

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Обобщенная гипотеза происхождения простейших элементов живой материи, трансформации первичной атмосферы и образования залежей гидрата метана

В.Е. Островский, Е.А. Кадышевич

Обсуждается оригинальная гидратная гипотеза возникновения простейших элементов живой материи (Life Origination Hydrate Hypothesis; LOH-hypothesis), включающая представления о взаимозависимости и взаимообусловленности процессов возникновения жизни, трансформации первичной атмосферы и формирования залежей гидрата метана. Впервые учитывается, что молодая Земля была "пропитана" небулярным водородом. Возникновение простейших элементов живой материи рассматривается как результат термодинамически обусловленных закономерных и неизбежных химических превращений и универсальных физико-химических законов. Согласно гипотезе простейшие элементы живой материи многократно образовывались и, возможно, образуются из метана (или другого углеводорода), селитры и фосфата в пограничных областях твердых фаз газовых гидратов простейших углеводородов. Предполагается, что явление монохиральности нуклеиновых кислот является следствием особенностей геометрии структурной матрицы.

PACS numbers: 87.15. -v, 87.23.Kg, 92.60.Iv, 91.45.Nc

Содержание

1. Введение (183).
 2. Состояние проблемы (184).
 3. Гидратная гипотеза происхождения простейших элементов живой материи (189).
 - 3.1. Предварительные замечания.
 - 3.2. Формулирование LOH-гипотезы.
 4. Термодинамика образования простейших элементов живой материи (195).
 5. Взаимосвязь между трансформациями атмосферы Земли и процессами, которые привели к образованию первичных элементов живой материи (200).
 6. Заключение (202).
- Список литературы (205).

1. Введение

Процессы, которые привели к возникновению жизни, не могли регулироваться биологическими законами, так как эти процессы происходили в условиях, когда ника-

кой биоты еще не существовало. Поэтому возникновение жизни — это в первую очередь проблема физики и смежных с ней областей многих наук, определяющих общие законы, лежащие в основе развития атомистического мира.

В.Л. Гинзбург, лауреат Нобелевской премии по физике за 2003 г., в Нобелевской лекции [1] назвал проблему "редукции живого к неживому" одной из трех великих проблем физики XXI в. В недавней футурологической статье [2] он следующим образом сформулировал эту мысль: "Мы полагаем в настоящее время, что знаем, из чего устроено все живое — из электронов, атомов и молекул. Знаем строение атомов и молекул, а также управляющие ими и излучением законы. Поэтому естественна гипотеза о редукции — возможности все живое объяснить на основе физики, уже известной физики. Конкретно, основными являются вопросы о происхождении жизни и появлении сознания (мышления)... Проблема не решена, и я склонен думать, будет безоговорочно решена только после создания «жизни в пробирке»".

Мы предлагаем оригинальное решение проблемы о происхождении простейших элементов живой материи (ПЭЖМ) — азотистых оснований и рибоз — и нуклеиновых кислот, которые обеспечивают синтез белка и передачу основных признаков живых организмов от поколения к поколению. Наша гипотеза (*Life Origination Hydrate Hypothesis* — LOH-гипотеза) основана на представлении о том, что жизнь возникла в результате термодинамически обусловленных, закономерных и неизбежных химических превращений, которые регулируются универсальными физическими и химическими законами. Памятуя требование И. Канта о том, что

В.Е. Островский. Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
105064 Москва, ул. Воронцово Поле 10, Российская Федерация
E-mail: vostrov@cc.nifhi.ac.ru
Е.А. Кадышевич. Институт физики атмосферы
им. А.М. Обухова РАН,
119017 Москва, Пыжевский пер. 3, Российская Федерация
E-mail: ostrovv@rol.ru

Статья поступила 4 июля 2006 г.,
после доработки 16 октября 2006 г.

"разум должен подходить к природе, с одной стороны, со своими принципами, сообразно лишь с которыми согласующиеся между собой явления и могут иметь силу законов, и, с другой стороны, с экспериментами, придуманными сообразно этим принципам для того, чтобы черпать из природы знания" [3, с. 85, 86], мы приводим описание эксперимента, который, будучи скоординированно повторенным в различных лабораториях с варьированием экспериментальных условий в определенных пределах, может быть использован для проверки нашей гипотезы. Если гипотеза верна, то этот эксперимент может привести к образованию прекурсоров нуклеиновых кислот, а возможно, и ДНК-подобных молекул. Не исключено, что ЛОН-гипотеза будет способствовать осуществлению осторожного предсказания В.Л. Гинзбурга, который отметил в [2], что он "не был бы удивлен, если бы в XXI веке создали «жизнь в пробирке»".

Прежде всего мы остановимся на используемом нами понимании границы между живым и неживым. Консенсуса в этом вопросе нет. Например, А.И. Опарин полагал, что переход к живому осуществляется с появлением нуклеотидных последовательностей (нуклеиновых кислот), когда процесс химической эволюции как борьбы протобионтов заканчивается и на смену соревнованию в скорости роста приходит борьба за существование [4]; А.С. Спирин считает, что "происхождение жизни в ее современной клеточной форме сводится к возникновению механизма наследуемого биосинтеза белков" [5], оставляя за рамками этого определения вопрос о возможности внеклеточной жизни, а Э.М. Галимов называет аденозинтрифосфат "молекулой № 1 на пути зарождения и эволюции жизни" [6, с. 215]. Ф. Энгельс в конце XIX в. определял жизнь как "форму существования белковых тел"; однако в то время нуклеиновые кислоты не были известны; С.Э. Шноль считает, что это определение несвоевременно [7].

Вопрос о границе между живым и неживым не праздный, хотя может показаться, что дискуссия на эту тему не имеет конкретного смысла. Однако от того, где провести границу между живым и неживым, зависит судьба вирусов (молекул ДНК, содержащих генетическую информацию и заключенных в протеиновую оболочку), а также вирионов и прионов (молекул ДНК, не имеющих оболочки) — должна их "взять к себе" биология, в том числе биофизика, или они "достанутся" органической и физической химии. Этот вопрос обсуждается с 1935 г., когда В. Стенли впервые выделил и закристаллизовал вирус табачной мозаики. Вот что писал по этому поводу в 1970 г. Л. Паулинг: "...фактически нет оснований считать данный вопрос научным вопросом; он просто сводится к определению данного понятия. Если определить живой организм как материальную структуру, способную к самовоспроизведению, то следует включить растительные вирусы в число живых организмов. Если принять, что живые организмы должны быть способны к обмену веществ, то тогда растительные вирусы следует считать просто молекулами, имеющими молекулярный вес около 10^6 и строение, позволяющее им катализировать в определенной среде химическую реакцию, приводящую к синтезу молекул, которые идентичны им" [8].

Надо сказать, что сегодня мнение Л. Паулинга тоже не является безукоризненным. В последние 10–15 лет многократно было показано, например Л. Оргелом [9], что не

только нуклеиновые кислоты, но и более простые органические вещества самореплицируются, потребляя какие-то химические элементы из среды и выделяя остатки использованных молекул. Надо ли называть такой процесс "обменом веществ"? Такого типа вопросы рассуждениями решить нельзя, как нельзя решить вопрос о том, где начинается хвост ужа; их можно решить только практикой применения термина. В наши дни вирусами и даже вирионами и прионами занимаются биологи и их обычно рассматривают как биологические субстанции, хотя, разумеется, остается поле деятельности и для физиков, и для химиков. Каждому виду этих субстанций присуща ДНК определенного состава. Поэтому мы полагаем, что логично рассматривать возникновение нуклеиновых кислот в процессе эволюции как появление *простейшей доклеточной жизни*. Такое проведение границы между живым и неживым тем более логично, что согласно С. Кауффману [10] такие сложные органические системы, как ДНК и РНК, неизбежно становятся самореплицирующимися, причем саморепликация идет по автокаталитическому механизму. Если из живой системы изъять нуклеиновые кислоты, оставив белок, то жизнь наверняка прекратится; если из живой системы изъять белок, оставив нуклеиновые кислоты и снабдив систему питательными веществами, то жизнь может неладиться.

По-видимому, после того, как появились и получили распространение нуклеиновые кислоты и возникла среда, в которой они могут существовать и реплицироваться, появление клеточной жизни стало лишь вопросом времени. На основании вышесказанного ДНК и РНК в нашей терминологии — это *простейшие формы доклеточной живой материи*, а азотистые основания и рибозы — *простейшие элементы*, т.е. составляющие части, *живой материи*. Мы сочли нужным изложить и обосновать наше понимание границы между живым и неживым, имея в виду данное И. Кантом определение физики как теоретической области познания разумом, которая должна определять свои объекты *a priori* и "чисто, по крайней мере отчасти, а уже далее — также по данным иных, чем разум, источников познания" [3, с. 84].

2. Состояние проблемы

Происхождение ПЭЖМ, земной атмосферы и залежей гидрата метана и других углеводородов — три фундаментальные загадки Природы, которые с разных позиций пытались разгадать многие исследователи. На основе ЛОН-гипотезы мы предлагаем единый механизм и единый химизм этих трех, казалось бы, разнородных процессов. Эта гипотеза, которая была инициирована экспериментальными работами [11, 12] и анализом литературы, посвященной системе ДНК–вода [13], истории молодой Земли и проблеме возникновения живой материи, развита в работах [13–16]. Предлагаемые нами механизмы образования газовых гидратов в недрах Земли и преобразования первичной водородно-гелиевой атмосферы в кислородно-азотную атмосферу не обязательно являются единственными: мы не исключаем, что вклад в эти процессы могли вносить и другие механизмы.

Попытка предложить в одном обзоре разгадку сразу трех загадок Природы может показаться слишком претенциозной, однако, возможно, именно потому до сих

пор живое не получено из неживого искусственно, что возникновение жизни рассматривалось в недостаточно тесной связи с другими глобальными процессами. В связи с этим отметим, что более 15 лет назад Г. Джойс писал, что "вопрос о происхождении жизни является одним из самых старых и трудных в биологии и ответ на него, если он когда-нибудь будет получен, вряд ли будет заключаться в некоем единственном утверждении, а, скорее всего, будет содержать обширную хронологию событий, происходивших от периода формирования Земли вплоть до появления клеточных организмов" [17].

Сегодня нет единого понимания механизмов образования простейших элементов живой материи, азотистых оснований и рибоз и их дальнейших превращений, которые привели к образованию нуклеиновых кислот. Отсутствие консенсуса в понимании этих процессов исключает возможность создания общих представлений о трансформации неживого в живое.

Одной из первых научных гипотез возникновения живой материи была гипотеза А.И. Опарина [4], который предположил, что Природа сначала создала протеин, а затем "научила" его реплицироваться и что процессы, которые привели к зарождению живой материи, потребляли минеральные вещества, содержащиеся на границе раздела конденсированных фаз и газовой атмосферы Земли. Согласно гипотезе А.И. Опарина первые одноклеточные организмы возникли в результате следующей эволюционной последовательности:

простейшие органические вещества в атмосфере и в океане → протеиновые прекурсоры в океане → протеин в океане → организованные гидрофильные протеиновые тела (коацерваты), содержащие полинуклеотиды и полипептиды и окруженные водной оболочкой → метаболизирующая живая материя → одноклеточные организмы в океане и их выход на твердую поверхность. (1)

Позднее было обнаружено, что в $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{NH}_3-\text{H}_2$ -атмосфере при длительном воздействии на нее электрических разрядов могут быть получены различные аминокислоты (эти работы были начаты С. Миллером и Х. Уреем [18, 19]); некоторые аминокислоты и азотистые основания были синтезированы в водных растворах NH_3 и HCN (см., например, [20, 21]). Однако мощность электрических разрядов в расчете на единицу объема в этих экспериментах была очень велика по сравнению с той, которая могла реализоваться в архейской атмосфере Земли. К тому же имеются сомнения в том, что состав земной атмосферы соответствовал составу газовой среды, который использовался в экспериментах Х. Урея и С. Миллера, а состав архейских морей на Земле соответствовал составу жидкой среды, использованной в экспериментах Дж. Оро, С. Камата [20, 21] и их коллег. В настоящее время почти единое мнение сложилось только относительно того, что газовая компонента газо-пылевого небулярного облака состояла главным образом из водорода и гелия и что простейшая одноклеточная живая материя возникла на Земле 4,0–3,8 млрд лет назад. Тем не менее значительное число исследователей не отрицают возможности того, что в течение архейского периода на границе раздела земной поверхности и атмосферы могли образовываться различные вещества, содержавшие атомы N, C, P, O и H.

