит в отсутствие нуклеиновых кислот. Для того чтобы рассмотреть еще один возможный биологический аспект таких процессов упорядочивания, было изучено образование последовательности аминокислот, характерной для активного центра химотрипсина [5]. В растворе, содержащем аспарагиновую кислоту, серин и дицианамид, выход α -аспарагилсерина — дипептида, входящего в состав активного центра химотрипсина, — повышался при добавлении в реакционную смесь N,N -диметилформамида. Вы помните, что химотрипсин представляет собой пептидазу, т. е. фермент, гидролизующий пептидные связи. Пептидная связь — это по существу амидная связь. Таким образом, в присутствии амида, скажем диметилформамида, связывание аминокислот с этим потенциальным субстратом приводит, по-видимому, к повышению скорости образования дипептида, являющегося частью активного центра фермента. Иными словами, потенциальные субстраты, возможно, служили матрицами, на которых могли возникать протоферменты. Согласно классической модели ферментативной активности (модель «ключ — замок»), фермент специфически связывается с определенными субстратами [21]. Только что упомянутые факты наводят на мысль, что в ходе добиологической эволюции «ключ» (субстрат) сам мог способствовать формированию «замка» (фермента). Следовательно, специфичность и характер образующихся ферментов определялись типами потенциальных субстратов, доступных в процессе формирования ферментов. И в этом случае опять-таки не было нужды в нуклеиновых кислотах.

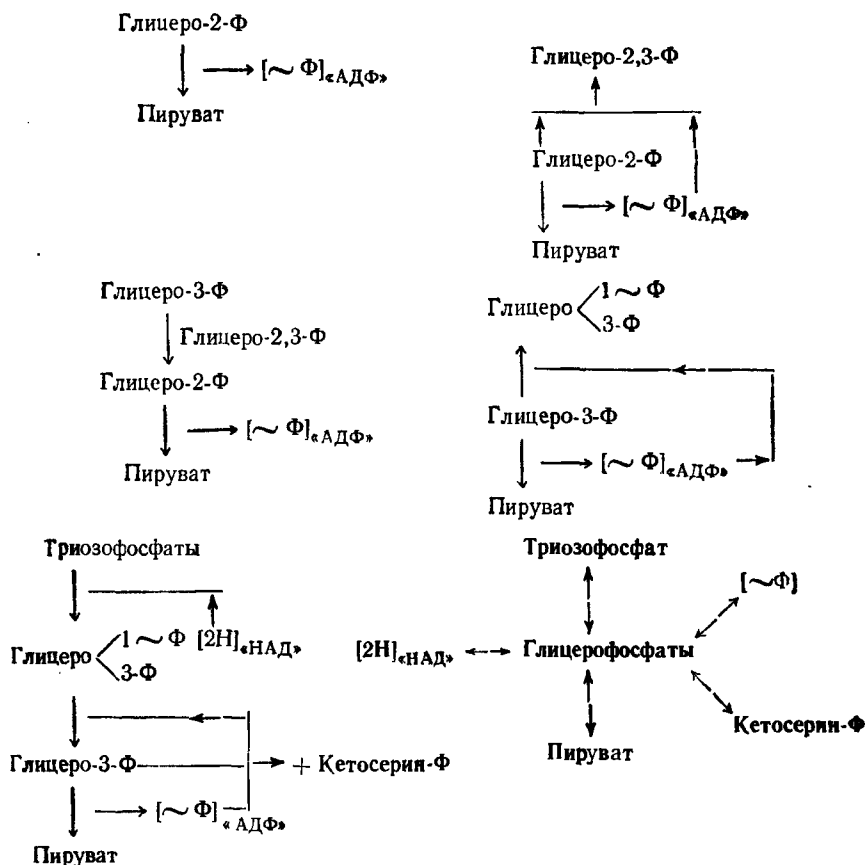
Протеиноид, о котором шла речь в гл. V, синтезированный посредством нагревания смеси аминокислот в отсутствие воды,

обладает, по-видимому, некоторой ферментативной активностью [22]. Во-первых, при добавлении к этому полимеру глюкозы выделялся CO_2 . Во-вторых, протсинтез, по-видимому, катализировал также гидролиз *n*-нитрофенилацетата (впрочем, эту реакцию ускоряют также многие более простые соединения) [13, 14]. Впоследствии, однако, оказалось, что препараты полимера были заражены бактериями [23].

Другое свойство живых систем — аутокатализ (наблюдаемый в некоторых биосинтетических путях, например при образовании гема), а на более высоком уровне сложности — самовоспроизведение. В гл. V мы отмечали, что синтез пептидной связи в присутствии дицианамидов представляет собой аутокаталитический процесс, т. е. такой процесс, при котором скорость образования пептидных связей возрастает по мере увеличения количества полимерного материала [24—26]. Имеются данные, свидетельствующие о переносе информации между полипептидом и пептидсинтезирующей системой [27]. Информация, присущая уже синтезированному полимеру, избирательно ограничивала реакцию димеризации, оказывая на нее регулирующее воздействие. Таким образом, не исключено, что многие организующие свойства, считавшиеся ранее уникальным атрибутом нуклеиновых кислот, присущи также полипептидам.

Развитие метаболизма

Другая подлежащая рассмотрению проблема — природа координации в эволюции протометаболизма. Вполне вероятно, что для наиболее примитивных форм метаболизма было характерно гетеротрофное питание [8]. Ранее уже отмечалось, что химическая эволюция в изобилии обеспечивала самые ранние протобиологические системы готовой «пищей». Одно из подтверждений того, что примитивный метаболизм был именно гетеротрофным, заключается в следующем: многие современные автотрофные организмы способны к гетеротрофному питанию, если их вынуждают к этому обстоятельства, однако противоположный переход никогда не наблюдается. В свое время должен был наступить момент, когда наиболее легко усваиваемые питательные вещества (*A*) оказались полностью израсходованными; тогда те эобионты (примитивные прототипы живых клеток), которые были способны производить *A* из других доступных соединений (*B*), получили преимущество [28]. Когда снизилось в свою очередь количество вторичных питательных веществ (*B*), возникла необходимость в образовании *A* и *B* из *C* и т. д. Приобретение соответствующих катализаторов, ускоряющих эти реакции, определяло степень усложнения этого процесса. Хотя эта модель в той форме, в какой она была первоначально предложена [28], оперирует достаточно сложными фер-



Ф и г. 60. Гипотетические стадии добиологической эволюции метаболических систем, начиная с глицеро-2-фосфата [29].

Эта гипотеза известна под названием гипотезы «стержневых реакций» («reaction core»). Она учитывает несколько аспектов современного метаболизма.

ментами и, следовательно, не отражает, видимо, первичных процессов, она тем не менее позволяет представить себе, каким образом могло происходить координирование соответствующих реакций также и в тех условиях, когда были доступны более простые катализаторы.

Ход эволюции метаболических систем, при котором происходит пополнение одного или более израсходованных соединений, рассмотрен более детально. Одним из возможных веществ, играющих роль питательного вещества В (согласно только что рассмотренной схеме), является глицеро-2-фосфат (вещество А должно напоминать АТФ) [29]. Можно представить себе, что про-

стые реакции с участием этого эфира фосфорной кислоты могли служить исходным пунктом для возникновения важнейших метаболических путей — фосфорилирования с образованием макроэргических продуктов, окислительно-восстановительных превращений с использованием триозофосфатов в качестве переносчиков водорода, синтеза аминокислот и сахаров и образования промежуточных метаболитов (фиг. 60). До сих пор еще не было показано экспериментально, что такие реакции могут происходить неферментативным путем. Однако если реакции, изображенные на этой схеме, могут иметь место в действительности, то они будут отображать эволюцию метаболических путей, при которой каждый раз возникает одна стадия, протекающая при участии катализатора. Такое предположение выглядит вполне правдоподобным.

Вероятнее всего, прямая (автотрофная) утилизация сульфата, азота, двуокиси углерода, водорода и кислорода возникла после появления соответствующих порфиринов (это, вероятно, происходило на более поздней стадии). Возможные пути возникновения таких соединений в условиях первобытной Земли были рассмотрены в гл. IV. Было высказано предположение, что на самых ранних стадиях эволюции метаболизма катализ необходимых реакций осуществляли находящиеся в воде катионы [30]. Одной из таких реакций могла быть реакция восстановления перекиси водорода до воды ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Гидратированный ион Fe^{3+} сам по себе способен повышать скорость спонтанного разложения перекиси водорода. Согласно предположениям, присоединение порфиринового кольца к этому катиону сопровождается тысячекратным возрастанием каталитической активности. Таким же образом может происходить ускорение других реакций, протекающих с участием ионов железа. Высказано также предположение, что железопорфирины способны катализировать свое собственное воспроизведение, поскольку в их синтезе имеется, по-видимому, стадия окисления. В гл. IV мы видели, что такое явление действительно наблюдалось в лаборатории.

Те примитивные системы, которые использовали пигментные сенсibilизаторы, имели дополнительные способы более эффективной утилизации органических соединений [8]. Примером может служить прямое фотосинтетическое фосфорилирование. Современные организмы используют различные фосфорилированные соединения, в частности аденозинтрифосфат (АТФ), для запасаания и переноса необходимой энергии в форме химических связей. Исходя из принципа биохимического подобия, мы приходим к заключению, что появление фосфорилирующего механизма, возможно с участием фотосинтетического процесса, было необходимым этапом развития.

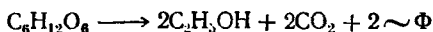
Были произведены эксперименты, позволившие пролить свет на сущность наиболее примитивных процессов фотосинтетического

фосфорилирования [31]. Процессы такого типа могли служить постоянным источником АТФ за счет использования солнечной энергии. Оказалось, что при облучении смеси железопорфирина, фосфата, имидазола и АДФ при помощи лампы накаливания или кварцевой лампы с парами иода в этой системе происходило образование АТФ. Было обнаружено, что промежуточным продуктом этой реакции служит 1-фосфоимидазол; при этом достигается также фосфорилирование АМФ до АТФ. Реакцию проводили в N,N-диметилацетамиде. Подобным же образом при фотовосстановлении в атмосфере азота с последующим окислением кислородом воздуха в растворе порфирина, имидазола, АМФ и ортофосфата происходила реакция фосфорилирования. (Возможные способы возникновения каждого из этих классов реагентов в условиях первобытной Земли уже были рассмотрены нами в предыдущих главах.) Было показано, что фосфорилирование происходило на стадиях окисления, по-видимому, в результате образования 1-фосфоимидазола, который использовался далее для фосфорилирования АМФ или АДФ. Одним из возможных активных промежуточных продуктов, участвующих в сопряжении процесса переноса электронов с фосфорилированием в митохондриях, считается фосфогистидин [32]. Таким образом, любая простая окислительно-восстановительная система, которая под воздействием солнечного излучения может фосфорилировать имидазол, способна, по-видимому, осуществлять примитивное фотосинтетическое фосфорилирование. Это пример реакции, которую могли бы использовать примитивные метаболические системы для пополнения исчерпанного запаса необходимых соединений, богатых энергией. До сих пор, однако, не удалось показать, что такая реакция может происходить в водном растворе.

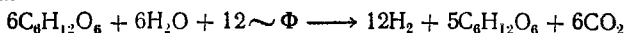
Поскольку усовершенствование метаболизма до его современного уровня явилось результатом сложных взаимодействий многих физико-химических факторов, а также факторов окружающей среды, общий путь развития, по которому могло идти такое усложнение, может быть представлен следующей гипотетической схемой. Вполне вероятно, что первые многостадийные метаболические системы были анаэробными, так как в примитивной атмосфере имелся избыток водорода, а кислород, по-видимому, отсутствовал [33]. Источником энергии для этих примитивных систем, вполне доступным в первобытных условиях, было ультрафиолетовое излучение, видимый свет, ионизирующее излучение, тепло и химическая энергия. В реакциях, происходивших в этих метаболических системах, по-видимому, принимали участие простые реагенты. Постепенно содержание кислорода в атмосфере сильно возросло, а содержание водорода снизилось, однако метаболизм все еще оставался анаэробным. Поскольку соединения, использовавшиеся эволюционирующими системами (которые к этому вре-

Анаэробная фаза

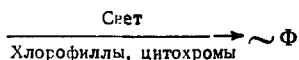
1. *Брожение* как источник химической энергии; побочный продукт — CO_2 например:



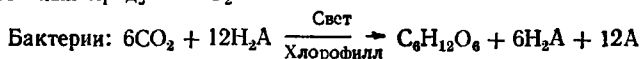
2. *Гексозомонофосфатный цикл*; метаболический водород для процессов восстановления



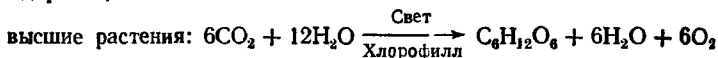
3. *Фотофосфорилирование*; образование макроэргических фосфатов за счет световой энергии



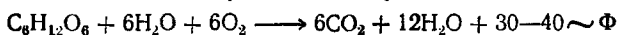
4. *Фотосинтез*; образование новых органических веществ за счет световой энергии; побочный продукт — O_2



Водоросли,

*Аэробная фаза*

5. *Дыхание*; метаболическая энергия за счет процессов окисления



Φ и г. 61. Предполагаемый путь эволюции энергетического метаболизма [34].

мени уже проявляли свойства, характерные для живых систем), были теперь значительно более сложными, они могли эффективно использовать излучение видимой части спектра. Довольно скоро запасы органических веществ, возникшие в ходе добиологической химической эволюции, были исчерпаны, и живые клетки для удовлетворения своих энергетических потребностей начали использовать процессы фотовосстановления. Теперь эти системы были защищены от воздействия ультрафиолетового излучения озоном. Наконец, фотосинтез с участием хлорофилла привел к накоплению в атмосфере больших количеств кислорода и стало возможным возникновение аэробных дыхательных систем. Этот весьма гипотетический (хотя бы потому, что он не был воспроизведен экспериментально) процесс эволюции можно представить так, как это сделано на фиг. 61 [34]. Активный фосфат, образовавшийся на стадии 1, мог затем служить источником энергии для других реакций. На стадии 3 солнечный свет использовался непосредственно, а это требовало появления металлопорфиринов. Эволюция аэробного дыхания привела в конечном счете к возникновению наиболее эффективного способа использования химической энергии (стадия 5). Вопрос о том, каким образом появились катализаторы, необходимые для действия этих сложных систем, и каким

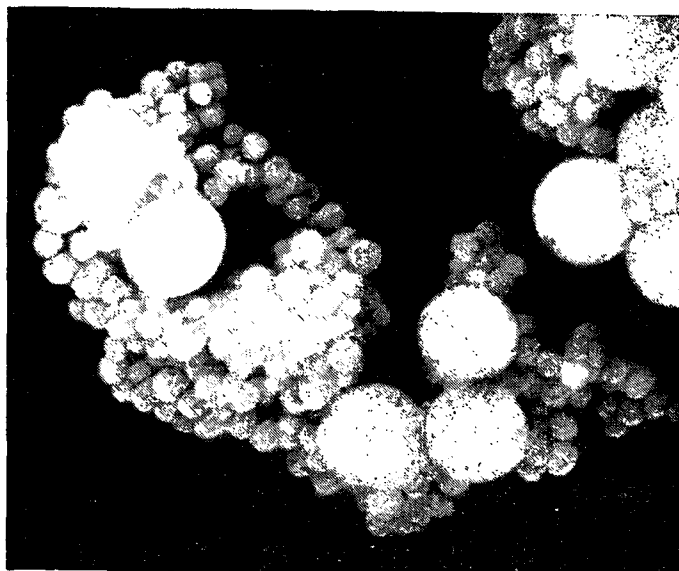
образом возникла такая эффективная координация каталитических процессов, остается перешенным.

Нельзя предположить, что в результате химической эволюции в океанах создалась достаточно высокая концентрация веществ для того, чтобы в них как в единой системе могли происходить процессы метаболической эволюции — размеры океанов для этого слишком велики; поэтому необходимо исследовать вопрос о том, каким образом происходило локальное накопление веществ. Иными словами, предстоит выяснить механизмы возникновения пограничных структур, обеспечивающих локальное накопление веществ, которые оказывались частично отделенными от внешней среды, так что вся система приобретала способность к полунезависимому развитию.

3. МОРФОГЕНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ СИСТЕМ

Примитивные газы

Для проверки предположения, согласно которому образующиеся в экспериментах с пропусканием искровых разрядов продукты могут обладать такими свойствами, которые способны обусловить в конечном счете появление протоклеток, был проведен эксперимент с облучением электронами простых смесей метана, аммиака, водорода и воды; продукты были тщательно изучены на предмет образования микросфер. В этом эксперименте в качестве источника энергии использовали электрический разряд [35]. После воздействия электрическими разрядами в течение 48 ч можно было наблюдать появление мельчайших телец сферической формы. При длительности облучения 624 ч наблюдалось образование сферических объектов диаметром до 0,26 мкм. Они изображены на фиг. 62. С помощью стандартных микробиологических методов было показано, что эти объекты не являются бактериальным загрязнением. Прежде чем исследовать с помощью электронного микроскопа, их собирали путем центрифугирования при небольших скоростях и промывали. Возможность проведения таких операций свидетельствует о структурной стабильности объектов. Химический анализ твердого материала показал, что он содержит 10,3% углерода, 1,9% водорода и 1% азота; его плотность превышает 1,8. Эти результаты говорят о том, что в сферических тельцах содержится большое количество неорганического материала; возможно, это силикаты, экстрагированные из боросиликатного стекла, из которого сделан прибор, в результате контакта с аммиаком. Такого рода процесс нельзя полностью исключить из числа возможных событий, происходивших на первобытной Земле, поскольку обычный песок — это силикат, который мог и в свое время служить обильным источником строительного



Ф и г. 62. Сферические твердые частицы, образующиеся при пропускании искровых разрядов через смесь CH_4 , H_2 и H_2O в течение 624 ч [35].
Крупные сферы — гранулы полистирольного латекса, добавленные для визуального (под электронным микроскопом) сравнения размеров частиц.

материала. При кислотном гидролизе сфер были обнаружены соединения, которые, судя по их хроматографическому и колориметрическому поведению, представляют собой аминокислоты.

Альдегиды и нитрилы

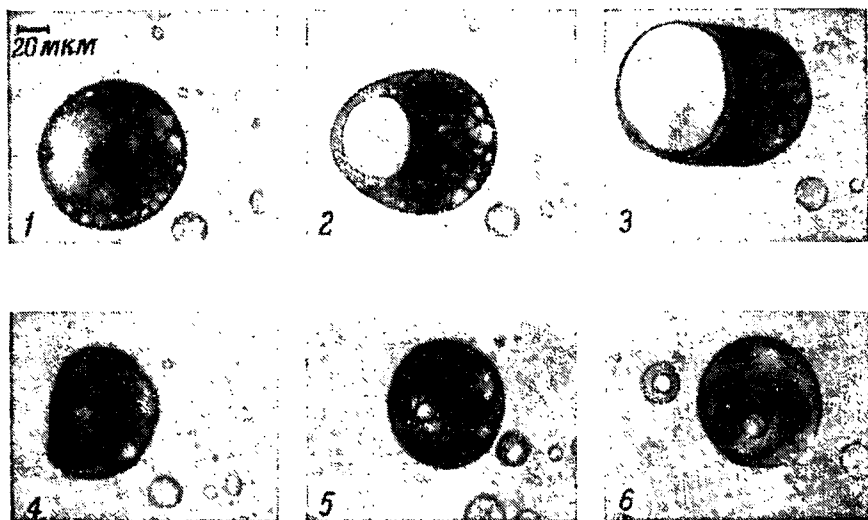
Альдегиды и нитрилы — это обычные промежуточные продукты синтезов, проводимых с пропусканием искровых разрядов. Их способность к самоконденсации в соответствующих условиях была продемонстрирована на нескольких примерах, рассмотренных в предыдущих главах. Было показано также, что их взаимодействие друг с другом, возможно, имеет отношение к процессу первичного возникновения протоклеток. Изучена одна из таких систем, специфически использующая тиоцианат аммония (NH_4SCN) и формальдегид (HCHO) [36]. Оказалось, что при растворении тиоцианата аммония в HCHO после инкубации в течение нескольких часов появляются активные микроскопические структуры, напоминающие живые клетки. В предыдущих главах отмечалось, что в таких же условиях образовывались аминокислоты, пептиды и полисахариды. Этот морфогенетический эксперимент повторяли

многократно, и каждый раз образовывалось большое число разнообразных форм, очень сходных с живыми клетками. У них наблюдалось движение содержимого, образование вакуолей и перемещение в пространстве. Такое сходство с живыми клетками отражено в термине *плазмогения*, используемом при описании этих форм и вообще данного явления.