В литературе обсуждаются и другие источники образования органических молекул на поверхности молодой Земли, а именно: химические реакции, инициированные подземными возмущениями, столкновениями различных небесных объектов (комет, метеоритов и др.) с Землей и действием ультрафиолетового излучения Солнца, химические реакции в гидротермальных средах и т.п. Результаты многих дискуссий обобщены, например, в работах [22–25]. По мнению Э.М. Галимова [6, с. 100] ключевыми молекулами на пути возникновения живой материи являются молекулы аденозинтрифосфата (АТФ), образовавшиеся в природе под действием солнечного излучения из аденина, рибозы и фосфатов. Э.М. Галимов предполагает следующий химизм образования АТФ. Каждая молекула аденина получалась конденсацией пяти молекул циановой кислоты, которая образовалась под действием радиации в водной среде, содержащей некие вещества, включающие атомы C, H и N, а каждая молекула рибозы получалась конденсацией пяти молекул формальдегида, который образовывался в существенно иных геохимических условиях, нежели циановая кислота, а именно в восстановленной атмосфере, содержащей некие газы, включающие атомы C, H и O. Цианистая кислота и формальдегид не контактировали между собой (так как, контактируя, они дали бы циангидрин) вплоть до завершения конденсационных процессов образования аденина в атмосфере и рибозы в водной среде. Затем к рибозе присоединялся фосфат, а получившийся рибозофосфат реагировал с растворившимся в воде аденином с образованием АТФ.

В начале 1960-х годов в составе метеорита, найденного в районе Оргуэла, были обнаружены вкрапления органических частиц [26, 27]. Исследования этого метеорита привели к развитию гипотезы (так называемая панспермия), согласно которой живая материя, существующая на нашей планете, имеет внеземное происхождение. Работы, выполненные в рамках этой гипотезы, обобщены в статьях [28–30], авторы которых поддерживают идеи панспермии.

Оригинальная идея была предложена Т. Голдом [31]. По его мнению жизнь возникла не на земной поверхности, а на многокилометровой глубине под поверхностью Земли и древнейшая живая материя развивалась независимо от солнечного излучения и других условий, влиявших на земную поверхность. Согласно Т. Голду подземная жизнь поддерживалась источниками энергии, носителями которой являлись флюиды, диффундировавшие из более глубоких слоев Земли. Эти идеи были поддержаны в работах [32, 33], где установлено, что в глубине Земли имеются отложения, которые не могли образоваться в отсутствие бактериальной активности. Однако живая материя не была идентифицирована в этих работах, и поэтому восторжествовало мнение, что эти отложения представляют собой останки живых организмов, которые когда-то обитали на поверхности Земли или на дне моря, а затем в результате каких-то геологических процессов оказались в глубине Земли.

В 1980-х годах было обнаружено, что РНК проявляет каталитические свойства в биологических системах [34, 35]. Эти работы привели к развитию представлений о том, что первоначально возникла живая материя на основе РНК, так называемый Мир РНК (RNA World) [35], который на какой-то стадии эволюции "приютил" откуда-то взявшуюся ДНК и больше уже с ней не

расставался, поручив ей функции передатчика наследственной информации. Чуть позднее была предложена модель автокаталитической репликации РНК [36]. Представления о Мире РНК развивались также, например, в работах [17, 37–39]. В работах группы Л. Оргела [9, 40] и в других работах (например [41]) было показано, что наличие ферментов не является необходимым для репликации различных органических молекул. Работы, относящиеся к проблеме Мира РНК, дали Л. Оргелу основания предположить возможность существования в прошлом самодостаточного биологического мира без ДНК, в котором молекулы РНК функционировали и как генетический материал, и как энзимоподобные катализаторы [42].

Это мнение поддерживается А.С. Спириным [5] с оговоркой о том, что в литературе не предложено ни одной гипотезы, безупречно описывающей физико-химические основы происхождения современного механизма биосинтеза белка в Мире РНК. Основываясь на собственном опыте изучения РНК и на работах других сторонников концепции Мира РНК, А.С. Спирин предлагает оригинальный вариант гипотезы о Мире РНК как о предшественнике современной жизни, выделяя два принципиальных постулата этой гипотезы. Во-первых, олигорибонуклеотиды, синтезировавшиеся абиогенно, активно рекомбинировали по механизму спонтанной неэнзиматической трансэтерификации [43] с образованием удлиненных цепей многообразных РНК. Во-вторых, появлению аппарата энзиматической (полимеразной) репликации генетического материала (РНК и ДНК) предшествовало возникновение первичного аппарата биосинтеза белка на основе нескольких видов специализированных РНК. Предполагается, что "этот первичный аппарат включал каталитически активную прорибосомную РНК, обладавшую пептидил-трансферазной активностью; набор про-тРНК, специфически связывающих аминокислоты или короткие пептиды; другую прорибосомную РНК, способную взаимодействовать одновременно с каталитической прорибосомной РНК, про-мРНК и про-тРНК" [5]. Однако А.С. Спирин отмечает, что, возможно, гипотезу о Мире РНК не удастся обосновать настолько, чтобы преодолеть основную трудность — дать правдоподобное описание механизма перехода от реплицирующей РНК к биосинтезу белка.

Как мы отмечали, А.С. Спирин считает, что неживое превращается в живое, когда возникает наследуемый механизм синтеза белков, а нуклеиновые кислоты обеспечивают функционирование этого механизма, задавая программу, определяющую набор и специфику синтезируемых белков и воспроизведение программы в поколениях.

По-видимому, способность к саморепликации не является специфическим свойством ни ДНК, ни РНК. К такому выводу пришел С. Кауфман, который считает, что системы, достигшие некоторой критической степени сложности, неизбежно становятся самореплицирующимися, причем их саморепликация протекает по автокаталитическому механизму [10]. Этот вывод означает, что вовсе не способность реплицировать выделяет нуклеиновые кислоты из множества других полимеров.

Давно известно несколько загадочных особенностей живой материи, которые, скорее всего, связаны с разгадкой тайны возникновения живого, но подробности этой связи не удается выявить. Среди этих особенностей —

оптическая активность биоорганических веществ, открытая Л. Пастером [44], закрученность почти всех раковин моллюсков справа налево (о чем писал еще Жюль Верн в романе "20 тысяч лье под водой") и существование высокоразвитых организмов под слоем воды толщиной около 11 км (рыбы, креветки и моллюски обнаружены акванавтами Д. Вальшем и Дж. Пиккардом около 40 лет назад вблизи дна Марианской впадины [45]; давление внутри тел этих организмов должно составлять более 1000 атм).

В ряде работ при рассмотрении различных вопросов, связанных с проблемами возникновения и эволюции живой материи, использовались физические и физико-математические методы. Эти работы дали много интересных и важных результатов. Приведем некоторые примеры.

Исследования причин оптической активности биологических объектов позволили выяснить, что ни одна из структур ДНК, РНК и ферментов не обладает зеркальной симметрией (не имеет ни плоскости, ни центра симметрии, подобно руке человека) и структуры каждой из этих субстанций монокхиральны (состоят из молекул какого-либо одного зеркального антипода), а именно ДНК и РНК построены только из правых нуклеотидов (все рибозы, входящие в их состав, имеют D-конфигурацию), а энзимы — только из левых аминокислот (все аминокислоты, входящие в их состав, имеют L-конфигурацию). Авторы многих десятков работ пытались понять, каким образом в процессе эволюции биоорганические вещества стали монокхиральными, чтобы использовать решение этого вопроса в качестве "нити Ариадны" (метафора из [46]) для выявления предбиотического этапа молекулярной эволюции. Интересные обзоры этих работ именуются, например в [46–48].

В.А. Аветисов и В.И. Гольданский [46] подразделяют все научные подходы, предложенные для объяснения путей происхождения монокхиральности биологических субстанций, на две группы. К одной группе они относят работы, в которых принимается, что вначале появились ахиральные ПЭЖМ, но затем в ходе биологической эволюции по каким-то причинам и на основе какого-то механизма возникли монокхиральные ПЭЖМ, которые и победили "во всех сферах". К другой группе они относят работы, в которых принимается, что на стадии добиологической, т.е. химической, эволюции симметрия ПЭЖМ по каким-то причинам нарушилась, а монокхиральность возникла на стадии образования полимеров, иначе говоря, в добиологическую эпоху.

В числе возможных источников этой поразительной воображении особенности живой материи обсуждались фундаментальная асимметрия Вселенной и слабые взаимодействия, определяющие бета-распад атомов [49], усиление крупномасштабными химическими системами очень малого различия в реакционной способности разных зеркальных изомеров [50] (об этой идее см. [51]), кинетические особенности автокаталитических процессов, определявших эволюцию [52], и др. Ф. Франк [53] высказал идею о возможности одновременного рождения двух ветвей антиподной хирально-чистой жизни и последующей гибели одной из этих ветвей. Обсуждая эту идею, В.А. Аветисов и В.И. Гольданский [46] заключают, что существование асимметричной биоты как результата "борьбы за выживание" двух ветвей антиподной жизни скорее естественно, чем парадоксально.

Десять лет назад, резюмируя свою статью [46], В.А. Аветисов и В.И. Гольданский делают вывод, что "задача еще ждет своего решения", однако за прошедшие после этого годы "нить Ариадны" так и не удалось распутать. Не формулируя пока конкретных предположений, позволим себе высказать общее мнение. Во-первых, вряд ли монохиральность возникла как борьба тенденций, так как трудно себе представить, что одна тенденция могла победить во всех сферах — от прокариотов до млекопитающих и от подземных и подводных до наземных видов, поскольку многие из этих видов очень слабо взаимодействуют между собой. И, во-вторых, некоторые из перечисленных выше подходов слишком сложны по структуре связи с живой материей как с явлением земной природы, чтобы быть правильными. Мы полагаем, что изначально должен существовать какой-то простой и жесткий, скорее всего, геометрический матричный механизм отбора. ЛОН-гипотеза предполагает механизм такого типа, хотя до проведения экспериментов мы не абсолютизируем наше предположение. Но даже если мы не правы в конкретном решении, скорее всего, именно соответствие некой матрице является мерилем, использованным Природой для отбора одинаковых энантиомеров.

Существует мнение, что имеется какая-то связь между процессами, протекающими в биологических объектах, и изменениями слабых электромагнитных полей в около-солнечном пространстве [54]. В работах, обсуждающихся в монографии [55], высказаны интересные предположения о путях возникновения ферментов и других внутриклеточных органелл и систем межклеточных взаимодействий, в том числе нервной системы.

А. Линденмайер [56] был одним из пионеров применения метода фракталов [57] для описания внутриклеточных процессов. Основные теоремы фрактальной геометрии были доказаны около ста лет назад; в биологии этот математический метод применяется для описания превращений структурных образований, состоящих из специфических геометрических фигур, повторяющихся в определенной последовательности в пространстве [58].

Принципиальный результат, имеющий большое значение для обсуждения путей зарождения живой природы, получен Л.А. Блюменфельдом [59, 60] на основе простого обобщенного физического подхода. Блюменфельд пишет [59]: "Почти во всякой книге, посвященной теоретической биологии и биофизике, можно встретить слова об удивительной упорядоченности биологических структур на всех уровнях от макромолекул до человека. Рассуждения об антиэнтропийных тенденциях живого, об антиэнтропийном характере биологической эволюции стали общим местом не только у биологов и философов, но и у физиков. В распоряжении физики имеется лишь одна величина, характеризующая степень упорядоченности, — энтропия". Л.А. Блюменфельд количественно оценил изменения энтропии, связанные с возникновением биологической организации и однозначно показал, что разговоры об антиэнтропийных тенденциях биологической эволюции основаны на недоразумении и что "согласно физическим критериям, любая биологическая система упорядочена не больше, чем кусок горной породы того же веса".

В основе ощущения особой упорядоченности биологических структур лежит то обстоятельство, что в информации, содержащейся в живой материи, есть

"смысл", т.е. этим структурам присуща особая так называемая "осмысленная упорядоченность" [61]. Например, димер молекул ДНК определенного состава, находящийся в определенной среде и при определенных условиях, способен реплицировать с образованием точно такого же димера. Пытаясь вслед за Г. Кестлером и на основании его чисто физической методологии сформулировать гипотетический сценарий формирования осмысленно упорядоченной ДНК-подобной конструкции на первых стадиях добиологической эволюции, Л.А. Блюменфельд в книге [62], законченной накануне его ухода из жизни, приходит к выводу, что сделать это на основе использования известных физических законов и принципов невозможно. Соответствующей главе он предпосылает в качестве эпиграфа слова Н.В. Тимофеева-Ресовского: "Эта штука (жизнь) была выдумана и начата Господом Богом, но затем он занялся другими делами и оставил все остальное на самотек" — и заканчивает главу следующим выводом: "Живые машины, как и неживые, должны быть приготовлены и построены в соответствии с существующим планом" [62]. Позволим себе добавить к выводам Л.А. Блюменфельда, что и в неживой природе имеется масса примеров удивительной "упорядоченности" (достаточно вспомнить, например, о кристаллах аметиста внутри пустой породы, друзах гранатов, огромных каменных образованиях правильной формы в пустыне Негев и многое другое) и "смысла" (например, грани кристаллов "навязывают" свою структуру осаждающимся на них пленкам другого вещества). Поэтому ни "упорядоченность", ни "смысл" не являются особенностями живой материи.

Мы не считаем своей целью представление исчерпывающего изложения современных мнений о механизме, химизме и физических основах происхождения живой материи, да и вряд ли возможно было бы в рамках настоящего обзора совместить такую задачу с изложением новой гипотезы. Однако мы надеемся, что представленных гипотез достаточно, чтобы сделать вывод об отсутствии даже подобия консенсуса. Мы сознаем, что в такой ситуации публикация каждой новой гипотезы — это не что иное, как подливание масла в огонь, но это тот огонь, из которого в конце концов должна родиться птица-феникс. И пусть наша гипотеза будет лишь маслом; в этом случае мы удовлетворимся и тем, что она ускорит разрешение великих загадок Природы. В отличие от мнения, высказанного в [62], мы полагаем, что природа "шла наугад", а не по чьему-то "плану", но направление пути было predetermined исходной точкой и общими физико-химическими законами; и сегодня мы верим в то, что состав той глины, из которой все слеплено, будет выявлен и первые этапы пути будут воспроизведены.

К сожалению, из всех имеющихся гипотез возникновения живой материи только гипотеза А.И. Опарина может быть проверена на основе экспериментов, проведенных в земных условиях. В течение пятидесяти лет были выполнены многочисленные эксперименты, призванные проверить различные варианты этой гипотезы. Они позволили получить органические вещества, содержащие атомы углерода, азота, кислорода и водорода, но не привели к решающему прогрессу в понимании механизма и химизма природных процессов, которые обусловили образование нуклеиновых кислот, способных к репликации, и живых клеток. Как и прежде, природные

процессы, которые привели к образованию азотистых оснований и рибоз, входящих в состав ДНК и РНК, загадочны и совершенно неясно, как случилось, что молекулы четырех различных азотистых оснований, рибоз и фосфатов оказались в одном месте в одно время, и почему они реагировали между собой с образованием упорядоченных линейных полимерных цепей с регулярно чередующимися мономерами и однообразно расположенными боковыми привесками, "прикрепленными" к этим цепям в разной последовательности.

Общая структура изложенной ниже гипотезы происхождения ПЭЖМ и их дальнейшей трансформации в направлении к возникновению моноклеточной жизни содержит три эвристических элемента. Первый элемент гипотезы состоит в предположении о том, что природе должна быть присуща некая трехмерная геометрическая матрица, которая состоит из полостей разных размеров, соответствующих размерам функциональных групп молекул ДНК и РНК и которая способна формировать сразу множество таких молекул; эта матрица должна быть многократно тиражированной в природе и строго детерминированной, но вместе с тем и слегка изменчивой в зависимости от окружающих условий. Второй элемент гипотезы состоит в предположении о том, что в ячейках матрицы должны изначально содержаться какие-то атомы, которые в процессе трансформации станут составной частью вновь образующихся полимерных молекул, т.е. в предположении об изначальном существовании некоего полупродукта (этот полупродукт нами назван и гипотеза его образования представлена). Эта задача — в духе тех задач, которые решаются физиками в терминах фрактальной геометрии; и Природа решила ее. Третий элемент гипотезы заключается в том, что присущая живой материи монокхиральность обусловлена геометрией матрицы, в которой образуются нуклеиновые кислоты.

Основные принципы ЛОН-гипотезы предложены нами в работах [13–16, 63]. Химические процессы, лежащие в основе этой гипотезы, протекают довольно глубоко в земной коре. Подобно Т. Голду [31] мы рассматриваем проблему возникновения ПЭЖМ в контексте геологических проблем. Однако физическое и химическое содержание нашей гипотезы оригинально. В отличие от Т. Голда мы считаем, что движущей силой процессов, приводящих к возникновению ПЭЖМ, является изменение свободной энергии Гиббса в результате этих процессов, а не тепловая энергия флюидов, мигрирующих из глубины земной коры, и что ПЭЖМ образуются внутри кристаллической матрицы, и конкретизируем исходные вещества, из которых они образовались, а также условия, при которых протекали соответствующие процессы.

В данном обзоре обобщены и развиты наши представления о механизме и химизме возникновения ПЭЖМ и высказаны предположения о путях превращения ПЭЖМ в нуклеиновые кислоты и далее в метаболизирующую живую материю. В контексте этих представлений рассмотрены процессы возникновения гидратов углеводородов в земных недрах и процессы, которые на добиотической стадии развития молодой Земли внесли вклад в трансформацию водородно-гелиевой атмосферы и превращение ее в азотно-кислородную атмосферу. Мы впервые обратили внимание на то, что молодая Земля была "пропитана" небулярным водородом, который

должен был адсорбироваться на частицах небулярной пыли и конгломератах, из которых формировалась Земля, и описали возможную роль водорода в возникновении живой материи. Вполне возможно, что и сейчас недра Земли содержат несметные запасы водорода, который продолжает активно влиять на геофизику и геохимию нашей планеты. Изложенная ниже ЛОН-гипотеза подкреплена имеющимися литературными данными и оригинальными термодинамическими расчетами.

ЛОН-гипотеза, которая является центральной темой настоящего обзора "втянула" в себя другие проблемы, что сделало необходимым их рассмотрение в связи с обоснованием и обсуждением предлагаемого механизма происхождения живой материи. Отметим, что ЛОН-гипотеза кардинально решает вопрос о том, что "первое" — ДНК или РНК; мы полагаем, что ДНК и РНК возникали одновременно и были локализованы в одних и тех же местах, причем таких мест было немало на протяжении истории Земли. По нашему мнению, живая материя возникла в результате следующих последовательных процессов:

залежи твердых прекурсоров азотистых оснований и рибоз в земной коре → прекурсоры молекул ДНК и РНК (азотистые основания, рибозы и фосфаты) → доклеточные нереплицирующие ДНК и РНК и аминокислоты в земной коре → метаболизирующая живая материя в земной коре → одноклеточные организмы, их вынос в Мировой океан и на поверхность Земли.

(2)

Согласно нашей гипотезе вначале возникли ДНК и РНК, затем белки, а не наоборот (см. последовательность (1)), причем синтезу ДНК и РНК предшествовало возникновение азотистых оснований и рибоз; ПЭЖМ и нуклеиновые кислоты образовывались в недрах Земли в твердой фазе, причем каждое событие синтеза представляло собой синтез множества молекул ДНК и РНК с разным составом, но с одинаковой структурой, которая задавалась структурой матрицы. Природа шла по пути от простого к сложному и "не мелочилась" при исполнении своей "заветной мечты" о создании жизни, т.е. не принимала те молекулы, которые ей поштучно дарил Солнце или Зевс-громовержец. Мы полагаем, что рассмотренная нами последовательность (2) образования прекурсоров жизни универсальна: если на какой-либо планете кроме Земли и возникла живая материя на основе углерода, то она появилась в результате процессов, протекавших в той же последовательности. Одной из принципиальных отличительных особенностей гипотезы является возможность экспериментальной проверки ее основных выводов о механизме возникновения простейших элементов живой материи и об органичной связи этого механизма с механизмом формирования атмосферы.

Формулируя гипотезу, мы исходим из следующих основных предпосылок.

1. Живая материя, существующая ныне на нашей планете, зародилась именно на ней, а не где-то в недрах Вселенной. Она возникла из неорганических и простейших органических минеральных веществ как результат термодинамически обусловленных закономерных и неизбежных химических превращений и общих физико-хими-

ческих законов, а не как результат случайных явлений и существенно неравновесных процессов, таких как электрические разряды и т.п. Не отрицая возможного важного значения мутаций, мы полагаем, что живая материя возникала многократно и, возможно, возникает в наше время в тех областях планеты, где существуют подходящие условия и соседствуют необходимые исходные минеральные вещества.

2. В соответствии с современными космогоническими гипотезами первичная атмосфера Земли на первой стадии существования нашей планеты состояла в основном из водорода и гелия, подобно известной нам "атмосфере" Солнца.

3. Метаморфозы в Природе происходят по простейшему пути. Согласно И. Ньютону "природа ничего не делает напрасно, а было бы напрасным совершать многим то, что может быть сделано меньшим; природа проста и не роскошествует излишними причинами" [64].

Мы полагаем, что именно наиболее лаконичная гипотеза имеет наибольшие шансы оказаться правильной, хотя и предвидим, что не все читатели с нами в этом согласятся. Например, Э.М. Галимов утверждает, что, "несмотря на восхитительную изобретательность природы, создавшей хитроумные биологические механизмы, анализ показывает, что почти всегда тот же результат можно получить более простыми средствами" [6, с. 218]. Однако большинство физиков все же считает, что чем гипотеза лаконичнее, тем она лучше, как большинство шахматистов полагает, что чем этюд лаконичнее, тем он красивее.