Эти эксперименты были продолжены. Оказалось, что образование микросфер ускоряется под действием ультрафиолетового излучения [37]. При использовании этого вида энергии можно работать с более разбавленными (от 0,025 до 0,75 моль/л) водными смесями реагентов. Как и в случае микросфер, образующихся в растворах полиаминокислот (см. ниже), включение цинка в формальдегид-тиоцианатные структуры приводило к появлению АТФ азоподобной активности. Химическую природу образующихся в таких экспериментах макромолекул установить не удалось.

То, что и тиоцианат аммония, и формальдегид могли присутствовать на первобытной Земле, было показано в экспериментах, обсуждавшихся в гл. IV. Типичные сферы, образующиеся в этой реакционной смеси, имели диаметр от 1 до 5 мкм [37]. Когда на периферию капли, содержащей формальдегид-тиоцианатные микросферы, помещали воду, образовывались более крупные (от 10 до 100 мкм в диаметре) структуры, в которых наблюдалось интенсивное внутреннее движение. Было обнаружено, что эти микросферы способны накапливать красители из окружающей среды. Вакуоли, появившиеся в микросферах, передвигались постепенно к поверхности и выходили во внешнюю среду (фиг. 63). Во многих случаях по своим химическим и физическим свойствам эти микросферы напоминают некоторые микронскопаемые, обсуждавшиеся в гл. II.

Об очевидной центральной роли цианида в процессах химической эволюции неоднократно говорилось в предыдущих главах. Исследование реакций с участием цианида было продолжено; показано, что нагревание 1 моль/л NH_4CN при 90 °C в течение 4 ч приводит к образованию микросфер [38]. На электронных микрофотографиях эти структуры выглядят очень похожими на микросферы, образующиеся в других экспериментах, рассматриваемых в этой главе. При гидролизе микросфер в их составе найдены гуанидин, гликоциамин, мочевины, глицин, аланин, аспарагиновая кислота, лизин, серин, треонин, гистидин, α -аминомасляная кислота, орнитин и глутаминовая кислота (сравните эти результаты с результатами соответствующих экспериментов, рассмотренных в гл. IV и V). Присутствие гистидина особенно важно ввиду его возможной роли в только что рассматривавшихся процессах протометаболизма. Аминокислоты этих микросфер, по-видимому, не связаны между собой пептидными связями, как об этом можно судить по отрицательной биуретовой реакции и нечувствитель-



Ф и г. 63. Микрофотографии, сделанные с помощью центрифужной съемки, по которым можно проследить процесс выхода вакуолей из сферических тел, образовавшихся из формальдегида и тиоцианата аммония [37].

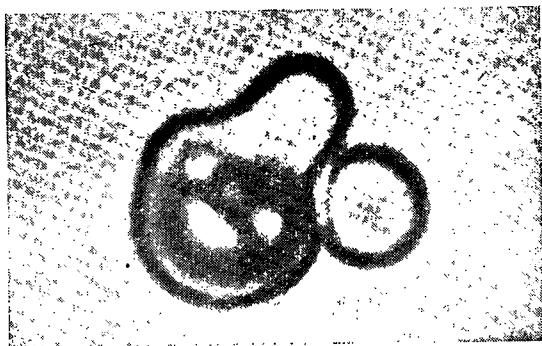
ности к трипсину, а также по отсутствию в инфракрасных спектрах полос, характерных для пептидных связей.

Простота реагентов, использованных в этих экспериментах, моделирующих развитие протоклеток, наводит на мысль, что соединения, которые вполне могли образовываться в процессе химической эволюции, обладают способностью организовываться в сложные надмолекулярные структуры. Эти образования могли бы далее выступать в качестве матриц, на основе которых могли протекать дальнейшие стадии биогенетической эволюции. Мы должны помнить о том, что ни эту, ни любую другую модельную систему, обсуждаемую в данной главе, нельзя рассматривать как живую. В этих экспериментах всего-навсего представлены способы, посредством которых локально могли возникать отграниченные участки среды, проявляющие многие свойства, необходимые для развития биодинамической системы. Из-за присущей цианидным микросферам способности к динамическому взаимодействию с окружающей средой и к локальному концентрированию важнейших соединений их можно рассматривать как пример возможного предшественника последующих более высоких уровней организации.

Простые органические и неорганические реагенты

В табл. 19 приведены данные, согласно которым аминокислоты могут синтезироваться при выдерживании водных растворов полиоксиметилена и нитрата на солнечном свете. Эти эксперименты были продолжены, и было показано, что при действии солнечного света на водные растворы, содержащие аминокислоты, сахарозу и хлорное железо, образуются пептиды [39]. Этот эффект обусловлен совместным воздействием солнечных и космических лучей, так как если реакционную смесь защищали непрозрачным матерчатым экраном, то выход пептидов снижался, а при использовании свинцового экрана выход равнялся нулю. В типичном случае 0,1%-ный раствор глицина облучали в кварцевом сосуде. Через 300 ч в растворе накапливалось заметное количество глицилглицина. Этим же методом получали смешанные пептиды, которые идентифицировали хроматографией на бумаге после гидролиза. Когда синтез пептидов проводили в присутствии двухвалентных катионов, отмечалось появление пирофосфатазоподобной активности, т. е. способности увеличивать скорость гидролиза пирофосфата до ортофосфата. Хотя эта активность наблюдалась также в необлученных образцах, в облучавшихся растворах она была выше. После кипячения активность исчезала. Оказалось также, что помимо пептидов в этих условиях происходит образование частиц, которые можно наблюдать под микроскопом. Эти сферические структуры по своей морфологии напоминают простые клетки и были названы «джейвану», что в переводе с санскрита означает «частицы жизни». Фосфатазная активность сосредоточивается в этих частицах, тогда как в водной среде она соответственно уменьшается.

Эксперимент был повторен следующим образом. Водный раствор молибденовой кислоты, полиоксиметилена и хлорного железа выдерживали на ярком солнечном свете [39]. Введение молибдата было подсказано его ролью в биохимии растений. Через 600 ч раствор помутнел. При исследовании под микроскопом в нем были обнаружены сферические тельца диаметром от 0,28 до 0,5 мкм. Они были подвижными, имели снаружи похожие на мембрану структуры и темное содержимое. В темноте появления сфер не наблюдалось. При освещении в течение 1000 ч диаметр образующихся сфер возрастал до 1—1,5 мкм и на них появлялись структуры, напоминающие почки (фиг. 64). При гидролизе продукта были обнаружены аминокислоты. Здесь перед нами другой способ образования отграниченных от внешней среды структур, напоминающих клетки, с отличным от состава внешней среды внутренним составом. Описанные структуры и все связанные с ними явления нельзя объяснить наличием бактериального загрязнения, так как эксперимент проводился в асептических условиях;



Ф и г. 64. Частицы «джейвану», проявляющие тенденцию к почкованию. Такие структуры появляются при выдерживании на солнечном свете водной смеси молибдата, полиоксиметилена и хлорного железа [39].

при микроскопическом исследовании бактерии обнаружены не были и, кроме того, микросферы не росли на бактериальных средах.

В другом эксперименте по синтезу микросфер использовали аутокаталитическое образование окиси меди из фелинговой жидкости в присутствии сахара [39]. В этом случае микросферы образовывались без облучения. Продукт нагревали и использовали в качестве затравки. Оказалось, что сферы, образующиеся в холодной реакционной смеси в присутствии этой затравки, со временем увеличиваются в размерах и числе, что свидетельствует о наличии процессов роста. Появление почек свидетельствовало также о размножении. Добавление молибдата аммония к реакционной смеси ускоряло процесс почкования. Возрастание числа микросфер шло быстрее при добавлении в реакционный сосуд смеси аравийской камеди с сахарозой. Введение солей приводило к ускорению движений микросфер и их роста. Было показано, что сферы, образовывавшиеся в присутствии окиси меди, на 48,8% состоят из меди, на 4,2% — из углерода и на 0,3% — из азота. В разбавленных смесях реагентов наблюдались в основном процессы почкования, тогда как число микросфер увеличивалось со временем очень медленно. В этих микросферах была обнаружена каталазоподобная активность (способность ускорять разрушение перекиси водорода). Очень медленное исчезновение этой активности при диализе свидетельствует о том, что продукт имеет не слишком большие и не слишком малые размеры.

Было показано, что таким же способом протоцитки могут образовываться в системах с другими комбинациями аминокислот [39]. У таких микросфер имелись вакуоли, включения и внешние стенки, что говорит в пользу предположения, согласно которому

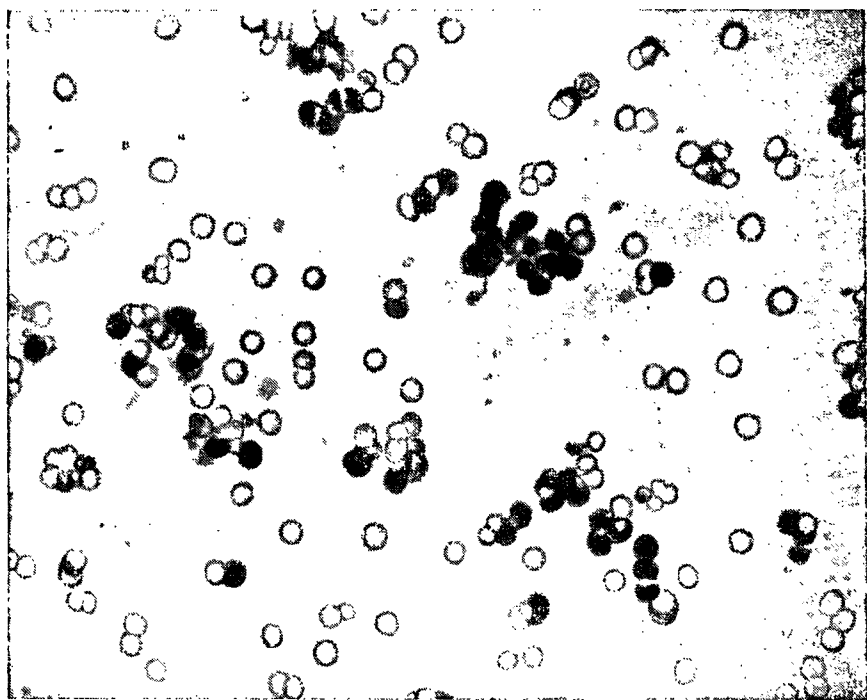
такие структуры могли служить эффективными примитивными клеточными формами. Эти микросферы поглощали красители, следовательно, они способны взаимодействовать с окружающей средой; они также проявляли другие свойства, характерные для живых клеток, — способность к росту, размножению и осуществлению локальных каталитических процессов. Веским аргументом в пользу данной модели служит тот факт, что такие микросферы образуются в результате взаимодействий очень простых и притом самых разных молекул.

Необходимо помнить, что микросферы, образующиеся во всех обсуждаемых экспериментальных системах, проявляют лишь некоторые признаки, свойственные живым клеткам; многие клеточные функции у них отсутствуют. Поэтому каждый тип микросфер можно рассматривать только как частную модель. Мы попытаемся проанализировать свойства, характерные вообще для всех предлагаемых моделей, а затем составить общее заключение о возможном характере первичного развития проглекгок.

Полимеры аминокислот, полученные путем пироконденсации

Образование полимеров аминокислот посредством пироконденсации обсуждалось в гл. V. Там же говорилось о том, что получающиеся полиаминокислоты (называемые протеиноидами) по ряду свойств напоминают природные белки. Однако многие связи, содержащиеся в этих синтетических полимерах, в природных белках современных организмов обычно не встречаются. Немаловажно и то обстоятельство, что при повышенных температурах возможно разложение аминокислот. Однако все это не умаляет возможной роли такого рода явлений в процессе первичного биогенеза. Прежде всего неизвестно, действительно ли все пептидные связи в наиболее примитивных белках представляли собой α -связи. Кроме того, сейчас принято считать, что в процессе химической эволюции аминокислоты, а также другие биологически важные вещества могли образовываться в больших количествах, что до некоторой степени компенсировало их последующее термическое разложение.

Было обнаружено, что эти полимеры аминокислот обладают интересным свойством, которое могло иметь отношение к образованию протоклеток. Когда кислые протеиноиды кипятили в воде и затем охлаждали, появлялись небольшие сферические структуры, названные *микросферами* [40—42]. Типичный препарат микросфер представлен на фиг. 65. Обычный диаметр микросфер составляет около 2 мкм. При кипячении 15 мг протеиноида в 3 мл морской воды в течение 1 мин и последующем охлаждении раствора образовывалось от 10^6 до 10^8 микросфер. Препараты микросфер можно было хранить несколько недель, и в течение всего этого времени



Ф и г. 65. Микросферы, образующиеся при кипячении полимера аминокислот (протейноида) в воде.

Протейноид был синтезирован посредством пироконденсации безводных мономеров [406]

они сохраняли свою структурную целостность. Микросферы были собраны путем центрифугирования в течение 5 мин со скоростью 3000 об/мин. При этом форма и целостность их сохранялись. При добавлении солей размеры микросфер менялись (табл. 28). По-видимому, этот эффект является осмотическим и свидетельствует о взаимодействии между внешней и внутренней средой. Обычно наиболее отчетливые микросферы образовывались из тех протейноидов, которые были получены посредством пироконденсации 18 наиболее распространенных аминокислот. Полиглицин и полиаспарагиновая кислота не давали микросфер.

Было обнаружено, что микросферы, приготовленные из кислых протейноидов, поглощали краситель при окрашивании по Граму, но были грамотрицательными, тогда как микросферы, полученные из основных протейноидов, были грамположительными [42]. Как полагают, этот факт свидетельствует о сходстве в составе поверхности протейноидных микросфер и бактерий. Ис-

Таблица 28

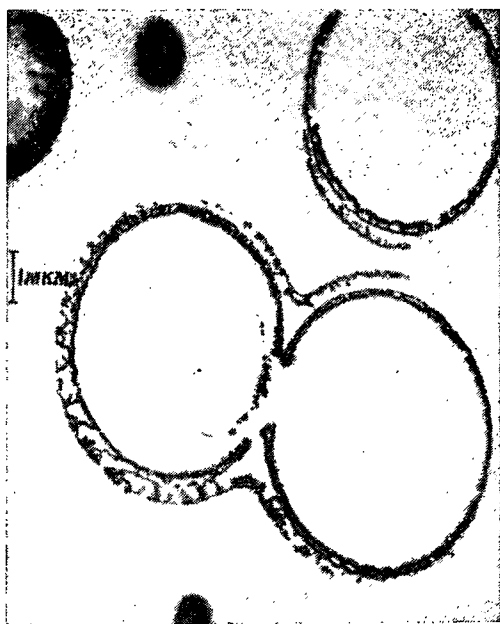
Влияние на диаметр протеиноидных микросфер концентрации хлористого натрия в водном растворе [40a]

Концентрация ¹⁾ раствора хлористого натрия, %	Диаметр микросфер, мкм
0,15	1,4
0,31	1,6—1,8
0,63	1,6—1,8
1,25	2,3—2,7
2,5	2,0—2,1
5,0	0,7—0,9
10	0,4—0,6
20	Микросферы почти полностью отсутствуют

¹⁾ Концентрация солей в морской воде в настоящее время составляет примерно 3,4% [43].

следования с помощью светового микроскопа говорят о наличии двойной границы [41]. Это предположение было подтверждено с помощью электронно-микроскопического исследования срезов микросферы, фиксированных четырехокисью осмия. На рис. 66 представлена электронная микрофотография, на которой отчетливо видна двуслойность поверхностной структуры. Этот эксперимент свидетельствует также о стабильности микросфер. Важно отметить, однако, что внешние оболочки этих протеиноидных микросфер обычно значительно тоньше элементарной мембраны живых клеток.

Если внимательно изучить микрофотографию, приведенную на фиг. 65, можно прийти к выводу, что некоторые микросферы могут делиться пополам [41]. Это предположение подтверждается также при изучении микрофотографий, полученных с помощью центрифферной съемки. На микрофотографиях микросфер обнаруживаются выросты в виде почек, диаметр которых обычно составляет менее 1 мкм. При выдерживании микросфер в растворе почки, как правило, появлялись через 1—2 недели. Почки удаляли посредством механического, термического или электрического воздействия и собирали центрифугированием [44]. Их окрашивали кристаллическим фиолетовым и переносили в раствор, насыщенный термическим протеиноидом (при 37 °C). Инкубация раствора при 25 °C приводила через 30—90 мин к увеличению размеров почек, что свидетельствует о росте за счет материала из внешней среды.

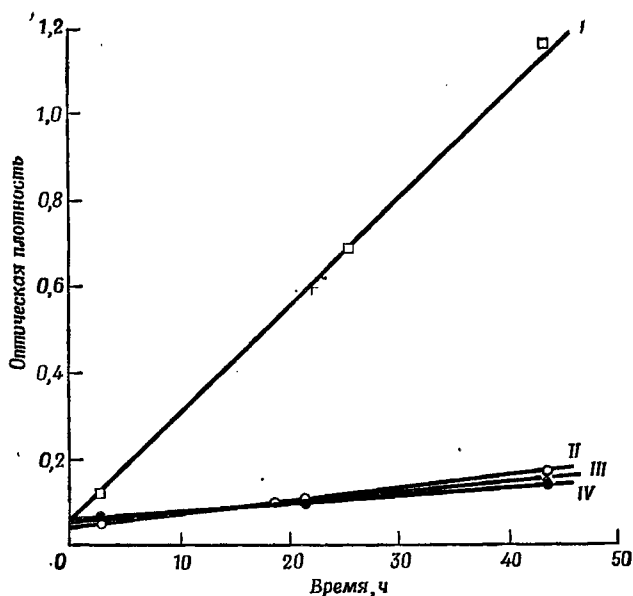


Ф и г. 66. Электронная микрофотография окрашенных протеиноидных микросфер (см. фиг. 65).

Можно наблюдать деление и наличие двуслойной границы [41].

Когда к суспензии микросфер прикладывали незначительное внешнее давление, наблюдалось образование цепочек [41]. При более высоком давлении наблюдалось разрушение структур. При добавлении к суспензии микросфер основного белка, например гистона, поверхность микросфер становилась шероховатой (по внешнему виду).

В некоторых условиях протеиноидные микросферы обнаруживали ферментоподобную активность. Такие микросферы были получены из протеиноида и свежеприготовленной гидроокиси цинка [41]. Синтез микросфер проводили обычным образом. Промытые микросферы испытывали на способность гидролизовать аденозинтрифосфат, используя при этом известную способность двухвалентных катионов катализировать гидролиз АТФ. Результаты представлены на фиг. 67. Такой эффект не наблюдался в присутствии протеиноидов, не содержащих цинка. Хотя гидролитический эффект был прямо пропорционален количеству присутствующего цинка, никакого возрастания активности по сравнению с той, которая наблюдалась для эквивалентного количества самого цинка, не отмечалось. Однако в этом эксперименте был проде-



Фиг. 67. Аденозинтрифосфатазная активность цинк-содержащих микроферментов.

Оптическая плотность отражает интенсивность окраски молибдата и служит мерой высвобождения фосфата. Сферические структуры образуются путем охлаждения нагретой водной смеси протейноида и гидроокиси цинка [41]. I — микроферменты, промытые 5 раз; II — тремя промывными вода; III — пяти промывными вода; IV — контроль с АТФ.

монстрирован возможный механизм локализации гидролитической функции. Другие аспекты катализа в протейноидах рассмотрены в гл. V.

Как полагают, термическая модель химической эволюции, детально обсуждавшаяся в гл. IV и V, отражает события, которые могли происходить, например, в сухих или содержащих небольшое количество воды областях вблизи вулканов. Была предпринята попытка убедиться в том, что этот процесс и сейчас может происходить в подобных условиях. Для этого приготовили смесь безводных аминокислот, которую в течение 3—4 ч нагревали при 170 °С в присутствии обломков лавы [45]. Продукт промывали 1%-ным водным раствором хлористого натрия и исследовали полученную водную фазу. В этой системе были обнаружены многочисленные микроферменты.