3. Гидратная гипотеза происхождения простейших элементов живой материи

3.1. Предварительные замечания

Молекулы ДНК, обеспечивающие воспроизводство многообразных видов животного и растительного мира, т.е. передачу свойств по наследству, очень схожи между собой по химическому составу и строению. Лишь некоторые детали их строения изменяются от вида к виду, и именно эти различия определяют способность молекул ДНК дать жизнь бактерии или человеку, пальме или осьминогу. Принципиальное сходство основных химических и структурных признаков молекул ДНК, обеспечивающих развитие современных видов растительного и животного мира, а также вирусов, мы рассматриваем как свидетельство того, что "опытные образцы" различных молекул ДНК образовались в сходных условиях. Иными словами, природные параметры (такие как температура, давление, состав среды, условия гравитации и пр.), характеризующие эти условия, находились достаточно долгое время на постоянном уровне. С другой стороны, широкое многообразие особенностей строения, а также химического состава молекул ДНК, наблюдающееся на фоне их принципиального сходства, мы связываем с тем, что указанные выше параметры в разных регионах, где происходило образование первичных молекул ДНК, несколько различались. Поскольку упомянутые параметры не могли вследствие динамических, погодных, радиационных и других процессов длительное время поддерживаться на постоянном уровне в газовой фазе или на границах раздела фаз, мы заключаем, что образование первичных молекул ДНК происходило, скорее

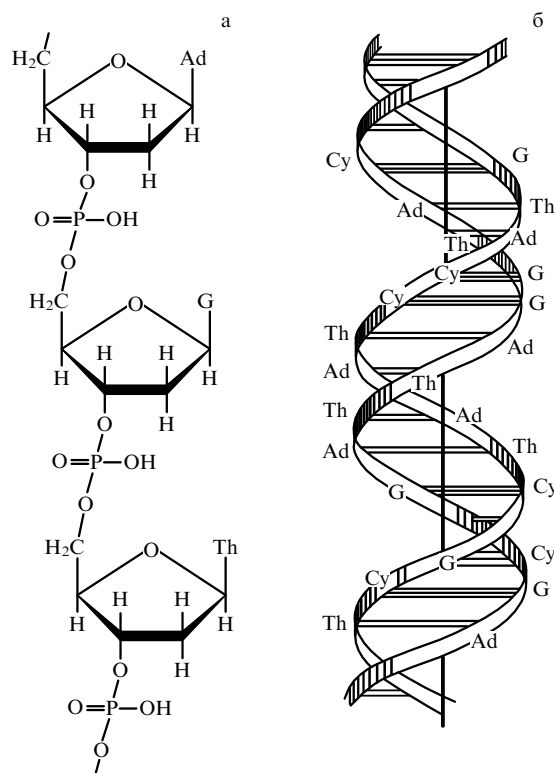


Рис. 1. Фрагмент единичной молекулы (а) и схематическое изображение двойной спирали, состоящей из двух молекул ДНК (б).

всего, внутри конденсированной фазы, жидкой или твердой.

Рисунки 1 [65] и 2 иллюстрируют структуру и принципиальный химический состав молекул ДНК. Каждая из них представляет собой линейный полимер, образованный однотипными звеньями, называемыми нуклеотидами, и состоит в основном из атомов пяти наиболее легких металлоидных элементов: Н, С, N, О и Р; все атомы, кроме Н, связаны между собой весьма сильно и не диссоциируют в водной среде. На рисунке 1а представлен трехнуклеотидный фрагмент молекулы ДНК. Каждый нуклеотид состоит из одной фосфатной группы, одной рибозы и одного азотистого основания. В каждой молекуле ДНК присутствуют в основном четыре азотистых основания: аденин (Ad), гуанин (G), цитозин (Cy) и тимин (Th) (фрагмент ДНК, показанный на рис. 1а, содержит азотистые основания Ad, G и Th). Азотистые основания и плоские по форме. Обычно молекулы ДНК спарены, т.е. образуют двойные спирали. На рисунке 1б схематически представлена двойная спираль: отдельные молекулы ДНК связаны между собой невалентными (так называемыми водородными) связями, существующими между азотистыми основаниями спаренных молекул. На рисунке 2а показаны в масштабе химический состав и структура азотистых оснований, а также водородные связи (пунктирные отрезки), существующие между ними в двойных спиралях (смысл окружностей см. ниже).

Мы полагаем, что такие полимерные молекулы с периодически расположенными заместителями могли образоваться только внутри конденсированной фазы Земли, где условия наиболее стабильны по сравнению с условиями в атмосфере или на границе раздела атмосферы с конденсированной фазой, и только в условиях

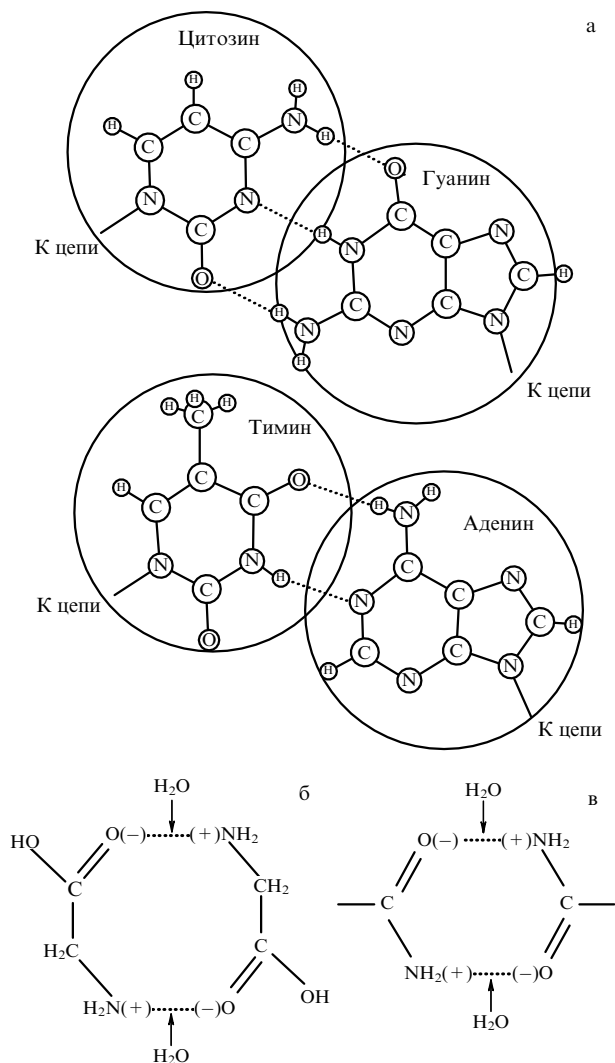


Рис. 2. Масштабная схема спаривания азотистых оснований двух молекул ДНК в структуре двойной спирали (а); немасштабные схемы спаривания глицина (б) и полиакриламида (акриламида) (в).

непосредственного контакта минимального количества исходных геологических фаз (а не изолированных молекул) различного химического состава; при этом взаимная диффузия реагирующих фаз должна быть настолько медленной, чтобы на каждом этапе присоединения очередного звена устанавливалось термодинамическое равновесие в системе. Если бы в непосредственной близости к растущим полимерным цепям присутствовали избыточные реактанты иной химической природы, то присоединение новых атомных групп не было бы столь селективным. Очевидно, что подвижность молекул ДНК (и РНК), "выраставших" (и, возможно, "вырастающих" в наше время) из простых минеральных веществ, должна уменьшаться по мере роста этих молекул. Кроме того, если бы они двигались в пространстве, то их правильный рост был бы чрезвычайно затруднен, потому что каждая молекула неизбежно "запутывалась" бы сама на себя, так как функциональные группы азотистых оснований биполярны, и они, неизбежно, беспорядочно связывались бы между собой. И последнее: единичная молекула типа молекулы нуклеиновой кислоты, если бы она каким-то чудесным

способом и образовалась на границе раздела фаз или даже в разбавленном водном растворе, то, скорее всего, она по той же причине сразу закрутилась бы в клубок, что создало бы дополнительные трудности для образования димера и для репликации. Сказанное означает, что желательно, чтобы молекулы образовывались парами.

Поэтому ЛОН-гипотеза включает предположения, что формирование молекул ДНК происходило в конденсированной фазе вначале на базе в основном лишь двух исходных веществ, а затем образовавшиеся "полупродукты", не перемещаясь в пространстве, взаимодействовали с третьим веществом, диффундировавшим внутрь фазы этих "полупродуктов", и одновременно с этим происходила полимеризация. Мы полагаем, что ДНК (и РНК) всех существующих видов, а также аминокислоты, необходимые для возникновения первичной живой материи, образуются в основном лишь из трех типов исходных минеральных веществ (с небольшими примесными включениями, которые обычно присутствуют в залежах природных минералов). Мы еще более облегчаем задачу Природы, полагая, что все эти процессы протекают в единой твердой природной матрице, где ничто не мешает попарному образованию молекул ДНК. "Эврика!" — могут подумать некоторые читатели. — "Природные цеолиты!" Но они ошибутся, потому что если бы такие неуклюжие молекулы, как молекулы нуклеиновых кислот, и образовались внутри цеолитов, то им чрезвычайно трудно было бы оттуда выбраться. И еще более мы облегчаем задачу, которая стояла перед Природой, поскольку внутри матрицы, в которой, как мы полагаем, образуются молекулы ДНК и РНК, изначально содержатся два сорта атомов (атомы углерода и водорода) из пяти, необходимых для образования ДНК и РНК. И последнее: ЛОН-гипотеза позволяет сделать неожиданное простое и экспериментально проверяемое предположение о природе монохиральности молекул ДНК и РНК.

Жизнь в известных нам проявлениях, как растительная, так и животная, не может развиваться в отсутствие воды. Неизвестно ни одного естественного или искусственного (экспериментального) случая митоза в неводной среде. Живые организмы, как правило, более чем наполовину состоят из воды (например, тело человека содержит 65–70 % воды, а медуза примерно на 95 % состоит из воды). Поэтому естественно предположить, что первичные элементы жизни возникли в водной или в существенно увлажненной среде.

Чтобы подойти вплотную к вопросу о том, как из неорганических веществ и из простейших органических веществ, имевшихся в неживой природе в архейском периоде, в водной среде образовались сложные органические молекулы, представляющие собой первичные элементы жизни, необходимо выявить такое свойство систем вода–минеральное вещество, которое могло бы способствовать расположению атомов и атомных групп в системе молекул воды в определенном порядке, поддержанию этого порядка во времени и реагированию атомов с образованием многоатомных частиц строго определенного состава, структуры и размеров.

По-видимому, единственным известным свойством такого типа является способность молекул воды ("хозяйина") образовывать правильные пространственные структуры, состоящие из почти шаровых полостей, ограниченных 20-ю, 24-мя или 28-ю молекулами воды, если в воде присутствуют "гостевые" атомы, молекулы

или атомные группы, имеющие размеры, соответствующие размеру этих полостей. При этом образуются соединения, которые называются газовыми гидратами, поскольку впервые они были открыты как результат взаимодействия воды с некоторыми инертными газами. Примечательно, что для образования газовых гидратов химическая природа "гостевых" частиц не имеет принципиального значения, а определяющим фактором является их размер. Газовые гидраты были открыты и разносторонне изучены как твердые соединения, однако вполне вероятно, что в невозмущенных текучих системах при достаточно низких температурах структуры, отвечающие газовым гидратам, тоже присутствуют, во всяком случае в виде ближнего порядка.

В связи с упоминанием газовых гидратов рассмотрим еще одну важную особенность структуры ДНК, отмеченную нами впервые в [13]. На рисунке 2а диаметр кругов равен 0,69 нм; видно, что каждое из азотистых оснований, входящих в состав ДНК, размещается достаточно плотно внутри круга с таким диаметром (этому правилу отвечает также азотистое основание урацил (U), которое входит в состав молекул РНК, вместо тимина, содержащегося в молекулах ДНК). Таким образом, в природе существует некоторая "формочка", которая "лепит" молекулы азотистых оснований из расположенных в разной последовательности атомов Н, С, N и О, прежде чем присоединить их к растущей молекуле ДНК или РНК.

Согласно ЛОН-гипотезе такими "формочками" являются большие полости широко распространенной в природе кристаллической структуры II газовых гидратов (см., например, [66–69]). Круги на рис. 2а отвечают размерам больших полостей, образуемых молекулами воды в структурах (так называемая структура II) газовых гидратов. Размеры больших полостей структуры II весьма точно соответствуют размерам азотистых оснований Су, G, Th и Ad (это правило относится и к U).

Размеры фосфатных групп (объемных по форме) соответствуют [13–15] размерам малых полостей гидратной структуры II. Это видно из рис. 3, на котором в масштабе показано строение такой группы, а диаметр круга отвечает размеру малой полости гидратной структуры II (0,48 нм).

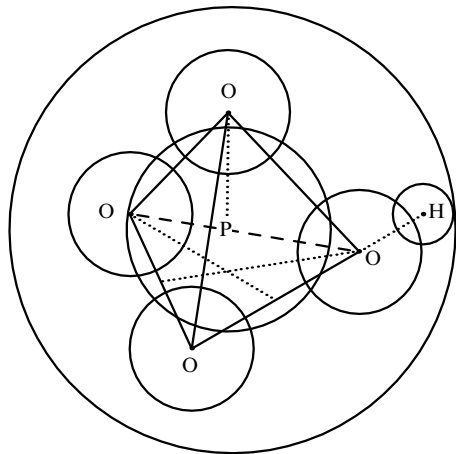


Рис. 3. Масштабная схема фосфатной группы внутри малой полости гидратной структуры II.

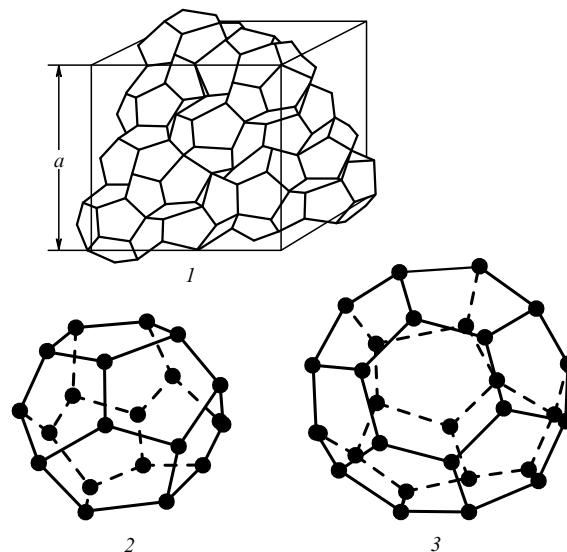


Рис. 4. Кристаллическая решетка газовых гидратов структуры II: 1 — элементарная кристаллическая ячейка, которая состоит из 136 молекул воды, образующих 16 малых и 8 больших полостей, $a = 1,74$ нм; 2 — малая полость: пентадодекаэдр, $d = 0,48$ нм; 3 — большая полость: гексадекаэдр, $d = 0,69$ нм.

"Формочками" для D-рибозы, по-видимому, являются, как и для азотистых оснований, большие полости гидратной структуры. Размеры рибозы несколько больше размеров фосфатной группы, но существенно меньше размеров азотистых оснований, и не возникает сомнений в том, что рибозные группы могут быть размещены внутри больших полостей гидратной структуры II, и поэтому мы не приводим соответствующий рисунок.

Приведем некоторые сведения о газовых гидратах [66–69], необходимые для дальнейшего изложения. Рисунок 4 иллюстрирует кристаллическую решетку газового гидрата структуры II (1) и общий вид малых (2) и больших (3) полостей этой структуры (помимо структуры II известна также структура I, которую мы не рассматриваем).

В узлах полостей находятся иммобилизованные молекулы воды ("хозяина"). Внутри больших и малых полостей могут находиться одинаковые или различные атомы или группы атомов ("гости"). "Гость" связан с "хозяином" невалентными ван-дер-ваальсовыми связями. Как мы уже упоминали, для образования гидратной структуры решающее значение имеет размер "гостя", а не его химическая природа.

При образовании гидрата из обычного льда I и фазы "гостя" выигрыш в энтропии обычно невелик или вовсе отсутствует, а выигрыш в свободной энергии Гиббса обеспечивается в основном увеличением энтропии по сравнению с суммой энтропий исходных фаз. В результате выигрыша в свободной энергии при образовании гидратов они могут существовать в виде твердой фазы при значительно более высокой температуре, чем обычный лед I. По-видимому, в жидкой фазе в концентрированных водных растворах в спокойных условиях при температурах, не намного превышающих 273 К, тоже может существовать ближний порядок, отвечающий структуре газовых гидратов. Газовые гидраты широко распространены в земной коре, например, доказано, что

большая часть метана, а также некоторые другие простейшие углеводороды жирного ряда находятся в земной коре в виде гидратов (см., например, [67]).

Мы упомянули в начале раздела 2, что ЛОН-гипотеза была инициирована результатами оригинальных сравнительных исследований взаимодействия водяного пара с полиакриламидом (ПАА) [70, 71], акриламидом (АА) [11, 12] и аминокислотами (АК) (глицином и аланином) [72]. (Ранее в [73, 74] было установлено и подтверждено, что вода при сорбции мономерами и полимерами связывается именно с функциональными группами субстратов, причем в условиях, когда успевает устанавливаться равновесие, вначале образуются моногидраты, затем дигидраты и т.д.) Исследования проводились с помощью сорбционно-десорбционных, калориметрических и кинетических методов. Особенности этих работ состоят в том, что вода сорбировалась и десорбировалась малыми порциями, содержание воды в исходных образцах и на каждом этапе сорбции было известно с высокой точностью и установление равновесия в системе вода – субстрат до и после опытов тщательно контролировалось в тех опытах, в которых это имело значение. Использованные методики позволяли получать информацию об особенностях взаимодействия субстратов с водой на разных стадиях обводнения амидогрупп.

Полиакриламид представляет собой водорастворимый линейный неразветвленный полимер с амидогруппами –C(O)NH₂, связанными с каждым вторым атомом углеродной цепи. При удалении воды из водного раствора ПАА его молекулы попарно связываются между собой благодаря возникновению между амидогруппами водородных связей, которые весьма сходны с водородными связями между пуринами и пиримидинами в спиралах ДНК – ДНК. Поэтому ПАА является наилучшим модельным веществом для прояснения механизма вхождения молекул воды в двойные спирали ДНК и разрыва ими пурипиримидиновых водородных связей, объединяющих молекулы ДНК в двойную спираль. В системе ДНК – ДНК энергия связывания определяется в основном связями = O ••• NH₂ –, так как дипольные моменты участников этой связи в данной системе максимальны. В системе ПАА – ПАА энергия связи определяется только связями = O ••• NH₂ –. Сходство между связями ДНК – ДНК и ПАА – ПАА видно из сравнения рис. 2а и 2в. Взаимодействия воды с пурипиримидиновыми комплексами не могут быть изучены непосредственно в двойных спиралах ДНК – ДНК, поскольку фосфатные группы и рибоза тоже взаимодействуют с водой и отделить взаимодействие с водой этих комплексов от взаимодействия с водой других функциональных групп ДНК невозможно. Система АА – вода, в которой АА содержит такие же функциональные группы, какие содержит ПАА, была исследована, чтобы выявить особенности, которые вносит наличие углеродной цепи во взаимодействие водородно-связанных амидогрупп с водой. Чтобы выявить особенности взаимодействия воды с аминокислотными функциональными группами, мы изучили системы глицин – вода и аланин – вода. При обезвоживании АК возникают водородные связи АК – АК (рис. 2б), сходные со связями АА – АА (рис. 2в); связи АК – АК сходны со связями = O ••• NH₂ –, которые образуются в рассмотренных выше системах. Различия между связями в димерах всех изученных соединений обусловлены в основном особенностями геометрии. В

работе [13] показано, что эти особенности не могут привести к существенным различиям в энергии связывания.

В работах [11, 12] мы пришли к следующим основным выводам о состоянии изученных систем при температуре 288–298 К. Взаимодействие воды с обезвоженными ПАА, АА и АК приводит к постепенной нейтрализации связей ПАА – ПАА, АА – АА и АК – АК и к замене их связями ПАА – вода, АА – вода и АК – вода, т.е. ПАА, АА и АК существуют при равновесии в виде димеров или в виде водного раствора мономеров, в зависимости от концентрации воды в системе. При 100 %-ной влажности вода сорбируется всеми изученными системами, но сорбция протекает очень медленно (некоторые опыты проводились непрерывно более года). Энергия связи субстрат – вода чуть больше или чуть меньше энергии связи субстрат – субстрат в зависимости от степени обводнения; различия значений теплоты связывания пара воды системой субстрат – вода и теплоты конденсации пара воды на поверхности жидкой воды для систем, содержащих больше воды, чем дигидраты, находятся в пределах 3 кДж моль⁻¹. Сорбция паров воды протекает при любой степени обводнения вследствие особенностей энтропии систем субстрат – вода. При содержании воды 17–22 молекул на одну амидогруппу и в отсутствие перемешивания во всех изученных системах наблюдали изменения в свойствах, проявившиеся наиболее отчетливо в системе ПАА – вода. При температуре около 290 К в этой системе наблюдали длительную приостановку сорбции паров воды из воздуха, насыщенного парами воды, повышение абсолютной величины теплоты десорбции воды и снижение скорости десорбции паров воды в вакуум. Эти результаты свидетельствовали о том, что при указанной степени обводнения системы прочность связывания воды полимером повышена [11, 12].

Обсуждение этих результатов привело к выводу о том, что вокруг амидогрупп ПАА по мере обводнения образуются полости из молекул воды, аналогичные полостям структуры II газовых гидратов, т.е. возникает ближний порядок в расположении молекул воды вблизи амидогрупп. При дальнейшем обводнении системы возникает водный континуум, в котором структуризация воды вблизи амидогрупп оказывается термодинамически невыгодной или неосуществимой при данной температуре, а при уменьшении степени обводнения молекулы ПАА димеризуются с образованием водородных связей между амидогруппами. В работах [13, 14] мы предположили, что подобные явления могут происходить и в системе ДНК – вода.

Сведения, изложенные в данном разделе, использованы при формулировании ЛОН-гипотезы и в работе [72] для описания предполагаемого физико-химического механизма процессов, лежащих в основе репликации ДНК и деления клеток.

3.2. Формулирование ЛОН-гипотезы

Согласно ЛОН-гипотезе простейшие элементы живой материи, азотистые основания и D-рибоза, были синтезированы Природой из метана (возможно, и из других простейших углеводородов жирного ряда) и селитры именно в структуре гидратов простейших углеводородов в тех областях коры нашей планеты, где залежи гидрата находились вблизи от залежей селитры. Повидимому, заполнение структуры гидрата именно

такими соединениями отвечает минимуму свободной энергии в системе гидрат углеводорода – нитрат в условиях избытка гидрата. Когда случалось, что пуриновые (G, Ad) и пиримидиновые (Cy, Th, U) основания образовывались в соседних больших полостях гидратной структуры, они соединялись между собой посредством водородных связей и таким образом создавались предпосылки для последующего синтеза димеров нуклеиновой кислоты, без прохождения стадии синтеза ее мономеров. Азотистые основания химически взаимодействовали с молекулами рибозы, образуя нуклеозиды. Благодаря внутренней самоорганизации, обусловленной возникновением системы водородных связей, новая субстанция образовывала некую фазу, которая локализовалась в приграничной зоне гидратной структуры и могла долго существовать в таком виде. Поэтому было достаточно времени, чтобы молекулы пуринов могли встретиться с молекулами пиримидинов и "взяться за руки", образовав водородно-связанные пурин-пиримидиновые пары, а рибозы смогли найти "своих" пуринов или пиримидинов и соединиться с ними "навсегда" посредством химических связей с образованием димеров нуклеозидов, которые в будущем могли стать элементами димеров нуклеиновой кислоты. Если в эту фазу диффундировала фосфорная кислота или ее соли, то молекулы кислоты, двигаясь по малым полостям гидратной структуры, связывали нуклеозиды в цепи димеров нуклеиновых кислот с различной длиной и различными последовательностями расположения азотистых оснований. Параллельно образовывались и мономерные молекулы. Некоторые нуклеозиды не находили партнеров и "застывали" на стадии олигомеров или мономеров. Когда температура повышалась в результате геофизических или геохимических процессов либо в результате окончания периода тусклости молодого Солнца или когда в систему диффундировала избыточная вода либо избыточный раствор фосфорной кислоты, решетка гидрата плавилась и возникал "бульон", который по химическому составу был вполне достаточным для того, чтобы в нем синтезировались аминокислоты и все другие основные вещества, которые присутствуют в клетках современной живой материи, по крайней мере в клетках прокариотов.