В экспериментах, которые до сих пор рассматривались в этой главе, были продемонстрированы морфогенетические потенции, присущие даже очень простым соединениям. В следующем разделе мы исследуем способность к самоорганизации макромолеку-

лярных коллоидных систем и установим, насколько их поведение адекватно действительным проявлениям жизнедеятельности клетки.

4. МОРФОГЕНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Разгадка многочисленных проявлений клеточной активности лежит, по-видимому, в коллоидных свойствах протоплазмы. Коллоидные системы характеризуются наличием частиц, размер которых колеблется в пределах от 1 до 1000 нм [46, 47]. Такие структуры отчетливо можно наблюдать с помощью электронного микроскопа. Обычно эти частицы не проходят через поры целлулоидных мембран, так что такие мембраны могут действовать как сита, задерживающие коллоидные частицы и пропускающие частицы меньшего размера. Коллоидные частицы диффундируют значительно медленнее, чем частицы меньшего размера. Ионы натрия диффундируют в воде в 20 000 раз быстрее, чем альбумин — белок, обладающий коллоидными свойствами. Наличие зарядов на поверхности коллоидных частиц приводит к появлению между частицей и окружающей средой пограничного слоя и, таким образом, обуславливает их взаимодействие друг с другом. Это свойство может служить также причиной взаимодействия между коллоидными частицами. Коллоидные системы могут быть гомогенными (например, белок, растворенный в воде) и гетерогенными (например, двухфазная суспензия канель масла в воде).

Коллоидная теория организации клеток, впервые сформулированная в 1925 г., дает основу для понимания многих явлений, наблюдаемых в живой протоплазме [3, 46, 47]. Так, соответствие клеточных явлений теории коллоидной химии позволяет понять способность протоплазмы к периодическим изменениям вязкости (например, при движении протоплазмы у слизистых грибов миксомицетов). Клетку можно рассматривать как многофазную, гетерогенную коллоидную систему.

Клеточные экстракты

Указание на то, что соединения, из которых состоит клетка, сами несут информацию, необходимую для их организации в структуры, подобные клетке, было получено в следующем эксперименте [48]. Эфирорастворимую (липиды) и водорастворимую (белки) фракции мозга животного отделяли друг от друга. После объединения этих фракций можно было наблюдать с помощью светового микроскопа небольшие шаровидные структуры; некоторые из этих сферических телец содержали более мелкие шарики, а на периферии имели жгутикоподобные структуры. Было пока-

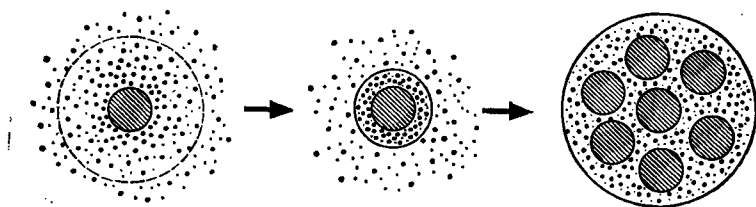
зано, что эти тельца постепенно увеличиваются в размерах. Выдерживая реакционные смеси в стерильных условиях, оказалось возможным сохранять эти структуры в течение длительных промежутков времени. Многие свойства сферических телец изменялись в зависимости от рН окружающей среды. Тельца окрашивались родамином, суданом и нильским голубым.

Живые клетки характеризуются, помимо всего прочего, уникальной морфологией и химическим составом [48]. Как мы уже указывали ранее, живая клетка обладает также координированной системой реакций синтеза и распада, способностью к воспроизведению посредством роста и деления и способностью реагировать на изменения в окружающей среде. Более основательное обсуждение характерных свойств живых клеток можно найти в любом хорошем пособии по физиологии клетки. Для наших целей достаточно отметить, что структуры, образуемые при воссоединении экстрактов из тканей мозга, обладали некоторыми особенностями, характерными для живых клеток. По своему внешнему виду сферические тельца напоминали клетки, да и состояли они, естественно, из соединений тех же типов, что и живая клетка. Поскольку в белковой фракции присутствовали ферменты, наблюдалось потребление кислорода и выделение CO_2 . При инкубации этих структур, названных *аутосинтетическими клетками*, в течение нескольких часов наблюдалось явление, напоминающее клеточное деление. При добавлении в среду солей менялись электрофоретические свойства сфер, по-видимому, в результате компенсации зарядов на их поверхности. Было обнаружено, что тепло и рентгеновские лучи, обычно вредоносные для живых клеток, оказывали деструктивное воздействие и на аутосинтетические клетки.

Все эти наблюдения подтверждают предположение, согласно которому тем самым соединениям, из которых состоит клетка, присущи свойства, необходимые для организации клеточных образований. Поэтому можно думать, что протоклетки появились в первобытных условиях тогда, когда посредством любого из способов, обсуждавшихся в предыдущих главах, возник необходимый для этого материал. Хотя смеси, использовавшиеся для образования аутосинтетических клеток, весьма сложны и скорее всего не могут служить моделью ранних стадий биогенеза, тем не менее явление самоорганизации, наблюдаемое в этих смесях, имеет близкое отношение к нашей проблеме.

Коацерваты

Из всего сказанного можно сделать вывод, что к проблеме происхождения протоклеток можно подойти, исходя из принципов коллоидной химии. Один из возможных подходов к моделирова-



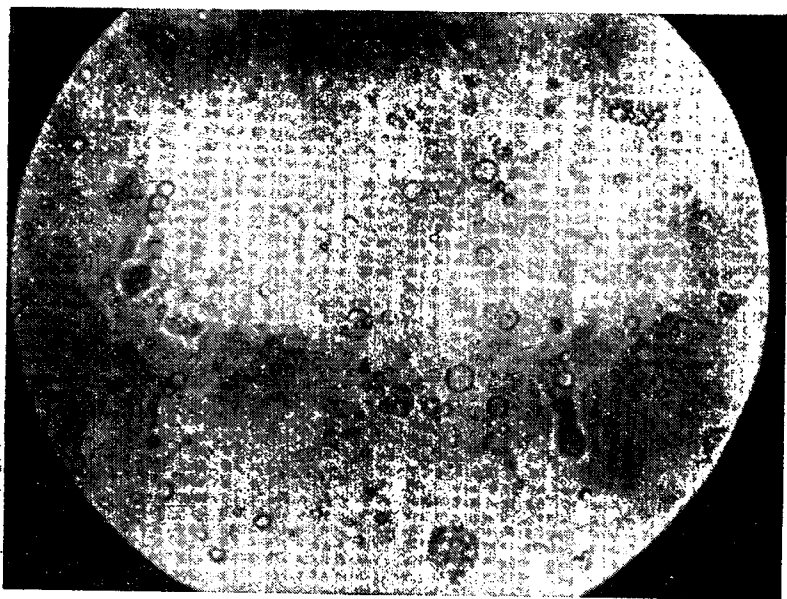
Ф и г. 68. Предполагаемая модель коацервации.

Коллоидные частицы объединяются, причем вытесняется сольватационная вода, что приводит к образованию плотной сферы. Точками обозначены молекулы воды, заштрихованными кругами — макромолекулы [47].

нию процессов возникновения примитивных клеток в лабораторных условиях — поиск простых явлений коллоидной природы, которые могли бы протекать в добиологический период.

Примером подобных явлений служит коацервация. Это явление будет рассмотрено здесь детально, поскольку коацерватные системы обладают многими свойствами, выявляемыми и в других моделях, и, кроме того, на них удастся изучать общие принципы развития протоклеток. Однако важно осознать, что коацерватная модель сама по себе (подобно другим обсуждаемым моделям) может рассматриваться только как частный ответ на проблему происхождения клеток, поскольку для нее характерны лишь некоторые свойства, присущие современным клеткам. И все же эта модель весьма полезна для экспериментальных целей: она позволяет вывести общую гипотетическую схему развития протоклеток и, кроме того, служит стимулом для дальнейших экспериментов.

Полагают, что простые коацерваты образуются в результате изменений в гидратной оболочке, окружающей коллоидные частицы [47] (фиг. 68). Большое число таких частиц объединяется, причем вытесняется вода. Таким образом, любой агент, способствующий частичному обезвоживанию, может ускорять образование коацерватов. В комплексных коацерватах процесс ассоциации ускоряется еще и за счет притяжения зарядов противоположного знака, находящихся на поверхности взаимодействующих частиц. Согласно современной теории, сродство различных поверхностных групп коллоидной частицы к растворителю, например к воде, снижается по мере увеличения сродства к поверхностным группам других частиц. Так, если в водном растворе олеата калия медленно возрастает концентрация KCl , то в конечном счете образуется двухфазная система. В верхней фазе появляются небольшие капельки — это и есть коацерваты. Добавленная соль конкурирует с молекулами растворителя (вода), и в результате ослабления взаимодействия между растворенными молекулами и растворителем происходит ассоциация длинноцепочечных жирных кислот. При этом образуются сферические мицеллы. Коацервации подвергаются



Ф и г. 69. Комплексный коацерват, образованный из гистона (основной белок) и полиадениловой кислоты [52].

также белки. Комплексные коацерваты образуются, скажем, из положительно заряженной желатины и отрицательно заряженного гуммиарабика. Такие же комплексные коацерваты образуются из основного белка, например гистона, и нуклеиновой кислоты (фиг. 69). Возможны и другие комбинации. Интересно отметить, что коацервация может происходить в очень разбавленных растворах [47]. Коацерваты обладают многими морфологическими признаками, характерными для клеточных включений, таких, как вакуоли и липидные капельки [49].

Было высказано предположение, что явление коацервации могло служить примитивным механизмом образования протоклеток [8, 50—52]. В настоящее время детально исследуется возможная роль первичных коацерватов в процессе возникновения протоклеток, так как совершенно очевидно, что в древней гидросфере присутствовали соли и что к этому времени уже были синтезированы крупные молекулы, которые могли служить материалом для коацерватов. Коацервация могла бы обеспечить возникновение отграниченных от внешней среды микропространств, в которых далее происходило локальное развитие протометаболических последовательностей реакций.

В коацервате не только обеспечивается обособление внутренней среды от внешней посредством образования границы, но достигается также возможность для взаимодействия содержимого с внешней средой по типу открытой системы. Обычно большинство коацерватов стабильно в пределах относительно узкой области рН. Коацерватные капли можно отделить от маточного раствора посредством центрифугирования при небольших скоростях. При центрифугировании с высокими скоростями происходит слияние частиц. Благодаря наличию границы каждая частица приобретает некоторую индивидуальность. Коацервация — это спонтанный процесс, происходящий при благоприятных условиях и при наличии соответствующих реагентов. Коацерватные капельки могут возникать из всех тех органических веществ, которые мы рассматривали в гл. IV и V, а также из неорганических соединений, таких, как силикат натрия, спиртовой раствор аммиака и комплексные соли кобальта. Неорганические коллоиды способны в соответствующих условиях образовывать микросферы, напоминающие некоторые клеточные включения [53]. Повсеместная распространенность кремния на Земле, а также его присутствие в некоторых примитивных организмах свидетельствуют о том, что такого рода модель вполне может иметь отношение к интересующей нас проблеме.

Способность коацерватов поглощать и концентрировать вещества из окружающей среды иллюстрируется экспериментом с суспендированием коацерватов в растворе нуклеиновых кислот [51]. При помощи ультрафиолетового микроскопа с люминесцирующим экраном было показано, что концентрация нуклеиновых кислот в коацерватах становилась гораздо выше, чем в окружающей их и находящейся в равновесии с ними жидкости. Методом спектрофотометрии было показано, что в типичной сферической коацерватной капле диаметром 29 мкм концентрация нуклеиновых кислот составляла 0,76%, что примерно в 15 раз превышало их концентрацию в среде.

Было показано, что коацерватные капли способны концентрировать ферменты, избирательно поглощая их из окружающей водной среды [51]. В типичном эксперименте коацерваты готовили из гуммиарабика и протаминсульфата в растворе, содержащем лизат бактерий в фосфатном буфере. В этом лизате кагалазная активность была очень высокой. В систему добавляли перекись водорода, и активность фермента определяли титрованием перманганатом калия. Фермент можно инактивировать добавлением разведенной серной кислоты. Были приготовлены соответствующие смеси коацерватов, содержащие активный и неактивный фермент. В каждом случае коацерваты отделяли центрифугированием и вновь смешивали с равновесной средой. Данные этого эксперимента суммированы в табл. 29. Результаты свидетельствуют о том,

Таблица 29

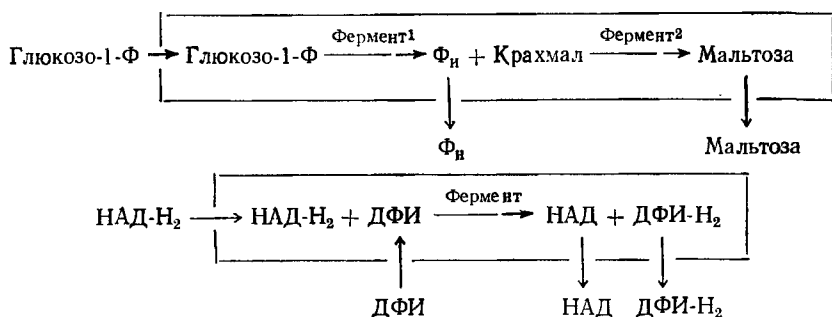
Активность каталазы в коацерватах¹⁾ [51]

Система	Количество титрующего раствора (0,01 н. КМпО ₄) после инкубации с Н ₂ О ₂ в течение разного времени, мл		
	2 мин	3 мин	5 мин
Коацерват А (коацерватные капли + + равновесная жидкость)	2,23—2,55	1,50	0,73
Коацерват В (инактивированный фер- мент)	7,23—7,30	7,0	7,25
Коацерватные капли А + равновесная жидкость В	2,10—2,20	1,70	0,70
Равновесная жидкость А + коацерват- ные капли В	7,05—7,05	7,23	7,00

¹⁾ Путем титрования определяют количество Н₂О₂, оставшегося в каждой системе после указанного времени инкубации. Чем больше объем титрующего раствора, тем меньше количество разложившейся перекиси. Каталаза ускоряет следующую реакцию: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

что каталазная активность сосредоточивается в пределах коацерватных капелек и оказывается очень низкой в равновесной смеси. Кроме того, очевидно, что коацерваты можно изолировать и ресуспендировать в другой среде, и при этом сохраняются все присущие им свойства.

В другом эксперименте коацервация происходила в растворе, содержащем гуммиарабик и гистон (или желатину), а также глюкозо-1-фосфат и фосфорилазу картофеля [51, 52]. За накоплением крахмала в каплях следили по результатам реакции с иодом. При замене сахарофосфата и фосфорилазы крахмалом и β -амилазой крахмал также накапливался в коацерватах (его концентрация в них в 4,5 раза превышала концентрацию в среде). Из-за присутствия фермента крахмал (полимер глюкозы) подвергался гидролизу; при этом некоторое количество мальтозы (димер глюкозы) оставалось внутри коацервата, а часть ее выходила в равновесную жидкость, как это было показано путем титрования перманганатом. Были поставлены контрольные эксперименты с коацерватами, содержащими инактивированный фермент. С их помощью было показано, что мальтоза, обнаруженная в коацерватах в первом эксперименте, не является продуктом гидролиза, происходящего во внешней равновесной жидкости. Она возникала в результате реакции, происходящей внутри коацервата, как это показано на фиг. 70 (вверху). В условиях, в которых предпочтительно протекает реакция 1, а не реакция 2, размер коацервата возрастает. Этот процесс можно интерпретировать как примитивную форму



Ф и г. 70. Схема предполагаемых механизмов взаимодействия коацерватов (взяты в рамку) с внешней средой.

Заклученные в коацерватной капле ферменты образуют локализованную метаболическую систему [52].

роста за счет синтеза и накопления крахмала. Таким образом, мы приходим к выводу, что коацерваты являются открытыми системами.

Простая анаэробная окислительно-восстановительная система была получена при добавлении бактериальной оксидоредуктазы к коацерватной системе, содержащей НАД·Н₂ [52]. Этот эксперимент схематически представлен на фиг. 70 (внизу). ДФИ — краситель, использовавшийся для изучения окислительно-восстановительной реакции. В коацерватах возможно также накопление хлорофилла [52]. В присутствии аскорбиновой кислоты на свету такой препарат функционировал как примитивная фотосинтезирующая система.

Важно подчеркнуть, что коацервация рассматривается здесь не потому, что она была тем единственным процессом, который предшествовал появлению протоклеток. На самом деле мы не можем быть уверенными в том, что это явление вообще имеет какое-либо отношение к процессу возникновения протоклеток. Однако, изучая процессы коацервации, мы можем исследовать, каким образом в принципе могло происходить усложнение протоклеток. Мы понимаем, что схема эволюции протоклеток, которую мы собираемся предложить, носит почти во всех отношениях гипотетический характер и во многих своих деталях вполне приложима к другим рассмотренным моделям. Однако эта схема основывается на известных свойствах коацерватов и будет обсуждаться в рамках этих свойств.

Схема выглядит следующим образом [54]. Как отмечалось ранее, увеличение массы популяции коацерватных капель происходит за счет включения и использования веществ из окружающей среды, уже обогащенной органическими веществами в результате предшествовавших стадий химической эволюции. Это погло-

шение должно было приводить к увеличению размеров, т. е. к росту капель. Те системы, у которых скорость увеличения массы была выше, в конечном счете вытесняли менее приспособленные системы. Воздействие внешних сил, таких, как ветер и волны, приводило к разделению (или делению) капель. Увеличение внутренней активности в случае объединения выгодных химических реакций должно было быстро изменять свойства коацервата, что могло приводить к тем или иным нарушениям и способствовать фрагментации элементов, или делению. Координирование процессов роста с этим делением означало воспроизведение. Запасы органических веществ, пригодных для прямого использования, были, конечно, ограничены, и поэтому сохранялись только те коацерваты, развитие которых приводило к приобретению более выгодных свойств. Способность повторять удачные процессы способствовала выживанию. Коль скоро такие повторные процессы превратились в координированные системы реакций, стало возможным самовоспроизведение и возникла жизнь.

Такие системы должны были приобрести свойства, которые способствовали бы их стабилизации и успешному использованию ресурсов окружающей среды, что помогало им уцелеть в отличие от менее приспособленных конкурентов. В силу особенностей своей физико-химической природы коацерватные капли отличаются не слишком высокой стабильностью и при изменении свойств окружающей среды склонны распадаться. Например, комплексный коацерват, образованный основными и кислыми макромолекулами, стабилен только при тех значениях pH, которые лежат между изоэлектрическими точками его компонентов [47]. Подобным же образом коацервация в смеси олеиновая кислота — вода происходит только в очень узком пределе концентраций хлористого калия. Чувствительность коацерватов к изменениям в среде еще раз свидетельствует о том, что между коацерватом и его окружением существует прямое взаимодействие. Это обстоятельство не обязательно должно было служить неблагоприятным фактором при эволюции протоклеток. В сущности, именно эта особенность и определила их дальнейшее совершенствование. За счет использования соответствующих факторов окружающей среды спонтанно возрастала стабильность систем, что само по себе служило движущей силой развития.

Каталитические функции могли совершенствоваться за счет усложнения и модификации веществ, первоначально вовлеченных в систему. Дальнейшая специализация приводила бы к выделению в этих биологических системах областей, связанных с выполнением тех или иных конкретных функций, а затем и к возникновению обособленных структур, а ассоциация индивидуальных систем приводила бы к появлению колоний взаимозависимых единиц.

Таким образом, мы видим, что коацерваты могут служить хорошей моделью для воссоздания общей картины того, каким образом могло происходить развитие протоклеток.