Известно, что молекулы ДНК в двойных спиральях связаны посредством водородных связей, образующихся между пуринами одной молекулы и пиримидинами другой молекулы, а не посредством связей пурин – пурин или пиримидин – пиримидин. По-видимому, ситуация, реализующаяся в современной живой материи, определяется структурой гидратов и возникла на стадии возникновения ПЭЖМ. Этот вывод можно проиллюстрировать с помощью рис. 2а. Если бы в каждой из двух расположенных рядом больших полостей гидратной структуры образовалось по молекуле пуринового основания, то расстояния между группами разной полярности, входящими в состав разных молекул, оказались бы меньше равновесных и полярные группы неизбежно "отвернулись" бы друг от друга. Если бы при этом в другой большой полости, соседствующей с "отвернувшимся" пуриновым основанием, оказалась молекула пиримидинового основания, то между пуриновым и пиримидиновым основаниями образовались бы водородные связи, так как пиримидиновое основание имеет некоторую степень свободы внутри полости и может

занять равновесную относительно пуринового основания позицию. Если бы рядом образовались два пиримидиновых основания, то это означало бы, что они расселились слишком свободно, и Природа, скорее всего, не преминула бы "уплотнить" их, присоединив к одному из них несколько атомов и сделав из него пуриновое основание.

Мы уже цитировали работы, в которых показано, что нуклеиновые кислоты могут самореплицироваться [9, 36, 40, 41], причем репликация протекает с ускорением по автокаталитическому механизму [10]. Поэтому концентрация нуклеиновых кислот в первичном бульоне в подходящих условиях могла возрастать. Когда концентрация достигала некоторого критического значения, возникали клетки и дальнейшее развитие процессов репликации в таких клетках и их деление становились в основном схожими с соответствующими процессами в клетках современных организмов. Среди клеток с несколькими молекулами нуклеиновых кислот эволюция отобрала те, в которых фазы репликации находились в резонансе. Процесс деления клеток поначалу был схож с процессом деления клеток прокариотов (простейших одноклеточных организмов, не содержащих внутриклеточных ядер и имеющих одну хромосому и примитивную белковую "начинку", включающую рибосомы). Механизм образования клеточных оболочек в фосфо-органической среде, которую мы будем называть суперцитоплазмой по аналогии с цитоплазмой клетки, мы представляем себе следующим образом.

Молекулы нуклеиновой кислоты непосредственно после репликации гидратированы слабо и активно поглощают воду из суперцитоплазмы. Хотя молекулы нуклеиновых кислот находятся в каждый момент в разных стадиях митоза, в какой-то момент может оказаться, что в некоторой небольшой области локализовано несколько (или много) молекул, только что реплицировавшихся и потому активно поглощающих воду. Если концентрация воды в суперцитоплазме невелика и поступление воды извне в эту область суперцитоплазмы недостаточно, чтобы удовлетворить потребность клеток в воде, и если другие молекулы нуклеиновых кислот, находящиеся поблизости, тоже поглощают воду, то вокруг некоторых одиночных молекул или некоторых групп молекул нуклеиновых кислот могут возникнуть области пересыщения, в которых выпадут фосфо-органические мембраны на небольших расстояниях от этих молекул. Это и есть первые клетки. После того как концентрация воды в суперцитоплазме благодаря репликации молекул нуклеиновых кислот и сопутствующим процессам образования азотистых оснований, аминокислот, нуклеотидов, нуклеозидов и других органических веществ снизится до некоторого критического уровня, начавшийся процесс образования клеток быстро пройдет по всему объему суперцитоплазмы и в дальнейшем каждая клетка сможет получать воду и органические вещества только в результате диффузии через клеточную мембрану. Таким образом, наряду с суперцитоплазмой появляется и внутриклеточная цитоплазма. Теперь нуклеиновые кислоты будут реплицироваться внутри клеток, и клетки будут делиться по механизму, описанному ниже.

Для современных прокариотов и юкариотов физико-химические основы механизма (не химизма) репликации ДНК, двойного деления и митоза сформулированы нами

в терминах все той же ЛОН-гипотезы фрагментарно в работах [12, 14, 15] и в более полном объеме в [63, 72]. Детали этих механизмов мы здесь не рассматриваем. Выше мы упомянули, что механизм деления первичных клеток в суперцитоплазме, по нашему мнению, подобен механизму деления клеток современных прокариотов (так называемое "двойное деление"). Наше понимание некоторых стадий этого механизма изложено ниже.

Сестринские хромосомы, отплывшие сразу после репликации в результате электростатического отталкивания к противоположным полюсам клетки, активно образуют гидратные оболочки вокруг ДНК–ДНК-связей, поглощая воду из цитоплазмы быстрее, чем она поступает в клетку через клеточную мембрану; возникают диффузионные оттоки воды от экватора клетки к хромосомам и в экваториальной зоне появляется область пересыщения органическими веществами, имеющими меньшую плотность, чем вода; поэтому возникает "шейка", выпадает фосфоорганический осадок, образует перегородка и клетка делится пополам.

В приведенных описаниях механизма формирования клеток в суперцитоплазме и механизма деления клеток прокариотов имеются два "узловых" положения: 1) молекулы нуклеиновой кислоты непосредственно после репликации гидратированы слабо и активно поглощают воду; 2) отплывание сестринских хромосом друг от друга сразу после репликации является результатом их электростатического отталкивания. В работе [72] эти положения представляют собой логические результаты применения основных принципов ЛОН-гипотезы для анализа механизма процессов репликации и двойного деления прокариотов и митоза юкариотов (большинства одноклеточных и почти всех многоклеточных организмов, клетки которых на определенных стадиях митоза содержат ядро, сложную белковую "начинку", включающую многообразные органеллы, в том числе рибосомы, и имеют несколько хромосом).

Видимо, есть основания считать, что функции синтеза белка и передачи признаков по наследству у простейших живых организмов сразу после их формирования из суперцитоплазмы оказываются весьма слабыми и затем постепенно развиваются и закрепляются в ходе эволюции. В пользу этого предположения, являющегося, по существу, выводом, к которому приводит наша гипотеза, свидетельствуют следующие факты. Во-первых, ДНК прокариотов и вирусов, т.е. простейших организмов, в отличие от ДНК юкариотов не содержит белка, а цитоплазма клеток прокариотов хотя и содержит рибосомы, которые принято считать "цехами", производящими белок на основании генетических инструкций, но в целом имеет несравненно более бедное белковое наполнение, чем цитоплазма юкариотов. Во-вторых, прокариоты и простейшие одноклеточные юкариоты очень изменчивы, их виды чрезвычайно многообразны, и они часто мутируют (именно по этой причине антибиотики, создаваемые против бактерий какого-либо вида, спустя некоторое время теряют эффективность, так как бактерии мутируют, сохраняя свои болезнетворные свойства), еще легче мутируют вирусы, вириды и прионы. Таким образом, механизм передачи признаков по наследству у низших организмов очень слаб и их признаки часто меняются, т.е. мы являемся, по существу, свидетелями того, что называем эволюцией. Предположение, сделанное в начале этого абзаца, является весьма принципиаль-

ным для понимания направления эволюции живой материи, так как оно относится к вопросу, который представляет собой один из "водоразделов" между различными гипотезами. Однако сегодня столь же бессмысленно настаивать на его правильности, сколь бессмысленно стараться его опровергнуть, так как решить этот вопрос может только эксперимент по синтезу живого из неживого.

Таким образом, живая материя возникла на базе в основном лишь трех исходных минеральных веществ: метана (или другого из простейших углеводородов жирного ряда), селитры (натриевой, так называемой чилийской, или калиевой) и апатита или, возможно, фосфорной кислоты. Если исходить из сегодняшнего состояния нашей планеты, то представляется, что наиболее вероятными исходными веществами для образования ДНК-подобных веществ могли бы служить метан или (как будет показано далее) этан или пропан, селитра и апатит. Гидраты метана, а также других простейших углеводородов, как говорилось в разделе 3.1, весьма широко распространены в земной коре, месторождения селитр, большие или меньшие по объему залежей, тоже не являются редкостью (общеизвестно месторождение NaNO_3 в Чили), а фосфаты различного состава встречаются в природе достаточно часто.

Согласно нашей гипотезе важно, чтобы залежи гидратов углеводородов и селитры располагались на достаточно близком расстоянии, допускающем диффузию селитры в фазу гидрата. Это условие выполняется сегодня и, видимо, еще лучше выполнялось в прошлом. Рисунок 5 представляет собой опубликованную в [67] карту расположения известных локализаций субмаринных (поддонных) гидратов метана (следует иметь в виду, что известны также материковые подземные локализации гидратов). На карте видно, что, например, вдоль Тихоокеанского побережья Америки находится несколько локализаций гидрата метана (вдоль берегов Калифорнии, Орегона, Перу и т.д.). Между тем согласно [75] в прибрежных материковых возвышенных засушливых районах Чили, Боливии, Калифорнии и др. имеются локализации натриевой и калиевой селитр. Отметим, что селитры водорастворимы и в наши дни обнаруживаются только в сухих районах; их наличие в земной коре спустя более чем 4,5 млрд лет земной истории означает, что в прошлом они были гораздо более обильными и широко распространенными.

Еще один факт говорит в пользу нашей концепции. Согласно нескольким публикациям, например [76–78], газ, отобранный для анализа из локализаций гидрата метана, содержит значительное количество азота и очень небольшое количество кислорода: 4 % N_2 и 0,005 % O_2 [76] и 11,4 % N_2 и 0,2 % O_2 [77]. Видно, что отношения между концентрациями N_2 и O_2 много выше, чем соответствующие отношения концентраций в атмосферном воздухе, и поэтому очевидно, что азот не мог попасть в образцы из атмосферы в процессе отбора или хранения проб. Возможные источники элементарного азота внутри земной коры немногочисленны, и вполне вероятно, что он был восстановлен из нитратов метаном или другим углеводородом в соответствии с предполагаемыми нами реакциями, которые рассмотрены в разделе 4.

Относительно возможных источников фосфора можно сказать следующее. Мы упомянули в этом раз-

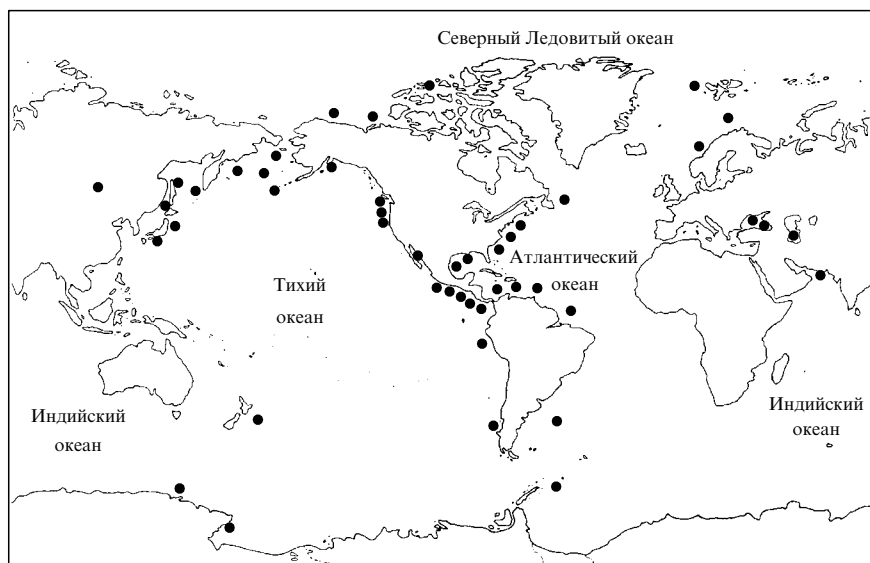


Рис. 5. Субмаринные газовые гидраты; кружками отмечены районы, в которых выявлены субмаринные гидраты метана или их характерные признаки. (Из [67, с. 15].)