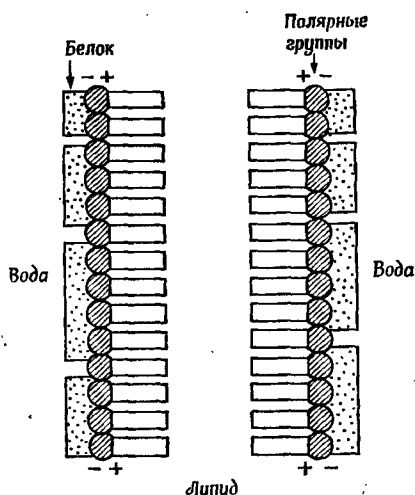
Хотя коацерваты проявляют много интересных свойств, общих у них с живыми клетками, остается неясным, каким образом могла происходить внутренняя дифференциация с образованием специфических клеточных включений. Спонтанное образование коацерватов свидетельствует о том, что их появление в соответствующих условиях неизбежно. Пока еще не было обнаружено коацерватов, которые имели бы регулярную внутреннюю структуру, подобную структуре, характерной для живых клеток.

Коацерваты, которые рассматривались нами до сих пор, были получены в различных и притом весьма специфических условиях. Трудно представить себе, чтобы в каком-то определенном окружении существовало большое число типов коацерватов. При данном рН доминирующим должен быть какой-то один тип. Однако можно сделать общий вывод, что коль скоро существует набор соединений, способных образовывать комплексные коллоидные системы, возникновение коацерватных протоклеток должно быть, по-видимому, вполне вероятным событием.

Двухфазные смеси

Крупные молекулы, имеющие полярные и неполярные участки, обладают способностью образовывать мицеллы в водных растворах [46]. Это явление объясняется тем, что неполярные участки нескольких таких молекул сближаются друг с другом, что сопровождается вытеснением больших количеств воды. В то же время полярные участки соприкасаются с молекулами воды. Мицеллы такого типа образуются, например, в смеси фосфатидов (фосфорилированные липиды) в воде. В классической теории клеточных мембран двуслойная липидно-белковая мицелла рассматривается как основной компонент «элементарной мембраны» [55] (фиг. 71). Неполярные концы длинных параллельно ориентированных цепей молекул жиров образуют между собой гидрофобные связи, создавая друг для друга неполярное окружение, а полярные концы молекул с каждой стороны соприкасаются с белковым слоем.

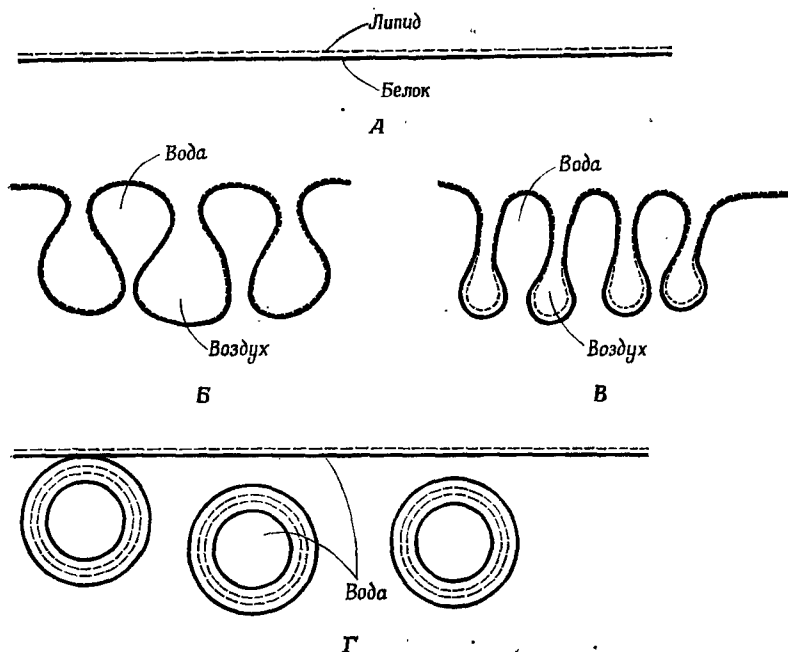
По-видимому, в состав мембран почти всех живых клеток входят как белки, так и липиды. Поэтому очевидный недостаток большинства модельных структур, обсуждавшихся до сих пор в этой главе, заключается в том, что все эти структуры образованы только каким-либо одним из этих соединений. Была предложена модель, учитывающая двухкомпонентный характер биологических мембран [56]. Эта модель основана на многочисленных наблюдениях процесса образования складок на поверхностных пленках.



Ф и г. 71. Классическая схема связи липида и белка в клеточной мембране [55].

Если тонкая пленка, покрывающая поверхность жидкости, образует складки под действием ветра, течений в самом растворе или (как это делают в лаборатории) при перемещении навстречу друг другу восковых барьеров, ограничивающих пленку, наблюдается образование сферических структур. Простой пример подобного явления — образование воздушных пузырьков при волнении на море. Были проведены исследования разбавленных белковых растворов с липидными пленками на поверхности. Примером такой системы служит мономолекулярный слой олеиновой кислоты, распределенный по поверхности раствора яичного альбумина. Эти два компонента не смешиваются друг с другом. При механическом воздействии образуются округлые структуры. Согласно многочисленным наблюдениям, эти структуры полые. Предполагаемая схема образования таких структур представлена на фиг. 72. На поперечном разрезе структуры можно различить следующие слои: внутренняя белковая пленка, затем два липидных слоя и, наконец, наружная белковая оболочка. Бросается в глаза сходство этой структуры с обсуждавшейся ранее классической схемой элементарной мембраны. Образующиеся структуры не имеют сферической формы. Это продолговатые трубочки диаметром от 1 до 10 мкм. В описанных экспериментах легко образовывались двойные липидно-белковые «мембраны». Подобного рода структуры можно обнаружить и в естественных условиях, например в случае масляных пленок на поверхности воды, когда на них образуются складки под действием ветра или течений.

На этом примере мы наблюдаем другой способ создания изолированной среды с относительно постоянным составом, отличающимся от состава внешнего окружения. И снова необходимо



Ф и г. 72. Предполагаемая модель образования двухфазных пузырьков при действии «волн» на белковый раствор, покрытый липидной пленкой [56]. А — липидная пленка на поверхности белкового раствора; Б, В — поверхностные возмущения; начало образования пузырьков; Г — пузырьки.

подчеркнуть, что описанные структуры никоим образом не должны рассматриваться как живые; это всего лишь образования, обособившиеся от внешней среды, которые могли впоследствии развиться в уникальные специализированные метаболизирующие системы.

Вообще говоря, образование структур, напоминающих клетки, происходит во многих органических и неорганических смесях [53, 57]. Хотя некоторые из этих комбинаций, по-видимому, нереальны в том смысле, что они не могли встречаться в условиях первобытной Земли, все эти случаи вновь убеждают нас в том, что многочисленные и притом самые разнообразные молекулярные комбинации проявляют некую предрасположенность к структурной организации.

Сравнение обсуждавшихся в этой главе систем позволяет сделать весьма интересные выводы. Так, между коацерватами и протеиноидными микросферами имеется большое сходство [58]. Протеиноидные микросферы получали описанными выше методами. Их водную суспензию высушивали, а затем регидратировали в питрат-фосфатном буфере при pH 8,0. Процесс дегидратации —

регидратации повторяли 3—4 раза (это своего рода имитация процесса, который происходит на морском побережье в результате приливов и отливов). При микроскопическом исследовании образующейся смеси были обнаружены сферические структуры, подобные коацерватным. Эти структуры были способны накапливать метиленовый синий. Их диаметр составлял от 10 до 30 мкм, тогда как размер исходных микросфер составлял 2 мкм. Крупные сферы были способны сливаться друг с другом в отличие от протеиноидных микросфер. Эти наблюдения можно рассматривать как доказательства связи между коацерватами и протеиноидными микросферами. Такое сходство, возможно, существует также между другими обсуждавшимися структурами и образованиями, хотя этот вопрос еще не исследовался. Мы уже упоминали об общих сходных чертах, присущих коацерватам и коллоидным системам.

5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

По-видимому, наиболее важный вывод, который мы можем сделать на основании всех экспериментов, обсуждавшихся в данной главе, касаются ли они «джейвану», протеиноидных микросфер, коацерватов или даже воздушных пузырьков в морской воде [59], состоит в том, что те типы соединений, которые вполне могли существовать на древней Земле, проявляют морфогенетические свойства и способность к образованию систем, локально концентрирующих различные вещества. В этой главе было показано, что структуры, подобные клеткам, могут возникать в результате взаимодействия большого числа различных веществ, в том числе таких простых соединений, как тиоцианат и формальдегид. Более сложные реагенты, например полипептиды, могли возникать в результате процессов, обсуждавшихся в гл. V. Если на первобытной Земле существовали описанные сочетания условий, то появление протоклеток было, по-видимому, вполне вероятным событием. Это не означает, что любая из моделей, обсуждавшихся в данной главе, непосредственно отображает процесс появления самих живых клеток. Важно понять, что возникновение живых клеток, вероятнее всего, не было результатом какого-то одного внезапного события. Развитие шло постепенно, за счет многоступенчатого процесса, приведшего в конечном счете к появлению структур, обладающих специфическими свойствами живых клеток. Более подробно мы будем говорить об этом в гл. VII.

Мембраны современных клеток представляют собой сложные ассоциаты белков и липидов, как мы уже говорили об этом выше. В то же время протеиноидные микросферы состоят из одних полиаминокислот. Нам неясно, состояли ли мембраны примитивных клеток только из белков, или содержали также липиды. Если допу-

стить, что наиболее распространенным прототипом клетки на первобытной Земле были протеиноидные микросферы, то необходимо объяснить, каким образом они эволюционировали в более сложные структуры, распространенные в настоящее время. Кроме того, живые клетки обладают большим числом взаимозависимых интегрированных функций, отсутствующих в обсуждавшихся здесь модельных протоклетках. Однако в любом случае полученные результаты наводят на мысль, что спонтанное развитие самоподдерживающейся системы химических реакций и структур относится к области вполне понятных природных явлений.

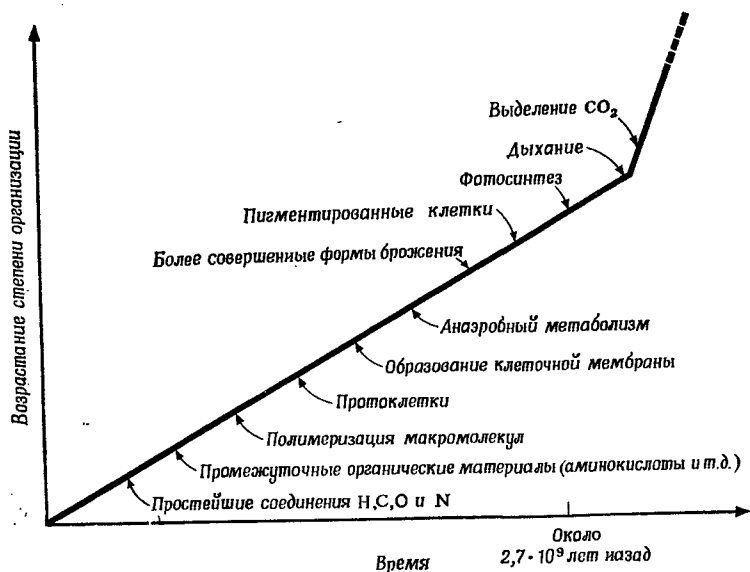
Из всего того, о чем мы говорили в этой и предшествующих главах, следует, что условия и соединения, существовавшие на первобытной Земле, характеризовались некой внутренней тенденцией, предопределившей развитие современных биологических систем. Как мы уже отмечали в предыдущих главах, на основании всей экспериментальной работы, проведенной до сих пор, может быть сделан один общий вывод: биогенез можно рассматривать как серию вероятных событий — вероятных в тех условиях, которые, как мы предполагаем, преобладали на первобытной Земле. Наблюдения, обсуждавшиеся в данной главе, подтверждают, что возникновение локального микроокружения следует рассматривать не как в высшей степени маловероятное событие, а как событие, *которое не могло не произойти*. Описанные эксперименты наводят на мысль, что при любом из возможных сочетаний условий, рассмотренных нами выше, образование протоклеток на первобытной Земле должно было быть вполне вероятным событием. В последующих экспериментах необходимо тщательно выявить те факторы, которые лежали в основе дальнейших стадий усложнения, следовавших за стадией возникновения протоклеток.

Таким образом, способность к самоорганизации наблюдается в добиологических процессах на нескольких уровнях:

1. По существу одни и те же классы биомономеров можно синтезировать из самых разных исходных простых реагентов при участии различных источников свободной энергии.

2. При неуправляемом взаимодействии свободных аминокислот образуются упорядоченные аминокислотные последовательности, причем многие из них обладают некоторой ограниченной каталитической активностью (третичная структура белков определяется, по-видимому, их первичной структурой, т. е. последовательностью аминокислотных остатков [60]).

3. Те типы соединений, которые, как полагают, могли образоваться в результате добиологической химической эволюции, проявляют способность к формированию протоклеточных структур; в этих структурах могли протекать последующие стадии метаболического и биологического развития. В этой общей схеме,



Ф и г. 73. Предполагаемая схема первичного биогенеза.

Эта схема очень упрощена и представляет всего лишь вероятную последовательность стадий всего процесса в целом (по [61]).

призванной отразить непрерывный ход развития от простых систем к сложным, имеется множество пробелов. Многие частные детали уже обсуждались, многие еще предстоит исследовать или уточнить, о чем мы еще будем говорить в гл. VII. Гипотетическая схема главных стадий биогенеза представлена на фиг. 73.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heslop R. B., Robinson P. L., Inorganic Chemistry, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1960.
2. Roberts R. B., in: J. L. Oncley (ed.), Biophysical Science — A Study Program, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1959.
3. Giese A. C., Cell Physiology, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1962 (А. Гизе, Физиология клетки, ИЛ, М., 1959).
4. Horowitz N. H., in: Опарин А. И. (ed.), The Origin of Life on the Earth, Pergamon Press, New York, 1959; Lederberg J., Science, **131**, 269 (1960); **132**, 393 (1960).
5. Steinman G., Arch. Biochem. Biophys., **119**, 76 (1967); **121**, 533 (1967); Steinman G., Cole M. N., Proc. Natl. Acad. Sci., **58**, 735 (1967).
6. Ogston A. G., Smithies O., Physiol. Rev., **28**, 283 (1948).

7. L u m r y R., in: P. D. Boyer et al. (eds.), *The Enzymes*, vol. 1, Academic Press, Inc., New York, 1959.
8. О п а р и н А. И., *Origin of Life*, Dover Publications, Inc., New York, 1953.
9. Davidson J. N., *The Biochemistry of the Nucleic Acids*, Methuen and Co., Ltd., London, 1960.
10. Fox S. W., Vegotsky A., Harada K., Hoagland P. D., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **69**, 328 (1957).
11. Isherwood F. W., in: E. M. Crook (ed.), *Glutathione*, Cambridge University Press, New York, 1959.
12. Steinman G., *Science*, **54**, 1344 (1966).
13. Bruice T. C., Benkovic S. J., *Bioorganic Mechanisms*, vol. 1, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966.
14. Koltun W. L., Dexter R. N., Clark R. E., Gurd F. R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4188 (1958); Bender M. L., Turnquest B. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1652 (1957); **79**, 1656 (1957); Bruice T. C., Schmir G. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1663 (1957); **80**, 148 (1958).
15. Katchalski E., Fasman G. D., Simons E., Blout E. R., Gurd F. R. N., Koltun W. L., *Arch. Biochem. Biophys.*, **88**, 361 (1960); Merrifield R. B., Wooley D. W., *Federation Proc.*, **17**, 275 (1958); Cruickshank P., Sheehan J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2070 (1964); Kopple K. D., Nitecki D. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 300 (1962); Sheehan J. C., Bennett G. B., Schneider J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3455 (1966).
16. Wooley D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2300 (1966).
17. Ochoa-Solano A., Romero G., Gitler C., *Science*, **156**, 1243 (1967).
18. Haurowitz F., Schwerin P., *Enzymologia*, **9**, 193 (1940).
19. Wang J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3168 (1958).
20. Shaffer N. K. et al., *J. Biol. Chem.*, **225**, 197 (1957).
21. Fisher E., *Chem. Ber.*, **27**, 2985 (1894).
22. Fox S. W., Krampitz G., *Nature*, **203**, 1362 (1964); Fox S. W., Harada K., Rohlfing D. L., in: M. A. Stohman (ed.), *Polyamino Acids Polypeptides, and Proteins*, University of Wisconsin Press, Madison, Wisc., 1964.
23. Bahadur K., *Agra Univ. J. Res. (Science)*, **14**, 41 (1965).
24. Steinman G., Kenyon D. H., Calvin M., *Biochim. Biophys. Acta*, **124**, 339 (1966).
25. Steinman G., Kenyon D. H., Calvin M., *Nature*, **206**, 707 (1965).
26. Steinman G., *Arch. Biochem. Biophys.*, **119**, 76 (1967).
27. Steinman G., Cole M. N., неопубликованные данные.
28. Horowitz N. H., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **31**, 153 (1945).
29. Eakin R. E., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **49**, 360 (1963).
30. Calvin M., *Science*, **130**, 1170 (1960).
31. Brinigar W. S., Wang J. H., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **52**, 699 (1964); *Proc. 6th Intern. Congr. Biochem.*, New York, **132**, 263 (1964); Brinigar W. S., Knaff D. B., *Biochemistry*, **4**, 406 (1965); Brinigar W. S., Knaff D. B., Wang J. H., *Biochemistry*, **6**, 36 (1967).
32. Boyer P. D. et al., *Proc. 5th Intern. Congr. Biochem.*, Moscow, **5**, 274 (1961).
33. Gaffron H., Grad J., **4**, 82 (1961); Berkner L. V., Marshall L. C., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **53**, 1215 (1965); *J. Atmos. Sci.*, **23**, 133 (1966); **22**, 225 (1965).
34. Wald G., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **52**, 595 (1964).

35. Grossenbacher K. A., Knight C. A., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 73, Academic Press Inc., 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
36. Herrara A. L., *Science*, **96**, 14 (1942); *Bull. Lab. Plasmogenie*, **2**, 1 (1950—1942).
37. Smith A. E., Silver J. J., Steinman G., *Experientia*, **24**, 36 (1968); неопубликованные данные.
38. Labadie M., Jensen R., Neuril E., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **49**, 673 (1967).
39. Bahadur K., *Synthesis of Jeewanu the Protocell*, Ram Narain Lal Beni Prasad, Allahabad, India, 1966.
40. a. Fox S. W., Harada K., Kendrick J., *Science*, **129** (3357); 1221 (1959); б. Young R. S., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 347, Academic Press, Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
41. Fox S. W., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 361, Academic Press, Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
42. Fox S. W., Yu yama S., *J. Bacteriol.*, **85**, 279 (1963); *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **108**, 487 (1963); *Comp. Biochem. Physiol.*, **11**, 317 (1964); Fox S. W., *Biosci.*, **14**, 13 (1964); *Nature*, **201**, 336 (1964).
43. Emmons W. H., Thiel G. A., Stauffer C. R., Allison I. S., *Geology*, p. 308, McGraw-Hill Book Company, New York, 1955.
44. Fox S. W., McCauley R. J., Wood A., *Comp. Biochem. Physiol.*, **20**, 773 (1967).
45. Fox S. W., *Nature*, **201**, 336 (1964).
46. Wilson E. B., in: J. Alexander (ed.), *Colloid Chemistry*, p. 512, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1928; McBain J. W., *Colloid Science*, D. C. Heath and Company, Boston, 1950; Heilbrunn L. V., *Dynamics of Living Protoplasm*, Academic Press, Inc., New York, 1959; *Colloid Chemistry of Protoplasm*, Verlag von Gebrüden Borntraeger, Berlin, 1928.
47. Booiij H. L., Bungenburg de Jong H. G., *Biocolloids and Their Interactions*, Springer-Verlag OHG, Vienna, 1956.
48. Crile G., Telkes M., Rowland A. F., *Protoplasms*, **15**, 337 (1932).
49. DeRobertis E. D. P., Nowinski W. W., Saez F. A., *General Cytology*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1954 (имеется перевод 4-го издания: Э. де Робертис, В. Новинский, Ф. Саэс, *Биология клетки*, изд-во «Мир», М., 1967).
50. Mitchell P., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life on the Earth*, p. 437, Pergamon Press, New York, 1959; Еврейндова Т. Н., in: Опарин А. И. (ed.) *The Origin of Life on the Earth*, p. 493, Pergamon Press, New York, 1959; Маковский Е., in: Опарин А. И. (ed.), *Origin of Life on the Earth*, p. 466, Pergamon Press, New York, 1959.
51. Опарин А. И., in: Опарин А. И. (ed.), *The Origin of Life on the Earth*, p. 428, Pergamon Press, New York, 1959.
52. Опарин А. И., in: S. W. Fox (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, p. 331, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
53. Herrera A. L., *Arch. Plasmologie Gen.*, **1**, 55 (1912).
54. Опарин А. И., *Life Its Nature, Origin and Development*, Oliver and Boyd Ltd., Edinburgh, 1961.
55. Danielli J. F., in: H. Dawson and J. F. Danielli (eds.), *Permeability of Natural Membranes*, Cambridge University Press, New York, 1943.