деле, что из известных сегодня фосфорсодержащих минералов наиболее вероятным "сырьем" для образования первичных ДНК-подобных молекул мог служить апатит, имеющий состав $Ca_5X(PO_4)_3$, где $X = F, Cl$ или OH . Существует мнение, что некоторые фосфориты образовались в результате трансформаций продуктов жизнедеятельности птиц в районах "птичьих базаров" или животных останков в районах массовой гибели различных животных или в результате аккумуляции фосфора так называемыми фосфоробактериями. Однако общепринятым является мнение, что апатиты имеют минеральное происхождение [79]. Поэтому они могли служить сырьем для получения первичной ДНК. Вместе с тем нельзя исключить, что в далеком прошлом земная кора содержала элементарный фосфор, который в присутствии водяного пара и металлов, катализировавших процесс, мог давать фосфорную кислоту в результате реакции $P_4 + 16 H_2O = 4 H_3PO_4 + 10 H_2 + 1306 \text{ кДж}$ [79], и именно фосфорная кислота, реагируя с азотистыми основаниями и D-рибозой, давала ДНК-подобные вещества.

ЛОН-гипотеза позволяет развить принципиально новый подход к объяснению явления хиральной чистоты ДНК, РНК и их производных. Из ЛОН-гипотезы вытекает предположение о том, что хиральная чистота нуклеиновых кислот является следствием эффекта геометрической матрицы, в которой они впервые возникли в природе и в которой они повторяют себя в каждой вновь образующейся клетке живой материи. Дело в том, что геометрия различных энантиомеров рибозы, которая определяет хиральную чистоту ДНК и РНК, различна. Возможно, именно структура гидратов углеводов заставляла рибозу принимать D-форму, так как в L-форме она не могла "достать" сразу и до азотистого основания, и до фосфатной группы. Не исключено, что эта весьма интригующая проблема будет решена на основе компьютерных экспериментов. Что же касается гомохиральности ферментов, то этот вопрос связан с вопросом о химическом механизме их образования и потому выходит за рамки данного обзора, так как мы не рассматриваем здесь химизм внутриклеточных процес-

сов. Но, возможно, решение этого вопроса весьма облегчится, если будет понята причина гомохиральности нуклеиновых кислот.

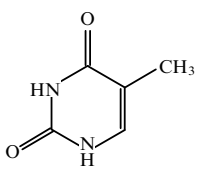
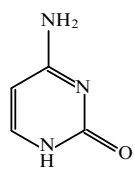
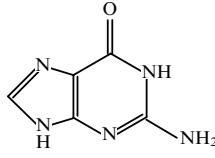
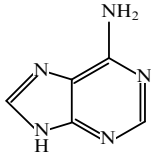
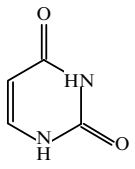
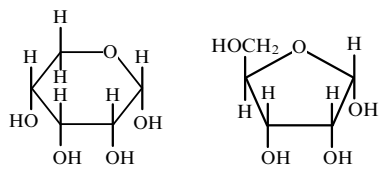
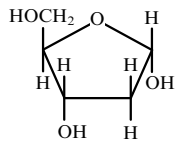
Более подробно экспериментальные и мониторинговые данные, которые привели нас к рассматриваемой гипотезе, обсуждаются в цитированных выше публикациях. Ключевыми вопросами дальнейшего развития рассматриваемой гипотезы являются следующие: допускает ли термодинамика образование азотистых оснований и D-рибозы из простейших углеводов и нитратов натрия или калия (термодинамическая возможность реакций взаимодействия азотистых оснований с D-рибозой и с фосфатами следует из работ [80–83]) и существует ли взаимозависимость и взаимообусловленность между процессами зарождения и дальнейшего развития простейших элементов живой материи и процессами трансформации первичной атмосферы Земли? Эти вопросы рассмотрены в разделах 4, 5.

4. Термодинамика образования простейших элементов живой материи

Общепризнано, что современный растительный покров Земли находится в постоянном взаимодействии с атмосферой, причем состояние растительного покрова в значительной степени определяет ее равновесный состав. Согласно ЛОН-гипотезе процессы трансформации состава первичной атмосферы Земли и возникновения и развития живой материи были взаимосвязаны в течение всего периода от возникновения протопланет до появления первых колоний растительной жизни и далее вплоть до современного периода. Трансформация состава первичной атмосферы обусловила возникновение живой материи, а возникновение и развитие живой материи привело к дальнейшей трансформации состава атмосферы вплоть до ее современного состояния.

В данном разделе мы рассмотрим процессы, которые согласно нашей гипотезе привели к возникновению ПЭЖМ, покажем их связь с составом атмосферы и значение газогидратных структур как матрицы для

Таблица 1. Формулы и молекулярные веса рассматриваемых веществ

Вещество	Формула	Молекулярный вес, г моль ⁻¹
Тимин (C ₅ H ₆ N ₂ O ₂)		126,11
Цитозин (C ₄ H ₅ N ₃ O)		111,10
Гуанин (C ₅ H ₅ N ₅ O)		151,13
Аденин (C ₅ H ₅ N ₅)		135, 13
Урацил (C ₄ H ₄ N ₂ O ₂)		112,09
D-рибоза (C ₅ H ₁₀ O ₅)	 Пиранозная форма Фуранозная форма	150, 11
Дезокси-D-рибоза (C ₅ H ₁₀ O ₄)		134,11

образования ДНК и продемонстрируем термодинамическую непротиворечивость гипотезы.

Приведенные в этом разделе термодинамические расчеты до последнего времени были невозможны, так как в литературе отсутствовали необходимые термодинамические функции для азотистых оснований и D-рибозы (DR). Стандартные значения энтальпии образования $\Delta_f H^0$ и энтропии S^0 для азотистых оснований были получены в [84, 85].

Для D-рибозы, которая входит в состав РНК, в литературе имеются только стандартные энтальпии образования [86, 87]; полные термодинамические данные, еще не опубликованные, были любезно предоставлены нам Дж. Боерио-Гоатис [88] (значения энтальпии, полученные Дж. Боерио-Гоатис, не отличаются от значе-

ний, опубликованных в [86, 87]). Для дезокси-D-рибозы (DDR), которая входит в состав ДНК, в литературе нет значений термодинамических функций.

В таблице 1 приведены формулы веществ, являющихся основными составными частями молекул ДНК и РНК (Cy, G, Th, Ad, U, DR и DDR). (В нуклеиновых кислотах бактерий, растений и животных изредка присутствуют 6-метиладенин, 5-метилцитозин, ксантин (2,6-диоксипурин), гипоксантин (6-оксипурин) и некоторые другие азотистые основания, для которых справедливы общие выводы данного обзора, а частные особенности мы не рассматриваем, учитывая его назначение; некоторые дополнительные сведения даны в [15].)

Мы анализируем термодинамическую возможность получения Cy, G, Th, Ad, U и DR из всего лишь двух

Таблица 2. Значения стандартных энтальпий образования и абсолютных энтропий

Номер вещества (<i>j</i>)	Вещество	Формула	$\Delta_f H_j^0(T)$, кДж моль ⁻¹	$S_j^0(T)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
1	Тимин (кристалл)	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	-462,8 [85]	160,1 [84]
2	Цитозин (кристалл)	C ₄ H ₅ N ₃ O	-221,3 [85]	140,8 [84]
3	Гуанин (кристалл)	C ₅ H ₅ N ₅ O	-183,9 [85]	160,2 [84]
4	Аденин (кристалл)	C ₅ H ₅ N ₅	96 [85]	152,0 [84]
5	Урацил (кристалл)	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	-429,4 [85]	128,0 [84]
6	Ксантин (кристалл)	C ₅ H ₄ N ₄ O ₂	-379,6 [85]	160,5 [84]
7	D-рибоза (кристалл)	C ₅ H ₁₀ O ₅	-1050,9 [88]	175,7 [88]
8	Вода (жидкость)	H ₂ O	-285,83 [89]	69,95 [89]
9	Нитрат калия (кристалл)	KNO ₃	-494,0 [89]	132,9 [89]
10	Гидроокись калия (кристалл)	KOH	-424,58 [89]	78,87 [89]
11	Метан (газ)	CH ₄	-74,6 [89]	186,26 [89]
12	Этан (газ)	C ₂ H ₆	-84 [89]	229,06 [89]
13	Пропан (газ)	C ₃ H ₈	-103,89 [89]	270,0 [89]
14	Аммиак (газ)	NH ₃	-46,19 [89]	192,5 [89]
15	Азот (газ)	N ₂	0 [89]	191,58 [89]
16	Кислород (газ)	O ₂	0 [89]	205,04 [89]

Таблица 3. Изменения энтальпии Δ_i ($\Delta_f H_j^0$), энтропии $\Delta_i S_j^0$ и свободной энергии Гиббса $\Delta_i G^0$ для реакций образования Су, G, Ad, U и DR из углеводов и KNO₃

Реакция	Δ_i ($\Delta_f H_j^0$), кДж моль ⁻¹	$\Delta_i S_j^0$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_i G^0$, кДж моль ⁻¹	Номер реакции (<i>i</i>)
28,2 KNO ₃ + 38 CH ₄ = C ₄ H ₄ N ₂ O ₂ + C ₄ H ₅ N ₃ O + C ₅ H ₅ N ₅ O + C ₅ H ₅ N ₅ + 4 C ₅ H ₁₀ O ₅ + 28,2 KOH + 32,4 H ₂ O + 6,6 N ₂	-9410	-3787	-8281	(3)
20,6 KNO ₃ + 19 C ₂ H ₆ = C ₄ H ₄ N ₂ O ₂ + C ₄ H ₅ N ₃ O + C ₅ H ₅ N ₅ O + C ₅ H ₅ N ₅ + 4 C ₅ H ₁₀ O ₅ + 20,6 KOH + 17,2 H ₂ O + 2,8 N ₂	-6832	-2442	-6104	(4)
18,0(6) KNO ₃ + 12,(6) C ₃ H ₈ = C ₄ H ₄ N ₂ O ₂ + C ₄ H ₅ N ₃ O + C ₅ H ₅ N ₅ O + C ₅ H ₅ N ₅ + 4 C ₅ H ₁₀ O ₅ + 18,0(6) KOH + 12,1(3) H ₂ O + 1,5(3) N ₂	-5840	-1970	-5253	(5)

минеральных веществ, весьма распространенных в природе: какого-либо одного из простейших углеводов жирного ряда и какой-либо селитры. В качестве примеров здесь рассмотрим реакции взаимодействия метана, этана и пропана с калийной селитрой (нитратом калия). Результаты принципиально не изменятся, если в расчетах использовать нитрат натрия вместо нитрата калия.

Поскольку в литературе отсутствуют термодинамические функции для DDR, мы не рассчитывали термодинамику процесса ее получения, однако качественные оценки возможности ее образования из указанных выше исходных минеральных веществ будут даны.

В таблице 2 приведены значения стандартных термодинамических параметров, которые использовались нами в расчетах¹.

Известно, что молярные отношения Ad/Th и G/Cy в молекулах ДНК равны единице. Между тем отношения (Ad + Th)/(G + Cy) в ДНК различны для разных водов живой материи. Для бактерий это отношение может быть как больше, так и меньше единицы; высшим организмам присущ сравнительно низкий диапазон варьирования этого отношения, например для большинства животных он находится в пределах 1,3–1,5 (содержание Ad, G, Th и Cy в человеческой сперме составляет около 31, 19, 31 и 19 % соответственно), а у высших растений находится в пределах 1,1–1,7 [65, с. 216].

¹ Во всех приведенных в обзоре термодинамических расчетах использованы термодинамические функции для исходных веществ и продуктов реакций, находящихся в агрегатных состояниях, соответствующих указанному в табл. 2.

Если Ad в предыдущем абзаце заменить урацилом U, то сказанное выше будет относиться к РНК. Наш расчет, приведенный в табл. 3, относится к РНК, поскольку, как мы уже говорили, в литературе нет достаточных термодинамических данных о DDR, которая входит в состав ДНК. Мы рассматриваем гипотетическую усредненную ситуацию, когда молярное отношение Ad/G = 1, и анализируем вопрос о том, может ли в стандартных условиях реализоваться такая ситуация в системе, в которой первоначально присутствует предельный углеводород жирного ряда (метан, этан или пропан) и нитрат калия. Показателем возможности образования необходимого набора азотистых оснований и DR из исходных углеводорода и селитры является отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса $\Delta_i G^0$ для реакций, записанных в табл. 3.