56. Goldacre R. J., in: J. F. Danielli, K. G. A. Pankhurst and A. C. Riddiford (eds), *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*, p. 276, Pergamon Press, New York, 1958.
57. Herrera A. L., in: J. Alexander (ed.), *Colloid Chemistry*, p. 75, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1928; Smith A. E., Bellware F. T., Silver J. J., *Nature*, 214, 1038 (1967).
58. Smith A. E., Bellware F. T., *Science*, 152, 362 (1966).
59. Sutcliffe W. H., Baylor E. R., Menzel D. W., *Deep-Sea Res.*, 10, 233 (1963); Baylor E. R., Sutcliffe W. H., Hirschfeld D. W., *Limnol. Oceanog.*, 8, 369 (1963).
60. Anfinsen C. B., Haber E., Sela M., White F. H., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 47, 1309 (1961); Epstein C. J., Goldberger R. F., Anfinsen C. B., *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 28, 439 (1963); Schachman H. K., *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 28, 409 (1963).
61. Berkner L. V., Marshall L. C., *J. Atmos. Sci.*, 22, 225 (1965).

ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

ЭТА ГЛАВА ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ НЕКИЙ ИТОГ
В ФОРМЕ ДИАЛОГА МЕЖДУ АВТОРАМИ ЭТОЙ КНИГИ.

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННОСТИ В ПРЕДБИОГЕНЕЗЕ

А. Какие главные выводы можно сделать на основании данных, обсуждавшихся в предыдущих шести главах?

Б. Прежде всего очевидно, что в экспериментах, моделирующих условия первобытной Земли, получено большое число разнообразных *биомономеров* и *биополимеров*.

А. Возможность получать эти биомономеры и биополимеры в относительно простых условиях, несомненно, факт весьма интересный, однако имеют ли все эти наблюдения реальное отношение к вероятному механизму возникновения живых систем?

Б. Вернемся несколько назад. Мы видели, что различные смеси простых газов дают начало разнообразным органическим соединениям, в том числе α -аминокислотам, входящим в состав современных белков. Мы видели также, что в реакциях синтеза полимеров эти аминокислоты связываются друг с другом специфическим образом, так что некоторые димеры в смеси преобладают. Мы должны также подчеркнуть, что биополимеры, образующиеся при неуправляемом синтезе, обладают способностью организовываться в примитивные структуры, напоминающие клетки.

А. Несмотря на несомненную ценность таких наблюдений, действительно ли Вы уверены в том, что они могут служить основой для окончательного выяснения тех первичных процессов, в результате которых впервые возникли живые системы?

Б. Тот факт, что в модельных системах образуются главным образом биомономеры (т. е. соединения, имеющие биологическое значение), хотя в принципе здесь могли бы образоваться всевозможные другие органические соединения, свидетельствует о том, что эти эксперименты, вероятно, имеют отношение к возникновению жизни. А поскольку эти мономеры могут в некоторых условиях спонтанно превращаться в полимеры, подобные тем, которые функционируют в современных живых системах, эти эксперименты, как мне кажется, вполне уместно рассматривать в плане биогенеза.

А. Можно, однако, назвать несколько реакций из области чистой органической химии, в результате которых также образуются соединения, обнаруживаемые в живых системах. Будут ли и та-

кие реакции иметь какое-либо значение для выяснения проблемы происхождения жизни?

Б. Реакции, о которых Вы говорите, относятся к области *органического синтеза*; конечно, химики-органики вполне могут синтезировать *in vitro* многие биологически важные соединения. Однако главное в наших модельных экспериментах — это то, что сложные биосоединения образуются из простых реагентов в *тех примитивных условиях, которые, возможно, существовали на древней Земле*, причем после того, как процесс запущен, он идет без вмешательства экспериментатора. Выход продуктов реакции в таких модельных экспериментах может быть намного ниже, чем в органических синтезах, и тем не менее здесь важен сам по себе тот факт, что биосоединения образуются в однажды заданных условиях за счет многоступенчатого процесса без постороннего вмешательства.

А. Вы сказали об условиях, существовавших на первобытной Земле. Уверены ли Вы в том, что действительно воспроизводите в своих экспериментах такие условия?

Б. В гл. III мы сделали попытку свести воедино факты, позволяющие судить о характере поверхности первобытной Земли, на которой, как мы думаем, должны были протекать эволюционно-химические реакции. Ясно, что физические и химические условия на примитивной Земле могли изменяться в широких пределах (это касается, например, вероятных колебаний температур). Мы убедились в том, что на Земле существовала жидкая вода, и можем сказать кое-что о газовом составе первобытной атмосферы. Мы не пытались в модельных экспериментах детально воспроизводить условия поверхности первобытной Земли, поскольку нам, видимо, так никогда и не удастся узнать их в точности. Мы пытались воспроизвести лишь самые общие условия, для чего использовали очень простые реагенты, и наблюдали за тем, какие соединения образуются в результате реакций. Поскольку оказалось, что при этом образуются биологически важные соединения, мы, по-видимому, вправе считать, что создавшееся у нас представление о тех процессах, которые могли происходить на первобытной Земле, вполне *вероятно с геохимической точки зрения*.

А. Думаете ли Вы, будто можно утверждать, что полезными могут быть и те модельные системы, геохимическая вероятность которых вызывает сомнения (это относится, например, к системам неводных органических растворителей, которые применялись для синтеза полинуклеотидов)?

Б. Планируя модельные эксперименты, не следует проводить их в условиях, которые настолько невероятны в геохимическом смысле, что вряд ли они имели место на ранних стадиях существования Земли; по-видимому, получаемые при этом результаты не имеют никакого отношения к предбиогенетическим процессам.

Ставя модельные эксперименты, никогда нельзя забывать о реальных геохимических условиях.

А. По-видимому, нет настоятельной необходимости в детальном описании условий, действительно существовавших на первобытной Земле. Скорее мы должны попытаться установить, какова вероятность того, что биологически важные соединения могли образовываться при любой из возможных комбинаций условий. Если будет доказано, что подходящими являются самые различные условия, то можно считать, что образование биологических соединений в добиологический период было вероятным событием. Так оно и оказалось на самом деле. Как показывают результаты, представленные на стр. 158, аминокислоты могут образовываться *в самых разных исходных смесях газов*. Таким образом, вопрос о том, какие из частных сочетаний условий действительно воспроизводят условия первобытной Земли, теряет свою остроту, поскольку вполне очевидно, что *появление аминокислот было очень вероятным событием* при любом из возможных наборов условий.

Б. Верно. Я бы добавил к этому, что *источник свободной энергии*, подводимой к исходным смесям газообразных реагентов, по-видимому, также не имеет особого значения. В любом случае, используется ли рентгеновское, ультрафиолетовое или γ -излучение или же тепловая энергия, в реакционном сосуде обнаруживаются в основном одни и те же продукты. Мы не только можем предъявлять менее строгие требования к составу исходных смесей газов (например, вместо метана использовать двуокись углерода), но и почти не ограничивать возможные типы энергии, подводимой к этим смесям. Отсюда следует вывод, что *в модельных экспериментах ход реакций определяется природой самих реагирующих молекул, а не общими условиями среды*.

А. Вы считаете, что при наличии источника углерода, кислорода, водорода и азота необходимые биомономеры будут образовываться в любом случае?

Б. Считать так было бы преувеличением. Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные не позволяют нам сделать такой вывод. Пока не исследованы еще многие из возможных источников углерода, такие, например, как нормальные парафины с длинной цепью или графит. Я хочу лишь сказать, что источником углерода могут служить, по-видимому, многие простые газообразные соединения углерода.

А. Ну что же, допустим, что необходимые биополимеры действительно образовывались в примитивных условиях. Мы знаем, что функционирование живых систем в настоящее время зависит от присутствия в них таких сложных соединений, как белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и т. п. Можем ли мы сказать что-либо о возникновении такого типа соединений?

Б. Проводя модельные эксперименты также в водной и твердой фазах и используя готовые мономеры в качестве исходных реагентов, мы убедились в том, что в различных вероятных геохимических условиях можно синтезировать все те классы *макромолекул*, о которых вы говорили. Например, образующиеся в этих условиях полимеры аминокислот имеют молекулярный вес, достигающий десятков и сотен единиц. Даже полинуклеотиды удаётся синтезировать в условиях, которые вполне вероятны в геохимическом смысле. Мы располагаем весьма многочисленными данными, свидетельствующими о том, что в модельных экспериментах вполне могут быть синтезированы не только биомономеры, но и наиболее существенные классы биополимеров.

А. Однако современные белки, например, построены как вполне *определенные линейные последовательности* аминокислотных остатков. В структуре этих полимеров аминокислот содержится большое количество информации, а свойства полимеров определяются в основном последовательностью мономерных единиц. Как можно представить себе возникновение таких специфических, а не беспорядочных последовательностей мономеров?

Б. В гл. V мы привели многочисленные данные, свидетельствующие о том, что связывание аминокислот происходит отнюдь не беспорядочным образом и что существуют явные *ограничения*, вынуждающие их предпочтительно образовывать определенные последовательности. Независимо от того, отражают ли частные методы синтеза, описанные в предыдущих главах, наиболее распространенные процессы, происходившие на первобытной Земле, эти исследования позволяют выявить тенденцию к самоорганизации, несомненно присущую простым биологическим соединениям. Так, например, глицин соединяется с другой молекулой глицина с образованием диглицина гораздо легче, чем с молекулой фенилаланина с образованием глицилфенилаланина.

А. Иными словами, по-вашему, *самим реагирующим молекулам присущи свойства*, предопределяющие окончательную природу образующегося полимера. В этом смысле «информацию» можно определить как то, что направляет и определяет тот или иной тип организации.

Б. Именно это я и имел в виду.

А. Но даже если это так, то какую связь здесь можно усмотреть с возникновением биологической упорядоченности? Хотя в лаборатории при проведении реакций полимеризации аминокислот в отсутствие нуклеиновых кислот действительно образуются определенные последовательности, означает ли это, что такого рода реакции действительно имеют отношение к процессам биогенеза? И какое отношение они имеют к современным живым системам?

Б. Вы помните, что если расположить в убывающей последовательности вероятности образования димеров из большого числа различных исходных аминокислот, а затем сопоставить этот ряд с такой же шкалой вероятностей для *аминокислотных последовательностей в современных белках* (по данным анализа частоты ближайших соседей), то обнаруживаются удивительно сходные тенденции.

А. Это верно. Итак, мы можем объяснить возникновение биомономеров в предполагаемых условиях первобытной Земли.

Б. Да.

А. Кроме того, вполне можно допустить, что в примитивных условиях легко могла происходить полимеризация этих элементов.

Б. Согласен.

А. И мы не только наблюдаем образование биополимеров, но обнаруживаем также, что эти полимеры состоят из определенных специфических последовательностей, формирование которых определяется свойствами, присущими самим объединяющимся элементами.

Б. Справедливо. Но приходится признать, что до сих пор мы изучали только образование димеров, так что мы не знаем, в какой степени эта специфичность характерна для формирования полимеров.

А. Да, но химическая природа *пептидной связи* на уровне димера та же, что и на уровне полимера. Поэтому я полагаю, что те явления, которые мы наблюдаем на уровне димера, играют основную роль и на уровне полимера.

Б. Следовательно, Вы утверждаете, что главной силой, определяющей образование последовательности, служит *взаимодействие между ближайшими соседями*. Применяя последовательно такой подход, резонно предположить, что взаимодействия, возникающие благодаря вторичной и третичной структуре, также имеют большое значение на более высоких уровнях полимеризации, о чем мы говорили в гл. V. Однако, коль скоро однажды возникла жизнь и началась дарвиновская эволюция, аминокислотные последовательности могли изменяться за счет точковых мутаций генетического материала. Разве в результате таких процессов аминокислотные последовательности в белках не должны были оказаться измененными по сравнению с первоначальными последовательностями? А если это так, то почему частота ближайших соседей в современных белках должна иметь сходство с частотой ближайших соседей в дипептидах, образующихся в модельных экспериментах?

А. Предпочтительные последовательности, наблюдающиеся в эксперименте, не абсолютно идентичны тем, которые мы обнаруживаем в настоящее время в природе; в данном случае речь может идти лишь о неких тенденциях. Дарвиновская эволюция, проте-

кавшая на протяжении геологических промежутков времени, несомненно, привела к определенным изменениям структуры и функции белков, но в основе своей характер систем, возникших в добиологический период развития, в значительной степени сохранился, по-видимому, и поныне.

Б. Полагаете ли Вы, что продолжительность дарвиновской эволюции была недостаточной для того, чтобы последовательности аминокислот в полипептидах радикально изменились и не походили более на первичные последовательности, или вы думаете, что имеются некие внутренние ограничения изменчивости, допустимой для белковых последовательностей в рамках биологической эволюции?

А. Вполне возможно, что та степень организации, которая присуща современным белковым системам, есть результат совместного действия обоих факторов. Если сравнить последовательности определенных белков (например, цитохрома) у разных организмов, то оказывается, что некоторые участки этих последовательностей одинаковы и у самых простых организмов, и у наиболее сложных. Это свидетельствует о том, что определенные участки этих последовательностей необходимы для обеспечения стабильности и функционирования соответствующих белков, тогда как многие из возникших в них изменений имеют лишь очень незначительное влияние на выживание организмов.

Б. Поэтому концепция уникального или предпочтительного молекулярного порядка в предбиогенезе, необходимого для существования жизни вообще, по-видимому, распространяется на *допустимые* полипептидные последовательности.

А. Другое обстоятельство, которое мы упоминали ранее, заключается в том, что очень простые соединения, которые вполне могли существовать на первобытной Земле, проявляют уникальную способность к морфогенезу на надмолекулярном уровне, а именно способность к образованию *структур, подобных клеткам*.

Б. Видимо, Вы имеете в виду микросферы и коацерватные капли?

А. Да, и все эти данные в совокупности говорят о том, что не только необходимые для биогенеза соединения, но и фундаментальные структуры вполне могли возникнуть еще в добиологический период. Иными словами, при наличии любого из многочисленных наборов условий, возможных на первобытной Земле, появление живых систем, таких, какими они нам известны сегодня, было вполне вероятным событием, более того — *событием, которое не могло не произойти*.

Б. Создается впечатление, будто самым реагирующим молекулам на разных уровнях организации присуща определенная тенденция образовывать полимеры, а затем и агрегаты полимеров,

напоминающие в некоторых отношениях просто организованные живые клетки. Во многих работах, призванных объяснить возникновение жизни, приходится сталкиваться с такими терминами, как «случайность», «редкое событие» и «цепь невероятных событий». Мы же, анализируя явления, которые могли привести к возникновению живых систем, рассматриваем весь этот процесс как эволюцию сложных соединений, организация которых отнюдь не случайна; напротив, им присущи вполне определенные молекулярные и структурные свойства. Нас интересует также локализованная концентрация этих веществ.

А. Может показаться, что предполагаемое возрастание упорядоченности в ходе химической эволюции противоречит законам *термодинамики*, которые требуют, чтобы любые процессы, происходящие в природе, вели к разупорядочению [1]. Если в результате какого-то одного события степень упорядоченности возрастает, то это достигается за счет того, что в результате другого события возрастает степень беспорядка, т. е. *энтропия*. То, что в случае обсуждавшихся нами реакций дело обстоит именно так, быть может, не сразу бросается в глаза. Многие годы считалось, что возникновение живых организмов явилось результатом маловероятных, случайных событий, и в основе этого убеждения лежала эта ложно понятая проблема энтропии. Однако в классической термодинамике речь идет о замкнутой системе, а живые клетки — это системы открытые, ибо они взаимодействуют с окружающей средой, обмениваясь с ней массой и энергией. На основании идей Онзагера, Пригожина и других эта проблема предстала ныне перед нами в другом свете, а именно: замкнутые системы стремятся достигнуть состояния с *максимальной энтропией*, а открытые — состояния, при котором *изменения энтропии* на каком-либо частном уровне *минимальны*.

Б. Следовательно, в последнем случае предпочтительным состоянием будет один из высоких уровней организации, которой соответствует низкая энтропия.

А. В дополнение к тем экспериментам, которые мы обсуждали в гл. I—VI, можно привести еще несколько других исследований, в которых показано, что такая *внутренняя тенденция к организации* наблюдается на многих уровнях биологической упорядоченности. Примером системы, в которой такая тенденция очень явно выражена, может служить система антиген — антитело. Взаимодействие между ними отличается высокой специфичностью. Далее, если сначала разделить белковый и нуклеиновокислотный компоненты вируса табачной мозаики, а затем смешать их вновь, то они спонтанно воссоединяются [2]. При этом происходит реконструкция активного вируса. Подобным же образом разделенные субъединицы лактатдегидрогеназного комплекса в соответствующих условиях спонтанно объединяются в активный фермент с

характерной четвертичной структурой [3]. Совершенно очевидно, что на всех уровнях биологической упорядоченности, начиная от взаимодействий простых биомономеров и кончая ассоциацией сложных полимеров, обнаруживается явно выраженная тенденция к осуществлению такого типа организации, которую мы наблюдаем в живых клетках. Эту тенденцию можно назвать *биохимическим предопределением*.

Б. Биохимическим чем?

А. Я сказал: биохимическим предопределением. Под этим я подразумеваю, что объединение составных компонентов и в конечном счете образование живых клеток определяется физико-химическими свойствами, присущими простым исходным соединениям, из которых развиваются эти системы. Иными словами, это означает, что свойства живой клетки можно проследить до свойств исходных соединений, из которых эта клетка образовалась. Поэтому мы должны рассматривать возникновение и развитие живых клеток не как некое невероятное событие, а как процесс, протекавший определенным путем, обусловленным свойствами тех простых соединений, с которых этот процесс начинался.

Имеет смысл привести замечания, сделанные недавно Нидхемом. Он писал:

«Лабораторные эксперименты в целом подкрепляют точку зрения, согласно которой биологические реакции суть результаты природных свойств веществ, возникающих самопроизвольно в естественных условиях, и что жизнь возникла и развивалась именно по этой причине... В отношении эволюции биологических систем можно утверждать, что жизнь всегда использовала наиболее вероятные и наиболее подходящие самопроизвольные процессы» [4].

Б. Если я правильно Вас понял, Вы утверждаете, что направление химической эволюции определяется в основном, если не полностью, теми *ограничениями*, которые присущи самим реагирующим молекулам. Что тогда можно сказать о том общем *окружении*, в котором эти молекулы взаимодействовали друг с другом? Могло ли и оно также оказывать влияние на ход химической эволюции?

А. Несомненно, окружающая среда могла иметь большое значение. В гл. V было показано, что на характер возникающей аминокислотной последовательности могли влиять такие факторы, как доступ ультрафиолетового излучения, изменение рН среды и т. д. Поэтому конечные свойства систем, образованных из простейших соединений, были функцией свойств, присущих исходным реагентам, с учетом изменений этих свойств под влиянием окружающей среды.

Конечно, никоим образом нельзя быть совершенно уверенными в правильности всех тех схем, которые обсуждались в предыдущих главах, но в целом все факты, изложенные в данной книге, укладываются в стройную картину. Эта картина подтверждается как успехами, так и даже неудачами экспериментов. Конечно, любая теория несет в себе известную долю неопределенности в том, насколько верны наши представления о системе; на то она и «теория». Можно ли сказать, например, что теории строения атома присуща такая же степень неопределенности, как и нашей теории биохимического предопределения?

Б. Мне кажется, что теория строения атома, с одной стороны, и теория биохимического предопределения — с другой, в некоторых отношениях коренным образом различаются между собой. Теория строения атома пытается описать тонкую структуру материи. Но в данном случае возможно по своему усмотрению выбирать объект и изучать его экспериментально, повышая каждый раз степень разрешения. Это позволяет нам в конечном счете создать стройную систему гипотез. В случае же теории биохимического предопределения речь идет о процессах и явлениях, имевших место в отдаленный период истории Земли; они могли происходить только однажды, и мы не способны начать с изучения тонких деталей химических процессов, ибо мы не уверены в том, что такие химические процессы в действительности происходили. В случае теории строения атома мы знаем, что изучаемые объекты имеют некую элементарную структуру, которую мы пытаемся исследовать. Приступая же к исследованию проблемы происхождения жизни, мы не знаем, какие явления были вовлечены в этот процесс.

А. Как, по-видимому, следует из Ваших слов, одна из основных трудностей, связанных с теорией биохимического предопределения, заключается в том, что в настоящее время в естественных условиях не происходит биогенеза из неживого вещества. Иначе говоря, в настоящее время нельзя наблюдать возникновения и эволюции новых живых систем из небиологических веществ и, стало быть, мы не можем изучать действительный ход этого процесса.

Б. Именно так. Теория биохимического предопределения основана не на непосредственных наблюдениях процессов *необиогенеза*, а на экспериментах по моделированию процессов происхождения жизни. При таком подходе вы не изучаете непосредственно то или иное явление, но искусственным путем воссоздаете некие гипотетические условия, которые, согласно предположениям, имели некогда место в природе, и наблюдаете за тем, что происходит в реакционной пробирке.

А. Согласен. Однако здесь уместно упомянуть некоторые факты, открытые недавно. В дождевой воде и снеге были обнаружены

аминокислоты, которые, по-видимому, не связаны ни с каким биологическим источником [5]. Было высказано предположение, что эти соединения образуются в атмосфере абиогенным путем. Если это верно, то наши соображения относительно образования аминокислот и других биологических соединений в газообразных реакционных смесях при участии естественных источников энергии могут быть проверены также при изучении явлений, происходящих в естественных условиях.

Б. Насколько я понимаю, теория биохимического предопределения охватывает очень широкую область — от образования специфических биомономеров до способности к самопроизвольному морфогенезу протоклеточных структур, образованных биополимерами. В то же время абиотические процессы, происходящие в настоящее время в природе, ограничиваются, по-видимому, только образованием аминокислот.

А. Возможно, что нам пока просто не хватает данных, и не исключено, что будут сделаны и такие наблюдения. Однако вполне возможно и то, что из-за повсеместной распространенности всеразлагающих микроорганизмов мы так никогда и не сможем наблюдать процессы биогенеза в природе.

Б. Хорошо. Допустим в таком случае, что теория биохимического предопределения как вполне разумный вывод из множества экспериментальных данных соответствует истине. Что она может сказать нам о последующих стадиях химической эволюции, которые привели к появлению первой живой клетки?

А. Согласно этой теории, все стадии, ведущие в конечном счете к биогенезу, подчинялись известным физическим и химическим законам, а конечные свойства образующихся организмов непосредственно зависели от свойств простейших веществ, с которых начинались наиболее ранние стадии химической эволюции. На современном уровне наших знаний сравнительно легко представить себе, как простые взаимодействия могли определить конечные свойства образующихся биомономеров и биополимеров. Гораздо труднее будет идентифицировать индивидуальные процессы при изучении более поздних этапов биогенеза и соотнести их со свойствами исходных реагентов. По мере углубления понимания сложных процессов приложимость теории биохимического предопределения ко всем стадиям биогенеза должна становиться все более очевидной.

Б. Понятно. Если то, что Вы говорите, верно, то эта теория приложима и к событиям, следовавшим за первичным биогенезом, т. е. к процессам *дарвиновской биологической эволюции*. Возможны ли какие-либо предположения об ограничениях, накладываемых на эволюцию организмов в прошлом, настоящем и даже будущем?

А. Я думаю, было бы неправильно претендовать на столь широкое распространение нашей концепции хотя бы потому, что мы не можем обосновать это экспериментальными данными. Можно надеяться, что в будущем исследователи займутся этим вопросом, располагая более глубокими знаниями об эволюционных процессах. По мере возрастания сложности систем при переходе от протоцитов к первым живым клеткам и далее в ходе самых ранних стадий биологической эволюции возможности для дивергенции эволюционных процессов, по-видимому, возрастают. Однако, как следует из теории биохимического предопределения, выбор путей развития, вернее границы, в пределах которых может протекать эволюция, будет в большой степени определяться присущими развивающимся организмам свойствами, как ранее он зависел от свойств веществ, из которых эти системы возникали. Согласно современным представлениям, эволюционные процессы регулируются генетическими факторами, в свою очередь предсказуемым образом «реагирующими» на воздействие факторов окружающей среды.

Б. Параллель с нашими рассуждениями о процессах химической эволюции очевидна.

А. В гл. V мы говорили о том, что третичная структура белков определяется, по-видимому, первичной структурой, т. е. последовательностью аминокислотных остатков. В настоящее время предпринимаются попытки определить, какие из этих остатков или их сочетаний определяют конкретные разновидности трехмерной структуры, обнаруживаемой в нативных белках. Когда-нибудь на основе этих исследований мы научимся предсказывать окончательную структуру полипептидов, зная только их первичную последовательность. Точно так же мы должны в конце концов научиться предсказывать общий ход эволюции, как добиологической, так и дарвиновской, на основе свойств исходных веществ и характера условий среды. Сейчас мы еще не в состоянии этого сделать.

Б. По поводу биохимического предопределения у меня возникает один вопрос. Вы сказали, что в модельных экспериментах действуют ограничения, способствующие преимущественному образованию определенных продуктов и возникновению специфической упорядоченности. Но ведь любая химическая реакция имеет собственные ограничения (наиболее простой пример — стерические препятствия), которые влияют на ее ход. Что же особенного в тех ограничениях, которые действовали в ходе предбиологической химической эволюции?

А. По-видимому, ничего необычного, такого, что было бы уникальным для биологических соединений в отличие от всех остальных органических соединений. Тем не менее еще совсем недавно приходилось доказывать, что такие ограничения вообще дейст-

вуют при синтезе и взаимодействиях биологических веществ. Отличие здесь в другом. В модельных экспериментах в принципе возможно образование почти всех мыслимых органических соединений, однако с наибольшим выходом в них возникают те соединения, которые входят в состав современных биологических систем. Развивающиеся системы могли, по-видимому, использовать по существу любые продукты химической эволюции, но в конечном счете в состав живых систем вошли те соединения, которые образовывались из простых соединений с наибольшим выходом и которые могли участвовать в наиболее полезных реакциях; все остальные вещества остались за бортом.

Рассмотрим еще одну проблему. Нас интересовал вопрос о том, как с помощью экспериментов можно исследовать процесс возникновения жизни на Земле. Нельзя ли, однако, найти и другие области применения для теории биохимического предопределения в том виде, в каком мы ее обрисовали здесь? В настоящее время большой интерес вызывает *экзобиология* — наука, изучающая возможность существования жизни на других планетах. Разве эксперименты, в которых исследуются процессы химической эволюции, не наводят на мысль, что, коль скоро на других планетах нашей солнечной системы или в других солнечных системах существуют соответствующие условия, можно предсказать возникновение живых систем также и на этих планетах?

Б. Да, все, что здесь говорилось, пожалуй, свидетельствует о том, что жизнь — явление, вполне обычное во вселенной, и всегда должна возникать в подходящих условиях. Я полагаю, что жизнь — *широко распространенное, а отнюдь не редкое явление* в космосе.

А. Следовательно, можно предположить, что, коль скоро имеются соответствующие условия, непременно возникает жизнь. Были произведены расчеты вероятности существования во вселенной планет, на которых могла бы появиться жизнь [6]. Эти расчеты учитывают вероятность того, что планеты находятся на определенном расстоянии от Солнца и обладают определенной массой (что будет определять состав их атмосферы и температуру поверхности). Был сделан вывод, что расстояние между ближайшими друг к другу пригодными для обитания планетами составляет в среднем 24 световых года. В радиусе 100 световых лет от Земли можно надеяться обнаружить 50 таких планет (диаметр нашей Галактики составляет 80 000 световых лет). Иными словами, во вселенной, по-видимому, имеется большое число планет, по своим физическим свойствам очень сходных с нашей планетой. По теории биохимического предопределения мы можем ожидать, что на этих планетах за счет тех типов взаимодействий, которые мы обсуждали в гл. I—VI, будут возникать биологические системы.

Б. Итак, поскольку имеющиеся данные свидетельствуют о том, что возникновение жизни на Земле было в высшей степени вероятным, а отнюдь не случайным или сверхъестественным событием, мы не вправе рассматривать жизнь на Земле как уникальное явление в космосе. Сделаем еще один шаг. Если справедлива теория биохимического предопределения и верно, что жизнь весьма широко распространена во вселенной, то нельзя ли предположить, что *химия жизни* на разных планетах будет сходной?

А. Это зависит от химического состава планет. Это зависит также от того, справедливо ли положение, что законы природы, известные нам по нашему земному опыту, действуют и на других космических телах.

Б. Но можно ли ожидать, что на тех планетах, общие условия которых сходны с условиями Земли, жизнь, в каком бы виде она там ни существовала, химически будет походить на земную жизнь?

А. Мне кажется, именно этого и следует ожидать, и если эволюционирующие системы могут «выбирать» для себя, скажем, растворитель, то, по-видимому, «предпочтительной» средой окажется вода.

Б. Вы полагаете, что на планетах с условиями, отличными от земных, подходящей для жизни средой могут быть и какие-то другие растворители помимо воды?

А. Да, это так. Мы знаем, например, что значительную часть массы планет-гигантов нашей солнечной системы составляет жидкий аммиак. Вполне вероятно, что этот аммиак пригоден в качестве растворителя, в котором может происходить развитие некоторых систем. Но представим себе, что на планете имеются одновременно и жидкий аммиак, и жидкая вода.

Б. Вы говорите о локальных изменениях микроокружения на поверхности планеты?

А. Совершенно верно. Итак, если имеется возможность выбора между *аммиаком* и *водой* в качестве растворителя, то какой из них будет предпочтен? Ответить на этот вопрос можно на основании анализа свойств этих растворителей [4]. Интересно отметить, что большинство теплокровных животных на Земле имеют температуру тела около $37,5^{\circ}\text{C}$, а при этой температуре удельная теплоемкость воды минимальна. Как известно, вода является жидкостью при температуре от 0 до 100°C , а аммиак жидкий при температуре от -78 до -33°C . Большинство водных растворов солей при 37°C имеет минимальный объем, что немаловажно для миниатюризации клеток. Для воды характерно уникально высокое поверхностное натяжение, что делает ее идеальной средой для образования дискретных тел с поверхностью раздела липид — вода. Аммиак имеет более высокую удельную теплоем-

кость, чем вода, а вязкость жидкого аммиака гораздо ниже; оба этих свойства делают аммиак менее пригодным для поддержания стабильности некоторых молекулярных структур, таких, как комплексы апофермент — кофермент. Дипольный момент у молекул аммиака меньше, чем у воды, и поэтому полярные соединения растворяются в нем хуже, чем в воде. Например, хлориды, сульфаты, сульфиды, гидроокиси и окиси нерастворимы в жидком аммиаке. В то же время, как мы знаем, на Земле эти соединения входят в состав живых систем.

Б. Мне кажется, что все перечисленные Вами особенности, связанные со свойствами воды, как раз и обусловлены тем, что жизнь на Земле существует в водной среде. Но разве нельзя представить себе, что на других планетах, где в качестве растворителя выступает аммиак, возникающая жизнь имеет совершенно иные химические свойства, благодаря чему она и может использовать своеобразные свойства аммиака? Может, например, оказаться, что при той промежуточной температуре, при которой аммиак находится в жидкой фазе, некоторые вещества имеют повышенную или пониженную растворимость в нем или что он обладает какими-то иными свойствами, к которым тяготеют все эти формы жизни. На данном этапе нельзя, мне кажется, исключить возможность того, что где-либо в космосе, там, где аммиака гораздо больше, чем воды, жизнь может развиваться и в аммиачной среде.

А. Можно в таком случае задать еще один вопрос: почему живые системы на Земле состоят исключительно из *углеродсодержащих соединений*? Почему в качестве основного элемента не выступает такой повсеместно распространенный элемент, как *кремний*?

Б. Атомы углерода обладают тем замечательным свойством, что они способны связываться друг с другом в самых разнообразных комбинациях. Это могут быть различной длины цепи или разнообразные разветвленные соединения. Хотя атомы кремния также способны образовывать такие структуры, их стабильность значительно ниже. Термодинамическая стабильность связи углерод—углерод примерно вдвое выше стабильности связи кремний—кремний. Кремний обладает высоким сродством к кислороду и образует с ним силикаты — кристаллические, очень стабильные минералы. Вследствие этого значительная часть свободного кремния становится недоступной. В то же время углерод в соединении с кислородом дает газообразное соединение. Поэтому если на какой-то планете имеются углерод, азот, кислород и другие элементы и находятся они там в тех же (или сходных) химических формах, что и на Земле, то, как можно предположить, живые системы на этой планете (если таковые имеются) используют для своего существования и развития те же классы соединений, что и на Земле.

А. Вы хотите сказать, что, где бы ни возникала в космосе жизнь, вероятность того, что она будет основана на соединениях углерода, а не каких-либо других элементов, очень велика?

Б. Да, если соединения углерода находятся в доступном виде. Я думаю, что сейчас мы должны затронуть еще один вопрос. Подобные соображения можно было бы использовать при конструировании *систем обнаружения жизни* для нужд разрабатываемой в настоящее время космической программы. Основной принцип состоит в том, чтобы выявлять соединения, характерные для земных форм жизни.

А. Представим себе, что космический зонд сконструирован таким образом, что может обнаруживать только такие вещества, как глюкоза, аденозинтрифосфат, белки, нуклеиновые кислоты или сходные с ними соединения. Допустим, что такие соединения обнаружить не удалось. Можем ли мы в этом случае утверждать, во-первых, что на данной планете нет живых систем и, во-вторых, что на ней отсутствуют условия, которые могли бы привести к появлению живых систем в будущем?

Б. Не обнаружив биологических соединений, можно предположить, что мы выбрали для этого не самое подходящее место на планете или что чувствительность наших методов недостаточна.

Более интересная возможность заключается в том, что частный космический объект, исследуемый на обитаемость, может стать, просто еще не достиг биологической стадии; быть может, он находится на более примитивной стадии химической эволюции, когда присутствуют исключительно предбиологические соединения, такие, как нитрилы, формальдегид и т. д. Поэтому, создавая так называемые системы обнаружения жизни, мы должны предусмотреть наличие не только соединений, присутствующих в современных биологических системах, но также и тех соединений, которые возникают в наших модельных экспериментах и которые вполне могут выступать в качестве примитивных предшественников биологических соединений.

А. Ну что же, предположим, что с помощью космического зонда, предназначенного для поиска предшественников биологических соединений, обнаруживаемых в наших модельных экспериментах, удалось обнаружить нитрилы, из которых, как было показано в лаборатории, в конце концов образуются аминокислоты. Какую пользу можно было бы извлечь из этого факта?

Б. Это могло бы служить некоторым подкреплением предположению, что нитрилы в самом деле участвовали в процессах биогенеза на Земле.

А. Имеются ли какие-нибудь доказательства того, что нитрилы присутствуют на других космических телах?

Б. Имеются. Обсуждая гипотезу Опарина — Холдейна и метан-аммиачную гипотезу, мы ссылались на спектральные данные,

говорящие о том, что цианид, который является прототипом нитрилов, широко распространен на различных космических телах. Эти данные служат дополнительным свидетельством в пользу того, что на некоторых из этих тел могут быть обнаружены либо сами живые системы, либо предшественники таких систем.

А. Может оказаться также, что исследуемые космические тела будут обладать лишь некоторыми из тех физических и химических свойств, которые были присущи примитивной Земле. Это может быть причиной того, что химическая эволюция здесь будет достигать каких-то промежуточных стадий, не продвигаясь далее, в отличие от того, что происходило на Земле.

Б. Мы считаем, что жизнь в космосе не только вероятна, но что, где бы она ни возникала, процесс химической эволюции будет сходным в сходных условиях. Это приводит к расширению унитарной доктрины, которая рассматривалась нами применительно к биогенезу на Земле (гл. I). Это уже не частная, а *общая унитарная гипотеза*, приложимая к биогенезу в космических масштабах времени и пространства. (При этом подразумевается, что химические и физические законы неизменны для всей вселенной.) Можно ли считать одним из возможных следствий теории биохимического предопределения то, что внеземные формы жизни будут морфологически сходны с теми, которые существуют на Земле в настоящее время или сохранились в виде ископаемых остатков?

А. Нет, я не захожу так далеко. На основании обсуждаемых результатов мы можем сказать, что биоорганическим реакциям, например полипептидному синтезу, присущи определенные тенденции к упорядочению. Известно, однако, что совсем незначительные изменения аминокислотной последовательности некоторых белков могут приводить к сильно выраженным изменениям. Хорошим примером служит S-гемоглобин и связанный с ним синдром — серповидноклеточная анемия. Замена одной-единственной аминокислоты в молекуле нормального гемоглобина на другую аминокислоту вызывает резкое нарушение морфологии и функций эритроцитов [4]. Поэтому, хотя при связывании аминокислот — безразлично, на Земле или на других планетах — могут действовать одинаковые тенденции, вполне вероятно, что образующиеся в результате надмолекулярные формы будут резко различаться по своей морфологии. Несмотря на общее сходство — а это сходство неизбежно, поскольку оно базируется на одинаковых физико-химических явлениях, — под влиянием уникальных местных условий на различных планетах могут возникать выраженные биологические различия. Справедливость этого положения мы видим на примере Земли: почти все живое на Земле имеет единую биохимическую конституцию при бесконечном разнообразии видов.

Б. Хорошая мысль. Мы отмечаем как одно из следствий теории биохимического предопределения то положение, что жизнь на других планетах и прочих небесных телах будет напоминать химически земную жизнь, если условия на них в целом такие же, как и на Земле. Это проливает некоторый свет на проблему монофилетического или полифилетического происхождения жизни на Земле, обсуждавшуюся в гл. I. Мне кажется, что в обоих случаях ситуация весьма сходна. Принимая гипотезу полифилетического происхождения, мы тем самым предполагаем, что жизнь возникла в разных местах земного шара, а это, в сущности, равноценно предположению, что жизнь возникла на разных небесных телах в условиях, сходных с земными. Иначе говоря, биохимическое подобие, характерное почти для всех современных организмов, не противоречит положению, согласно которому жизнь на Земле могла возникнуть в разных местах и в разное время, и каждая из этих протобиологических систем дала начало различным направлениям современной филогении. В каждом из этих частных случаев возникновения жизни действовали, по-видимому, одни и те же химические и физические ограничения. Вероятно, не существует принципиальных различий между тем случаем, когда жизнь развивается на различных небесных телах, и случаем, когда она возникает в разных местах на одном небесном теле, ибо здесь действуют одни и те же основные ограничения.

А. Обсуждая данные, полученные при проведении модельных экспериментов, мы пытались в ряде случаев рассматривать полученную информацию в приложении к частным проблемам, не связанным непосредственно с проблемой происхождения жизни. Быть может, наши попытки не всегда были достаточно обоснованы. Однако не вызывает сомнений, что подобные исследования могут помочь нам при составлении планов *исследований в смежных областях*. Мы неоднократно подчеркивали, что данные, полученные в экспериментах, моделирующих процессы химической эволюции, вносят большой вклад в *органическую химию*. Так, например, при исследовании реакции синтеза аденина из HCN удалось многое узнать о химии цианистых соединений и о процессах полимеризации цианида. Мы упомянули о том, что синтез аденина из HCN проводится в настоящее время в промышленном масштабе.

Б. Возрождается также интерес к химии цианамида, и тот факт, что нам в наших эволюционно-химических экспериментах удалось выяснить многие детали реакций с его участием, позволяет надеяться, что будут найдены и другие сферы применения для этого реагента.

Одна из основных трудностей, связанных с проблемой возникновения жизни, состоит в том, что мы пока еще мало знаем о молекулярных деталях процессов, происходящих в живых клетках. Не думаете ли **Вы**, что исследования химической эволюции

будут способствовать проникновению в молекулярную биологию живой клетки?

А. Это предположение совершенно справедливо. Я отчетливо представляю себе, что между эволюционно-химическими исследованиями и изучением современных организмов имеется, так сказать, двусторонняя связь. Прежде всего, чем больше мы узнаем о процессах, происходящих в клетке на молекулярном уровне, тем легче нам планировать эксперименты, предназначенные для изучения процесса возникновения клетки. Вы помните, например, что в гл. V мы высказали предположение, согласно которому образование упорядоченных полипептидов на первобытной Земле могло предшествовать появлению упорядоченных полинуклеотидов. По этой модели информация, заключенная в упорядоченных полипептидах, могла затем использоваться для образования упорядоченных нуклеотидных последовательностей (или каким-либо образом влиять на этот процесс). Однако попытка продемонстрировать наличие такого рода взаимоотношений в эксперименте окончилась неудачей. Живая клетка не способна непосредственно использовать информацию РНК-посредника для построения аминокислотных последовательностей в новых белках (эта информация переносится через ряд промежуточных стадий с участием ферментов); в связи с этим вполне возможно, что и при развитии примитивных биодинамических функций в процессы взаимодействия между полипептидами и полинуклеотидами был вовлечен какой-то дополнительный фактор. Наша работа в области изучения проблем химической эволюции и примитивного метаболизма непосредственно зависит от выяснения того, каким образом клетка выполняет свои функции. Только тогда, когда выяснится, как клетка выполняет свои многообразные функции, мы сможем планировать эксперименты, целью которых будет выяснение того, как эти явления могли развиваться из простых реакций, протекавших в прото клетках.

Б. Не думаете ли Вы, что эксперименты с простыми системами, связанные с изучением процессов химической эволюции, могут оказаться полезными при выяснении самих *биодинамических процессов*?

А. Я в этом не сомневаюсь. В гл. V мы обсуждали эксперименты, в которых исследовались процессы взаимодействия между аминокислотами. Применявшиеся модельные системы были достаточно простыми для того, чтобы выделить некоторые явления из числа других, которые могут иметь место также в более сложных системах. При изучении ферментов и механизма их действия исследователь сталкивается со сложной макромолекулярной системой, функционирование которой зависит от многих причин, и идентификация или вычленение любой из них становится трудной задачей. В то же время в модельных системах, которые мы изу-

чаем в наших экспериментах, условия гораздо проще, что позволяет нам вычлениить и более детально изучить индивидуальные процессы. Знание элементарных движущих сил может быть в дальнейшем использовано для построения целостной картины молекулярных явлений в клетке.

Б. Можете ли Вы привести пример такого вычленения?

А. В гл. VI, обсуждая возможные механизмы возникновения примитивных клеток, мы рассматривали способы, посредством которых изолированные липидные и белковые компоненты могли при рекомбинации взаимодействовать друг с другом с образованием *примитивных мембраноподобных структур*. Проводя такие исследования, мы достигаем более полного и более детального понимания тех процессов взаимодействия между белками и липидами, которые лежат в основе функционирования и строения как современных, так и более примитивных мембран. Мы рассматривали также коллоидные явления при образовании коацерватов. В то время как специалист по коллоидной химии могут и не интересоваться специфические взаимоотношения между коацервацией и биогенезом, химик-эволюционист исследует способы, посредством которых коацерваты взаимодействуют с находящимися в среде ферментами и накапливают эти ферменты, а также способы возникновения изолированных, локализованных метаболических процессов. На самом деле проведено еще слишком мало исследований по биогенезу, чтобы можно было точно представить себе, каким образом коллоидные явления были связаны с первичной эволюцией и примитивным метаболизмом и в конечном счете — с формированием прототипа живой клетки. В этом направлении остается сделать еще очень многое. Несомненно, исследования такого рода позволят более полно понять главные физико-химические закономерности, лежащие в основе функционирования живой клетки.

Б. Мы все время делали особое ударение на фактах, свидетельствующих о том, что на процесс образования пептидных связей между аминокислотами налагаются определенные ограничения. Не исключено, что такого рода ограничения действуют и при образовании межнуклеотидных связей. Эта возможность пока еще не исследована экспериментально, поскольку определение последовательности в *полинуклеотидах* все еще остается сложной экспериментальной задачей. Несомненно, эта область исследований в будущем привлечет к себе большое внимание. Мы изучали относительную вероятность образования различных дипептидов в плане химической эволюции пептидов. Естественно было бы продолжить такого рода исследования, предприняв изучение относительной частоты образования специфических динуклеотидов. Такие исследования вполне осуществимы в настоящее время, поскольку в модельных экспериментах, воспроизводящих прими-

тивные условия Земли, происходит образование динуклеотидов. Суть дела в том, что благодаря простоте системы синтеза в данном случае можно выделить и изучать именно взаимодействия между отдельными нуклеотидами.

2. ПЕРСПЕКТИВЫ

А. Необходимо еще раз подчеркнуть, что мы очень далеки от разрешения проблемы происхождения жизни. Все, что было сделано до сих пор, даже отдаленно не приближается к синтезу простейшей живой клетки. Мы полагаем, что в конце концов удастся понять процесс возникновения первых живых клеток на Земле на основе известных химических и физических законов. Возможно, будут открыты какие-то новые физические принципы, которые помогут решению проблемы, но мы уверены, что здесь вполне можно обойтись без *витализма*, *неовитализма* и привлечения *сверхъестественных* факторов.

Б. Некоторые считают, что *вирусные частицы* представляют собой переходное состояние между неживым веществом и живой клеткой. Недавно удалось провести синтез активных вирусных частиц *in vitro* в присутствии очищенной вирусной ДНК в качестве матрицы [7]. Возникает вопрос, действительно ли это достижение продвинуло нас к вожаденной цели — разрешению проблемы возникновения жизни. Следует отметить, что, хотя вирусы имеют некоторые признаки, присущие живым системам (например, размножение), многие из этих признаков проявляются только в том случае, когда вирусные частицы находятся внутри другого организма. Здесь они в такой степени подчиняют себе белоксинтезирующий аппарат клетки, что последний более не в состоянии воспроизводить клеточные белки. Мне кажется, что в действительности вирусные частицы эволюционно представляют собой побочный продукт генетического материала бактерий, появившихся раньше.

А. Многие считают, что коль скоро имеется фермент (ДНК-полимераза) и соответствующий набор мономерных нуклеотидов, то в присутствии матричной ДНК должны возникать необходимые компоненты самовоспроизводящейся, жизнеподобной системы. Так ли это?

Б. Не совсем. Здесь необходимо отметить два момента. Прежде всего вероятность того, что в условиях первобытной Земли происходил синтез молекул ДНК и ДНК-полимеразы (сложной ферментной системы) и притом так, чтобы оба процесса были локализованы в одной небольшой области пространства, кажется весьма сомнительной. Далее, *in vitro* ДНК-полимеризующая система в действительности не является самовоспроизводящейся.

В этой системе воспроизводится матричная ДНК, но не сам фермент полимеразы. Поэтому полимеразную систему нельзя рассматривать как самовоспроизводящуюся.

А. Из Ваших слов следует, что система «живет» или «умирает» в зависимости от наличия определенного фермента, не так ли?

Б. Мне кажется, что «жизнь» предполагает воспроизведение всех существенных для функционирования компонентов. Я бы не отнес ДНК-полимеразную систему к «живым» системам, ибо в конце концов фермент должен распасться, и если утраченные компоненты не будут так или иначе восполнены, полимеризация прекратится.

А. На протяжении нашей дискуссии мы неоднократно использовали термины «жизнь» и «живые системы». Что же в действительности означают эти термины?

Мы затрагивали эту проблему в гл. VI. Мы говорили, что потенциальная способность к организации — существенный критерий живой системы. Что же мы имеем в виду, когда говорим о «происхождении жизни»?

Б. Вы поднимаете один из наиболее сложных вопросов, с которыми нам вообще приходится сталкиваться, а именно вопрос о том, что такое «жизнь». Каким образом мы устанавливаем критерии, позволяющие нам назвать данную химическую систему живой или неживой? Предпринимались многочисленные попытки дать перечень необходимых и достаточных требований, предъявляемых к живой системе. Во всех этих перечнях есть много общих пунктов, но они и отличаются друг от друга во многих очень существенных отношениях. Четкое определение понятия «жизнь» — дело будущего, а пока вполне адекватной формулы не существует.

А. Как Вам кажется, правильно ли считать, что сделанные нами эксперименты относятся именно к исследованию проблемы возникновения *жизни*? Я специально подчеркиваю слово «жизнь».

Б. Не совсем. По-моему, все то, что было сделано до сих пор, — это скорее изучение самых ранних стадий превращения неживого вещества в предбиологические системы. Даже наиболее сложные системы, изучавшиеся в модельных экспериментах, слишком далеко отстоят от самой простой независимо существующей живой клетки.

А. Я согласен с Вами. Конечно, впереди еще очень много работы. Нам совершенно необходимо более точно представлять себе, что, собственно, мы разумеем под живой клеткой, более глубоко изучить основные процессы, происходящие в клетке на молекулярном уровне.

Б. Да. Я даже зайду немного дальше, ибо, по моему мнению,

возможность синтеза живой клетки *in vitro* из исходных веществ представляется мне при нынешнем уровне наших знаний весьма отдаленной.

А. Но следует подчеркнуть, что все то, что мы уже изучили, весьма основательно подтверждено многочисленными и тщательными экспериментами. Рассмотрим теперь некоторые примеры тех *специфических проблем*, разрешению которых, как мы ожидаем, будут посвящены усилия экспериментаторов в течение нескольких ближайших лет.

Б. Прежде всего, в наших знаниях о процессах возникновения необходимых биологических соединений на древней Земле есть несколько существенных пробелов. Например, основной строительный блок *триглицеридов*, а именно глицерин, пока еще не был обнаружен в числе продуктов в модельных экспериментах, хотя и нет причин полагать, что он при этом вообще не образуется; думаю, что мы его обнаружим. Сами триглицериды, которые, безусловно, необходимы для образования мембран, также пока не удалось выделить в экспериментах, моделирующих примитивные процессы. Не обнаружены и коферменты. За этими исключениями, были найдены по существу все основные классы биологических соединений.

А. Возможно, в модельных экспериментах глицерин образовывался, но с таким малым выходом, что его трудно было идентифицировать. Глицерин — очень важное и широко распространенное в биологических системах соединение. Быть может, применявшиеся до сих пор методы синтеза просто не отражают наиболее существенных процессов, участвовавших в образовании этого соединения на первобытной Земле? Модельные эксперименты свидетельствуют о том, что образование таких соединений было результатом очень простых взаимодействий.

Б. Сейчас мне хотелось бы предложить некоторые пути изучения ограничивающих влияний применительно к ряду специфических проблем.

1. Мы могли бы исследовать присоединение аминокислот к определенным, уже ранее синтезированным олигопептидам и полипептидам для изучения возможного влияния вторичной структуры на установление аминокислотной последовательности в пептиде. До сих пор мы изучали только влияние на этот процесс взаимодействий между ближайшими соседями. Мне кажется, мы можем теперь изучать и другой уровень организации белков, а именно вторичную структуру, и исследовать силы, действующие и на этом уровне.

2. Можно изучать формирование последовательности на поверхности раздела фаз (например, на поверхности раздела воздух — вода или, в модельной системе, на поверхности раздела масло — вода). Это позволило бы нам оценить возможное влияние

коллоидного состояния вещества на реакции, представляющие биологический интерес.

3. Еще один подход состоит в изучении каталитической активности небольших пептидов, синтезируемых в модельных системах. Целью этих исследований была бы попытка понять происхождение ферментативной активности. Например, простой трипептид глутатион, образующийся в модельных системах, может служить простой моделью ферредоксина, если в систему внести железо.

4. Хотелось бы также услышать о работах, в которых изучалось бы взаимодействие между нуклеотидами, с одной стороны, и свободными аминокислотами — с другой. Это помогло бы понять, как могла возникнуть динамическая связь между этими двумя классами биологических соединений, которая в конечном счете привела к передаче наследственной информации от полинуклеотидов к аминокислотным последовательностям в белках. Я думаю, что в этом случае следует попытаться выявить простейшие силы физического взаимодействия между нуклеотидами или небольшими полинуклеотидами и различными аминокислотами.

5. Мы могли бы расширить наши исследования упорядоченного образования последовательностей, уже проведенные для аминокислот (на уровне дипептидов), и изучить этот процесс в случае небольших олигонуклеотидов.

6. Можно было бы исследовать влияние уже синтезированных полипептидов на скорость синтеза небольших олигонуклеотидов и на образование последовательности в растущих полинуклеотидах.

7. Другим предметом серьезных исследований была бы частичная деградация определенных макромолекул и биодинамических систем с последующим изучением вероятности восстановления нативных функций в соответствующих условиях. Таким способом мы могли бы выяснить, сыграло ли биохимическое предопределение какую-нибудь роль в установлении свойств макромолекулярных и надмолекулярных систем, существующих в природе в настоящее время.

8. Мы должны значительно расширить круг допустимых модельных систем. По существу все те эксперименты, которые мы обсуждали, были строго ограничены рамками принципа биохимического подобия. Мы изучали упрощенные варианты химических взаимодействий, используя соединения, существующие в современных живых системах, или их очевидные предшественники, например нитрилы и альдегиды. Но, как мне кажется, для изучения определенных аспектов проблемы происхождения жизни весьма полезными могли бы оказаться и модельные системы, относящиеся не к биохимии, а к различным областям чистой химии. Можно было бы изучать, например, упорядоченное образование последовательностей в некоторых синтетических

полимерах, таких, как полистиролы и различные пластмассы. Не исключено, что общая химия полимеров могла бы служить для нас источником ценных модельных систем и плодотворных идей.

А. Весьма заманчивый для исследователя перечень! Впрочем, я, с вашего разрешения, добавлю еще кое-что. В конце гл. V мы рассмотрели проблему уникальности живой природы в отношении *оптической изомерии*. Мы пришли к выводу, что при нынешнем уровне знаний нельзя сделать сколько-нибудь убедительных заключений на этот счет и теория биохимического предопределения не может нам здесь ничем помочь. По-видимому, сам подход к этой проблеме неверен и здесь назрела необходимость в каких-то свежих идеях.

Остается невыясненной и другая важная проблема, а именно проблема возникновения *метаболизма*: как появились те сложные метаболические системы, которые мы обнаруживаем в настоящее время в биологических объектах?

Б. В самом деле, большинство экспериментальных данных, полученных при исследовании химической эволюции, имеет отношение к проблеме образования специфических типов молекул и мало что говорит о возникновении сложных последовательностей реакций, например гликолиза или цикла лимонной кислоты.

А. Дело в том, что, рассматривая возникновение метаболизма, мы сталкиваемся с такого же рода трудностью, что и при исследовании проблемы возникновения жизни в целом. Тут возможны самые разные домыслы, но очень трудно наметить план экспериментов, которые бы продемонстрировали, что возникновение метаболизма было, например, результатом взаимодействия очень простых соединений при участии естественных сил, как это предполагает теория биохимического предопределения. Словом, вопрос сводится к следующему: как спланировать эксперимент, при помощи которого можно было бы продемонстрировать правдоподобную картину того, каким образом простые соединения и очень простые химические взаимодействия могли привести к возникновению современных сложных метаболических систем?

Б. Один из возможных подходов к решению этой проблемы приходит на ум в связи с образованием порфиринов в модельных экспериментах, имитирующих условия первобытной Земли. Вы помните, что δ -аминолевулиновая кислота служит подходящим исходным реагентом для абиотического образования пирролов, которые далее конденсируются в тетрапирролы. Сама δ -аминолевулиновая кислота также образуется в экспериментах, вероятно, в результате конденсации глицина и янтарной кислоты. Эти реакции сильно напоминают процессы, протекающие при биосинтезе порфиринов в современных организмах [8]. Быть может, изучая механизмы образования тех или иных конкретных про-

дуктов в наших модельных системах, удастся получить некоторые сведения по крайней мере о возникновении отдельных биосинтетических реакций метаболизма. Пусть это возможно не для всех случаев, иногда все же удастся получить таким путем ценные сведения.

А. Это хороший пример того, как биохимические и биогенетические исследования могут вестись параллельно.

Б. Но на этом примере мы сталкиваемся со следующим затруднением: в современных реакциях биосинтеза каждая промежуточная стадия катализируется ферментами, участие которых в примитивных реакциях было невозможно. Так возникает еще одна проблема, а именно, каким образом ферменты были вовлечены во все эти последовательности реакций?

А. Когда мы более глубоко поймем механизмы действия ферментов вообще, мы, несомненно, сможем точнее представить себе, как возникли примитивные каталитические, а следовательно, и метаболические системы. Вполне вероятно, что примитивные метаболические системы развились за счет относительно простых механизмов, без участия сложного аппарата, существующего в современных клетках. Далее, возможно, что наиболее примитивные ферменты не были уникальными полимерами. По-видимому, многочисленные сходные пептиды могли выполнять каталитические функции, основанные на гораздо более простых принципах, нежели это характерно для каталитической активности современных, высокоспецифичных в структурном и функциональном отношении ферментов.

Б. Как известно, у разных животных ферменты, катализирующие одну и ту же реакцию, могут сильно различаться по своей аминокислотной последовательности. Кстати, на этом основании выводятся эволюционные схемы [9]. Так что Ваша точка зрения вполне обоснована данными сравнительной биохимии и не вызывает удивления. Возможно ли также, что возникали примитивные системы, не содержавшие ДНК или РНК? Если бы это было так, то упорядоченные полипептиды могли бы действовать как матрицы, обуславливающие упорядоченную полимеризацию нуклеотидов, в противоположность тому, что происходит в современных клетках. Обращение направления передачи информации могло произойти на каком-то более позднем этапе эволюции.

А. Как мы уже видели, образование упорядоченной последовательности в полимерах аминокислот может происходить абиотическим путем, при помощи механизмов, которые *не* требуют участия нуклеиновых кислот. Было показано также, что на образование полипептидов могут оказывать влияние преобразованные полимеры аминокислот и, что самое интересное, вещества, которые служат нормальными субстратами современных ферментов.

Б. В связи с этой мыслью можно привести и другой факт. Недавно был обнаружен и охарактеризован организм, вызывающий у овец заболевание, известное под названием *скрейпи*. Этот организм совершенно лишен нуклеиновых кислот [10]. Это единственная обнаруженная до сих пор в природе система, в которой биологические функции осуществляются в отсутствие собственного набора нуклеиновых кислот и нуклеотидполимераз.

А. Кроме того, в модельных экспериментах аминокислоты образуются со значительно большим выходом, чем, например, пурины. Вам известно также, как трудно синтезировать природные динуклеотиды и как относительно легко в абиотических условиях связываются между собой аминокислоты. Несомненно, возникшая впоследствии система, базирующаяся на нуклеиновых кислотах, обусловила большую эффективность репликации, но можно полагать, что самые примитивные события биогенеза разворачивались при участии системы, базирующейся на белках.

В гл. V и VI мы рассматривали факты, свидетельствующие о том, что специфические свойства и функции любого белка определяются не только относительным числом и последовательностью аминокислотных остатков, но также трехмерной структурой белка в целом. Кроме того, в настоящее время известно, что сама третичная структура есть функция первичной структуры, т. е. последовательности аминокислот, и упаковка белковых цепей не определяется непосредственно генетическими факторами. Далее, даже если первичная ассоциация нуклеотидов была небеспорядочной, все же, по-видимому, нет оснований считать, что полипептиды, синтезировавшиеся под контролем абиогенных полинуклеотидов, непременно должны были обладать биологически значимыми функциями. С другой стороны, ясно, что как окружающая среда, так и сами взаимодействующие элементы в силу присущих им свойств могут накладывать ограничения на процесс синтеза полипептидов (за счет взаимодействий между объединяющимися мономерами и за счет пространственных взаимодействий со средой). Если предполагаемая модель биогенеза, базирующаяся на белках, верна, то у нас имеется готовое объяснение для механизма появления полинуклеотидов, содержащих информацию, которая имеет отношение только к биологически «выгодным» полипептидам. В противном случае, вероятнее всего, появлялись бы многочисленные «бессмысленные» полипептиды и перед нами встала бы проблема малоэффективной системы проб и ошибок. Итак, образовавшиеся при добиологическом синтезе полипептидов последовательности могли быть результатом прямого взаимодействия мономеров и взаимодействия между окружающей средой и полимерсинтезирующей системой. Если была необходимость в наличии нуклеиновых кислот, то из этого непосредственным образом не следует, что кодируемая ими последовательность amino-

кислот неизбежно должна была быть представлена функциональными макромоллекулами.

Б. Отсюда следует, что нам не только нет нужды полагаться в своих рассуждениях на редкие и случайные события (вероятность происходивших реакций была относительно высокой), но также вовсе не обязательно принимать в расчет наличие полинуклеотидов при моделировании примитивных процессов самовоспроизведения. Во всяком случае, можно ожидать, что в дальнейшем работа в области химической эволюции в большей степени будет направлена на изучение развития и взаимодействия *систем реакций*, а не будет сосредоточена, как это происходит сейчас, исключительно на поисках способов образования индивидуальных биологических соединений.

А. Да, мне кажется, что именно этой проблеме должна быть посвящена значительная часть нашей экспериментальной работы. И точно так же, как сейчас, экспериментальный подход к проблеме химической эволюции и биогенеза и впредь должен быть комплексным. Для глубокого понимания картины первичного биогенеза в целом необходимо — и сейчас, и в будущем — привлекать данные, получаемые в самых разных областях, на первый взгляд даже не связанных между собой и не имеющих, казалось бы, отношения к решаемой проблеме.

Б. Для изучения процессов химической эволюции мы не только намерены привлекать данные, получаемые в различных других областях, но собираемся также использовать уже применявшиеся нами подходы. Мы видели, например, что *сравнительная биохимия* уже оказалась весьма полезной и будет, вероятно, плодотворно использоваться и в будущем. Помимо всего прочего, данные сравнительной биохимии позволили нам сделать ценный вывод, согласно которому некоторые соединения, будучи широко распространенными в современных живых системах, являются очень древними (например, коферменты). Результаты сравнения различных ферментов, выделенных из сходных источников, указывают на возможность существования общих эволюционных предшественников [11]. (Это справедливо по крайней мере для высших организмов.)

А. Согласно данным сравнительной биохимии, ферредоксин, по-видимому, представляет собой очень древний фермент [12]. В связи с этим имеет смысл попытаться синтезировать простые соединения, обладающие некоторыми химическими свойствами ферредоксина, например содержащие железосульфидные группы, а затем изучить каталитические свойства этих соединений и сравнить их с каталитическими свойствами современного белка.

Б. Вы считаете, что главным объектом в будущих исследованиях в данном случае является одно *специфическое свойство*

ферредоксина, а именно взаимодействие между железом и серой. Верно ли я Вас понял?

А. Совершенно верно, и в этом направлении сейчас активно ведутся исследования в различных лабораториях.

Б. Другое направление исследований — расширение и усложнение набора условий в экспериментах по моделированию.

А. Это особенно важно ввиду претензий к проводившимся до сих пор экспериментам, моделирующим примитивные процессы; основной упрек сводился к тому, что условия таких экспериментов крайне специфичны, а использованные соединения тщательно отобраны и отличаются высокой степенью очистки.

Б. Что верно, то верно. Совершенно очевидно, что в дальнейшем такие эксперименты следует проводить в более сложных условиях — это относится и к исходным реагентам, и к числу используемых фаз. Кроме газовой фазы, можно было бы также исследовать в той же системе водную и твердую фазы; тем самым мы воссоздали бы весь комплекс процессов, предположительно протекавших в каких-то определенных местах на поверхности первобытной Земли. Была выдвинута идея — воспроизвести в искусственной системе условия, существовавшие на первобытных морских побережьях [13]. В этой системе должна присутствовать твердая фаза, состоящая из несака, и водная фаза с большим количеством растворенных ионов; система должна быть снабжена источником ультрафиолетового света, а также приспособлениями для имитации морских приливов и отливов и суточного цикла освещенности (смена дня и ночи). Через некоторое время после того, как система начнет действовать, ее можно исследовать на предмет обнаружения интересных в биологическом отношении соединений и структур. Мы уже говорили (гл. VI), что, имитируя приливы и отливы, удастся наблюдать образование и усложнение структур, напоминающих клетку (микросфер). Следует упомянуть еще об одном важном моменте. Во всех проводившихся до сих пор экспериментах, моделирующих процессы, протекавшие в примитивной атмосфере, исходные газы в конце концов расходуются и система достигает состояния устойчивого равновесия или по крайней мере стационарного состояния. Однако на первобытной Земле условия среды, вероятно, непрерывно менялись, и это обстоятельство пока не принималось в расчет.

А. Я хочу также подчеркнуть, что мы имеем вполне законное основание в одном эксперименте исследовать образование аминокислот, а затем ставить эксперименты со значительно более высокой концентрацией аминокислот, изучая образование полипептидов. В таком случае можно провести еще и третий эксперимент, основанный на результатах первых двух: попытаться изучить превращения в системе с высокой исходной концентрацией полипептидов. Таким образом мы обходим *фактор времени*, т. е. те

миллионы лет, на протяжении которых протекала химическая эволюция.

Все перечисленные нами направления исследований представляют, конечно, большой интерес как для химиков-экспериментаторов, так и для биологов. Но существуют ли в этой области такие задачи, которые представили бы интерес для теоретика или вообще могли бы решаться с помощью математического аппарата?

Б. Все то, о чем мы говорили в предыдущих главах, — это почти исключительно обсуждение экспериментальных данных. Однако одна из важнейших и притом наиболее трудных задач, стоящих перед исследователями, заключается в том, чтобы создать *теорию*, объясняющую, каким образом агрегаты органического вещества могли развиваться в самовоспроизводящиеся системы. Таким образом, существует большая потребность в теоретиках — физиках и математиках, — которые развили бы высказанные ранее идеи и создали бы *разумную базу для дальнейшей экспериментальной работы*. Что необходимо нам на данном этапе, так это хорошая теория.

Ранее мы уже говорили о том, как трудно планировать биогенетические эксперименты. Сейчас мы уже в состоянии утверждать, что первичный синтез почти всех необходимых мономеров и полимеров можно объяснить исходя из известных физических и химических свойств и закономерностей. Пришло время заняться поиском *новых подходов*, которые позволили бы нам понять последующие стадии эволюции. Мы должны сделать попытку подняться до уровня более общих теоретических представлений, которые дали бы нам возможность выработать некоторые руководящие принципы.

А. Имеется ли сейчас какая-нибудь теория такого рода, которая могла бы заинтересовать экспериментатора?

Б. В этой области сделано пока еще очень мало. На память приходит только один пример — соображения Патти о возникновении упорядоченных последовательностей в растущих полипептидах [13, 14]. Быть может, они помогут нам решить проблему самоудвоения, по крайней мере на уровне полимера. Пользуясь теорией вычислительных машин, можно показать, что почти любой набор ограничений, действующих при связывании мономеров в полимеры, будет приводить к возникновению сколь угодно длинной периодической последовательности. Если бы это предположение удалось продемонстрировать в эксперименте, то у нас в руках оказался бы ключ к разгадке или хотя бы частичному решению проблемы самоудвоения.

А. Может быть, для решения проблемы происхождения жизни в дальнейшем будет достаточно сосредоточить наши усилия на развитии чисто теоретических подходов?

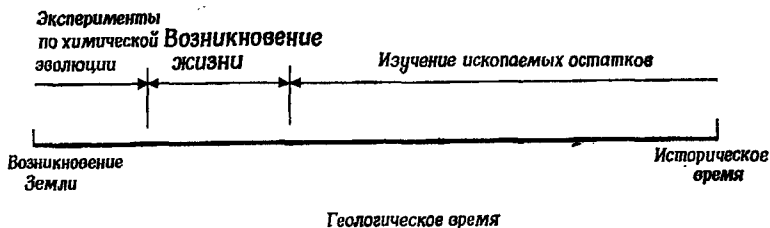
Б. О нет! Любая теория должна *поддаваться проверке*. Науч-

ная литература изобилует спекулятивными построениями, которые нельзя проверить экспериментально. Достоинство теории Патти состоит в том, что она дает возможность говорить о конкретных экспериментах, которые могут подтвердить или опровергнуть выдвинутые им теоретические положения. Мы нуждаемся в теориях, которые можно было бы проверять экспериментально.

А. Совершенно с Вами согласен! Разрешите мне сделать в конце одно общее замечание. Я считаю, что исследованиям, связанным с химической эволюцией, присуща одна особенность, отличающая их от большинства биохимических исследований. Мне кажется, что биохимические исследования, как правило, связаны с развитием аналитических методов, позволяющих выяснять природу явлений, имеющих место в живых системах. В этом смысле обычные биохимические исследования являются по своему существу *аналитическими*. В то же время я представляю себе исследования процессов химической эволюции и биогенеза как направление по сути своей *синтетическое*. Мы знаем, что представляют собой в настоящее время живые системы, и знаем, что условия на первобытной Земле были очень простыми, а доступные источники энергии — самыми обычными. И на этой основе мы должны создать некую общую схему, которая принимала бы во внимание все эти обстоятельства и которая объясняла бы в конечном счете эволюцию живых систем. Я вижу тут благоприятную почву для многих новых оригинальных идей.

Б. Согласен с Вами. Более того, как отмечал проф. Опарин, для того чтобы понять природу современной жизни, вероятно, необходимо уяснить, каким образом жизнь возникла [15]. Обнаружение аминокислот в некоторых осадочных породах, возраст которых исчисляется 3 млрд. лет [16], подтверждает наши умозаключения, сформулированные в виде принципа биохимического подобия (гл. I). Биохимики могут и впредь анализировать детали процессов, происходящих в клетке на молекулярном уровне, и в конце концов они, вероятно, смогут описать все химические реакции, протекающие в живой клетке. Но и тогда, когда эта работа будет сделана, мы все еще не в состоянии будем объяснить, почему существуют именно эти вполне определенные последовательности реакций, а не другие. Для того чтобы окончательно понять природу клеточных процессов, нам необходимо решить проблему в историческом, эволюционном плане.

И, наконец, необходимо отметить, что исследования процессов химической эволюции, помимо того что они представляются нам полезными в общенаучном плане, могут принести пользу и для решения еще одной важной проблемы, а именно мировой проблемы продовольственных ресурсов. Синтез важных питательных веществ из простых и легко доступных соединений (например, CO , N_2 и H_2O) с помощью самых обычных источников энергии



Ф и г. 74. Два основных подхода к проблеме возникновения живых систем на Земле.

(например, тепла, солнечного света) мог бы привести к решению этой неотложной для всего человечества проблемы.

На фиг. 74 схематически изображены два основных подхода к проблеме биогенеза, применяемых в настоящее время: исследование все более древних ископаемых остатков и изучение процессов химической эволюции, начиная с простейших газовых смесей и вплоть до систем, в которых образуются структуры, напоминающие клетки. Однако в наших знаниях имеется существенный пробел: нам ничего не известно о процессах возникновения реакций метаболизма и самоудвоения. Эти проблемы нам предстоит решать в будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, rev. by K. S. Pitzer and C. Brewer, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.
2. Fraenkel-Conrat H., Williams R. C., Proc. Natl. Acad. Sci., **41**, 690 (1955).
3. Markert C. L., Science, **140**, 1329 (1963).
4. Needham A. E., The Uniqueness of Biological Materials, Pergamon Press, New York, 1965.
5. Sidle A. B., Tellus, **19**, 128 (1967); Nature, **216**, 408 (1967).
6. Dole S. H., Habitable Planets for Man, Blaisdell Publishing Co., New York, 1964.
7. Goulian M., Kornberg A., Sinsheimer R. L., Proc. Natl. Acad. Sci., **58**, 2321 (1967).
8. Shemin D., Currents in Biochemical Research, p. 518, Interscience Publishers, New York, 1956; Gaffron H., Grad. J., **4**, 82 (1961).
9. Eck R. V., Dayhoff M. O., Atlas of Protein Sequence and Structure, National Biomedical Research Foundation, Silver Spring, Md., 1966.
10. Gibbons R. A., Hunter G. D., Nature, **215**, 1041 (1967); Griffith J. S., Nature, **215**, 1043 (1967).
11. Neurath H., Walsh K. A., Winter W. A., Science, **158**, 1638 (1967).
12. Eck R. V., Dayhoff M. O., Science, **152**, 363 (1966).
13. Patee H. H., Biophys. J., **1**, 683 (1961); in: Fox S. W. (ed.), The Origins of Prebiological Systems, p. 385, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
14. Patee H. H., in: F. F. Nord and C. H. Werkman (eds.), Advances in Enzymology, vol. 27, p. 831, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1965.
15. Опарин А. И., Life, Its Origin, Nature and Development, Academic Press Inc., New York, 1964.
16. Schopf J. W., Kvenvolden K. A., Barghoorn E. S., Proc. Natl. Acad. Sci., **59**, 639 (1968).

ЛИТЕРАТУРА ОБЩЕГО ХАРАКТЕРА

- Bernal J. D., *The Physical Basis of Life*, Routledge and Keran Paul, Ltd., London, 1949.
- Bernal J. D., *The Origin of Life*, Weidenfeld and Nicolson, London, 1967 (Дж. Бернал, Возникновение жизни, изд-во «Мир», М., 1969).
- Blum H. F., *Time's Arrow and Evolution*, Harper and Row, Publishers, Incorporated, New York, 1962.
- Calvin M., *Chemical Evolution*, Condon Lectures, University of Oregon Press, Eugene, Ore., 1961. (М. Кальвин, Химическая эволюция, М., «Мир», 1971.)
- Calvin M., *Chemical Evolution*, Proc. Royal Soc., 288A, 441 (1965).
- Calvin M., Calvin G. J., *Atom to Adam*, Am. Scientist, 52, 163 (1964).
- Fox S. W. (ed.), *The Origins of Prebiological Systems*, Academic Press Inc., New York, 1965 (Происхождение предбиологических систем, изд-во «Мир», М., 1966).
- Horowitz N. H., Miller S. L., *Current Theories on the Origin of Life*, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe, 20, 423 (1962).
- Keosian J., *The Origin of Life*, 2d ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1968.
- Опарин А. И., *The Origin of Life*, Dover Publications, Inc., New York, 1953.
- Опарин А. И., *The Origin of Life on the Earth*, Academic Press, Inc., New York, 1957.
- Опарин А. И. (ред.), *The Origin of Life on the Earth*, Pergamon Press, New York, 1959.
- Опарин А. И., *Life: Its Nature, Origin and Development*, Academic Press, New York, 1962.
- Oró J., *Studies in Experimental Organic Cosmochemistry*, Ann. N.Y. Acad. Sci., 108, 464 (1963).
- Ritten M. G., *Geological Aspects of the Origin of Life on Earth*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1962.
- Urey H. C., *The Planets*, Yale University Press, New Haven, Conn., 1952.
- Wald G., *The Origins of Life*, Proc. Natl. Acad. Sci., 52, 595 (1964).
- Young R. S., Ponnamperna C., *Early Evolution of Life*, Am. Inst. Biol. Sci., BSCS Pamph. № 11, D. C. Heath and Company, Boston, 1964.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие к английскому изданию	8
Из предисловия авторов	9
Задачи	9
Интерес к проблеме	10
 Глава I. ПРОБЛЕМА ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЖИЗНИ	13
1. Введение	
Постановка проблемы	13
Возможные подходы к решению проблемы	18
2. Краткий исторический очерк	26
3. Возрождение интереса к проблеме	40
Быстрое развитие биологии	40
Гипотеза Холдейна — Опарина	42
Новый подход	45
4. Главные допущения, лежащие в основе современных эксперимен- тальных исследований	47
Унитарная гипотеза	47
События вероятные и редкие	48
Принцип биохимического подобия	49
5. Экспериментальная техника и формулировка выводов	50
Методы проведения экспериментов	50
Формулировка выводов	50
6. Альтернативные формулировки проблемы; некоторые дополнитель- ные трудности	51
Л и т е р а т у р а	56
 Глава II. ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИЗНИ НА ЗЕМЛЕ	58
1. Концепция абсолютного возраста	58
2. Геологический разрез	63
Осадочные породы	63
«Классические» ископаемые остатки	64
3. Радиоактивные изотопы как геологические часы	66
Основные принципы	66
Пример определения абсолютного возраста	76
Возраст Земли	79
4. Ископаемые остатки, относящиеся к докембрию	82
Введение	82
Сланец Нансач	83
Железоносная формация Ганфлинт	85
Водорослевые известняки Южной Родезии и Сахары	89
Железоносная формация Соуден	91
Формация Фиг-Три	92
Химические ископаемые	94
5. Заключительные замечания	98
Л и т е р а т у р а	100

Глава III. ВОССОЗДАНИЕ УСЛОВИЙ, СУЩЕСТВОВАВШИХ НА ДРЕВНЕЙ ЗЕМЛЕ	104
1. Введение	104
2. Современная атмосфера	105
3. Примитивная атмосфера	113
Проблема молекулярного кислорода	113
Метан и аммиак	119
Двуокись углерода и молекулярный азот	123
Объединение двух гипотез	127
4. Источники свободной энергии на первобытной Земле	131
Ультрафиолетовое излучение Солнца	131
Тепловая энергия	134
Различные другие источники свободной энергии	138
5. Первобытные океаны	139
6. Специфические микроусловия	140
7. Заключение	144
Л и т е р а т у р а	146
ГЛАВА IV. СИНТЕЗ БИОМОНОМЕРОВ	149
1. Введение	149
2. Облучение электронами простых газовых смесей	152
3. Облучение ультрафиолетом смесей простых газов	162
4. Нагревание смесей простых газов	165
5. Синтез биомономеров из реакционноспособных реагентов	168
Аминокислоты	170
Сахара	175
Гетероциклические основания	178
Порфирины	184
6. Заключительные замечания	189
Л и т е р а т у р а	192
ГЛАВА V. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ С ОТЩЕПЛЕНИЕМ ВОДЫ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	195
1. Введение	195
2. Реакции конденсации в безводной среде	197
Пироконденсация	197
Полиметафосфат	208
3. Конденсация в водном растворе	215
Богатые энергией реагенты	215
Дегидратирующие сорреагенты	217
Излучение	225
4. Дополнительные синтезы пептидов с использованием цианида	227
5. Меланин	230
6. Специальные проблемы	236
Стабильность реагентов	237
Специфичность связей	239
Упорядоченность в образовании связей	242
Аутокатализ	247
Локальное концентрирование реагентов	249
Оптическая активность	251
7. Выводы	254
Л и т е р а т у р а	257

ГЛАВА VI. РАЗВИТИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ И ДИНАМИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗАЦИИ	262
1. Введение	262
2. Прimitивный метаболизм	263
Организация как биодинамическое свойство	263
Биологическая активность простых соединений	266
Развитие метаболизма	269
3. Морфогенетические свойства простых систем	274
Примитивные газы	274
Альдегиды и нитрилы	275
Простые органические и неорганические реагенты	278
Полимеры аминокислот, полученные путем пироконденсации	280
4. Морфогенетические свойства коллоидных систем	285
Клеточные экстракты	285
Коацерваты	286
Двухфазные смеси	293
5. Заключительные замечания	296
ГЛАВА VII. ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	302
1. Возникновение упорядоченности в предбиогенезе	302
2. Перспективы	321
Л и т е р а т у р а	332
ЛИТЕРАТУРА ОБЩЕГО ХАРАКТЕРА	333

Д. Кенyon, Г. Стейнтан

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕДОПРЕДЕЛЕНИЕ

Редактор *Е. 9. Казакевич*

Художник *М. Шлоберг*

Художественный редактор *Ю. Л. Максимов*

Технический редактор *Е. С. Потапенкова*

Корректор *М. А. Смирнов*

Сдано в набор 27/X 1971 г.

Подписано к печати 22/II 1972 г.

Бумага кн. журн. 60×90/16 10,5 бум. л. 21 печ. л.

Уч.-изд. л. 21,63

И д. № 4/5930

Цена 2 р. 11 к.

Зак. 1139

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 11 Главполиграфпрома

Комитета по печати при Совете Министров СССР

Москва, 88, Угрешская, 12.