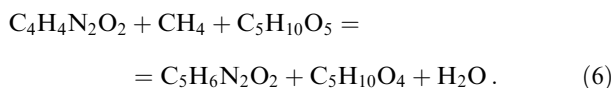
Другими словами, мы рассматриваем вопрос о термодинамической возможности протекания в стандартных условиях сопряженных реакций метана, этана или пропана и калийной селитры с образованием Су, G, Ad и U и с образованием DR в эквимольном отношении к сумме перечисленных азотистых оснований. Мы принимаем, что в результате процесса образуется инертный азот, не склонный к дальнейшим превращениям.

В таблице $\Delta_i G^0 = \Delta_i(\Delta_f H_j^0) - T\Delta_i S_j^0$, где *i* — номер реакции. Видно, что образование азотистых оснований и DR из углеводорода и селитры с выделением азота вполне возможно; убыль свободной энергии Гиббса, рассчитанная на один набор молекул азотистых оснований и DR, необходимых для образования четырех различных по составу нуклеозидов рибонуклеиновой

кислоты, тем меньше по абсолютной величине, чем выше молекулярная масса углеводорода. Этот результат означает, что в природе вполне может образоваться РНК при подходящих условиях и при наличии в достаточной близости углеводорода и селитры; наиболее высокий "выход" продуктов может быть достигнут, если "сырьем" является метан, однако образование РНК из этана или пропана с выделением азота тоже возможно. Для всех рассмотренных реакций абсолютные значения убыли свободной энергии Гиббса настолько велики, что нет сомнений в том, что возможны широкие вариации относительных равновесных концентраций Ad и G. Скорости реакций не имеют значения для нашего рассмотрения, так как Природе некуда спешить.

Обращает на себя внимание тот факт, что наибольшего выделения азота следует ожидать в условиях, когда азотистые основания и рибоза образуются из метана. Если реакция (3) действительно лежала в основе зарождения первичных элементов живой материи, то она должна была приводить к обогащению атмосферы азотом.

Хотя термодинамические характеристики DDR неизвестны, некоторые качественные оценки термодинамической возможности ее образования в рассматриваемой химической системе все же могут быть сделаны. Рассмотрим реакцию образования Th и DDR из U и DR:



Оценим вначале изменение энтропии в этой реакции. В качестве первого приближения мы примем, что энтропии DDR и DR одинаковы. Согласно табл. 2, $\Delta_6 S_j^0 \approx -84,21$ Дж K^{-1} ; таким образом, вклад энтропийного члена в величину $\Delta_6 G^0$ отрицателен и по абсолютной величине равен $25,11$ кДж моль^{-1} ($T\Delta_6 S_j^0 = 25,11$ кДж моль^{-1}). Теперь мы используем следующий подход. Предположим, что $\Delta_6 G^0 = 0$ и рассчитаем величину $\Delta_f H_j^0$ для DDR ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{C}_4$). Получаем $-781,16$ кДж моль^{-1} . Этот результат в комбинации с данными табл. 2 означает, что для реакции восстановления DR водородом до DDR и воды, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2 = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, изменение энтальпии отрицательно и равно $-16,09$ кДж моль^{-1} . В действительности подобные реакции восстановления органических веществ характеризуются отрицательными изменениями энтальпии, которые значительно выше по величине, чем полученное значение. Это означает, что для DDR значение $\Delta_f H_j^0$ по абсолютной величине выше, чем $781,16$ кДж моль^{-1} . Таким образом, мы можем заключить, что равновесная смесь, получаемая на основе простых углеводородов и селитры, должна включать Th, Ad, G, Cy, U, DR и DDR. Относительные содержания этих компонентов могут зависеть от условий.

Далее мы покажем, что DR может образовываться с выделением азота из тех же двух исходных веществ и сама по себе, без одновременного образования азотистых оснований. Это видно из табл. 4. Для реакций, приведенных в этой таблице, изменения свободной энергии отрицательны и весьма велики по абсолютной величине. Все эти реакции идут с выделением азота.

Мы рассчитали также термодинамические параметры для реакций образования каждого из азотистых оснований (Th, Ad, G, Cy и U) из калиевой селитры и различных углеводородов в кислородной среде. Эти вычисления соответствуют ситуации, когда процессы останавливаются на стадии неполного расходования кислорода, содержащегося в составе селитры. В таблице 5 приведены результаты вычислений, выполненных для реакций калиевой селитры с метаном (10)–(14), этаном (15)–(19) или пропаном (20)–(24).

Ниже суммированы результаты, полученные для реакций (10), (11), (12), (13) и (14), которые ведут к образованию Th, Cy, G, Ad и U соответственно.

Все рассматриваемые азотистые основания могут сосуществовать в кислородной среде при стандартных условиях. Каждая из этих реакций протекает с уменьшением свободной энергии Гиббса. В процессе образования Th и U кислород расходуется, в то время как при образовании других азотистых оснований кислород выделяется. Если равновесие соответствует сумме равновесий (10)–(14), то O_2 выделяется.

Результаты, полученные для реакций нитрата калия с C_2H_6 (15)–(19), качественно подобны результатам, полученным для реакций взаимодействия нитрата калия с метаном.

Результаты, полученные для реакций нитрата калия с пропаном (20)–(24), имеют особенность: синтез аденина сам по себе протекать не может. Однако эти реакции все вместе могут протекать по консекутивному (сопряженному) механизму, так как суммарное изменение свободной энергии отрицательно.

Отметим некоторые особенности рассматриваемых реакций. Во-первых, давление углеводородов над гидратами определяется температурой независимо от степени конверсии углеводорода; сверхстехиометрическая вода переходит в жидкую фазу. Во-вторых, давление газа над газовыделяющей реакционной зоной, расположенной под поверхностью Земли или под морским дном, саморегулируется, так как грунт действует как клапан, время от времени или постоянно сбрасывающий сжатый газ в атмосферу или в морскую воду. В-третьих, гидраты способны сорбировать значительные объемы азота, полученного в результате реакций с селитрой (так называемый сопутствующий газ); этот процесс стабилизирует гидратную структуру. Все эти особенности существенны для образования ПЭЖМ, но особенно

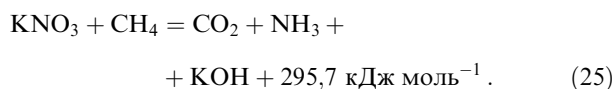
Таблица 4. Изменения энтальпии Δ_i ($\Delta_f H_j^0$), энтропии $\Delta_i S_j^0$ и свободной энергии Гиббса $\Delta_i G^0$ для реакций образования DR из углеводородов и KNO_3

Реакция	Δ_i ($\Delta_f H_j^0$), кДж моль^{-1}	$\Delta_i S_j^0$, Дж $\text{моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_i G_j^0$, кДж моль^{-1}	Номер реакции (<i>i</i>)
$4 \text{KNO}_3 + 5 \text{CH}_4 = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{KOH} + 2 \text{N}_2$	-1258	-378,7	-1145	(7)
$3 \text{KNO}_3 + 2,5 \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{KOH} + 1,5 \text{N}_2$	-918,4	-201,7	-858,3	(8)
$2,(6) \text{KNO}_3 + 1,(6) \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 + 0,(3) \text{H}_2\text{O} + 2,(6) \text{KOH} + 1,(3) \text{N}_2$	-787,9	-139,7	-746,2	(9)

Таблица 5. Изменения энтальпии Δ_i ($\Delta_f H_f^0$), энтропии $\Delta_i S_i^0$ и свободной энергии Гиббса $\Delta_i G^0$ для реакций образования Су, G, Ad или U из углеводов и KNO_3

Реакция	Δ_i ($\Delta_f H_f^0$), кДж моль ⁻¹	$\Delta_i S_i^0$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_i G^0$, кДж моль ⁻¹	Номер реакции (i)
$2 \text{KNO}_3 + 5 \text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KOH}$	-1666	-869,6	-1407	(10)
$3 \text{KNO}_3 + 4 \text{CH}_4 = \text{C}_4\text{N}_3\text{OH}_5 + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{KOH} + 0,5 \text{O}_2$	-858,0	-384,0	-743,5	(11)
$5 \text{KNO}_3 + 5 \text{CH}_4 = \text{C}_5\text{N}_5\text{OH}_5 + 5 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{KOH} + 2 \text{O}_2$	-893,0	-281,4	-809,0	(12)
$5 \text{KNO}_3 + 5 \text{CH}_4 = \text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5 + 5 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{KOH} + 2,5 \text{O}_2$	-613,1	-187,1	-557,3	(13)
$2 \text{KNO}_3 + 4 \text{CH}_4 + 1,5 \text{O}_2 = \text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KOH}$	-1421	-682,9	-1218	(14)
$2 \text{KNO}_3 + 2,5 \text{C}_2\text{H}_6 + 0,75 \text{O}_2 = \text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 3,5 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KOH}$	-1114	-429,5	-986,3	(15)
$3 \text{KNO}_3 + 2 \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_4\text{N}_3\text{OH}_5 + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{KOH} + 1,5 \text{O}_2$	-416,7	-31,95	-407,2	(16)
$5 \text{KNO}_3 + 2,5 \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_5\text{N}_3\text{OH}_5 + 2,5 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{KOH} + 3,25 \text{O}_2$	-341,4	158,7	-388,7	(17)
$5 \text{KNO}_3 + 2,5 \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5 + 2,5 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{KOH} + 3,75 \text{O}_2$	-61,48	253,0	-136,9	(18)
$2 \text{KNO}_3 + 2 \text{C}_2\text{H}_6 + 0,5 \text{O}_2 = \text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KOH}$	-980,1	-330,8	-881,4	(19)
$2 \text{KNO}_3 + 1,(6) \text{C}_3\text{H}_8 + 0,(3) \text{O}_2 = \text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_6 + 2,(6) \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KOH}$	-913,1	-279,8	-829,7	(20)
$3 \text{KNO}_3 + 1,(3) \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_4\text{N}_3\text{OH}_5 + 1,(3) \text{H}_2\text{O} + 3 \text{KOH} + 1,8(3) \text{O}_2$	-255,6	87,93	-281,8	(21)
$5 \text{KNO}_3 + 1,(6) \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_5\text{N}_3\text{OH}_5 + 1,(6) \text{H}_2\text{O} + 5 \text{KOH} + 3,(6) \text{O}_2$	-140,0	308,4	-232,0	(22)
$5 \text{KNO}_3 + 1,(6) \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5 + 1,(6) \text{H}_2\text{O} + 5 \text{KOH} + 4,1(6) \text{O}_2$	139,9	402,7	19,79	(23)
$2 \text{KNO}_3 + 1,(3) \text{C}_3\text{H}_8 + 0,1(6) \text{O}_2 = \text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_4 + 2,(3) \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KOH}$	-819,0	-374,9	-707,2	(24)

важны первые две из них. Дело в том, что ПЭЖМ являются продуктами неполного взаимодействия между углеводородом и селитрой внутри фазы гидрата углеводорода. Именно, реакции типа (3)–(5) (см. табл. 3) представляют собой неполное восстановление азота. Полное восстановление азота может приводить к образованию аммиака:

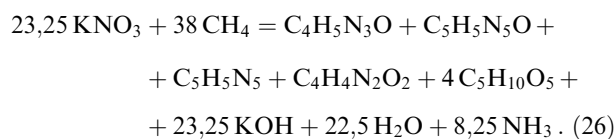


Образовавшиеся азотистые основания, рибозы и молекулярный азот достаточно стабильны, и вряд ли при тех температурах, при которых существуют гидраты углеводов на глубине до нескольких километров и в условиях избытка гидрата углеводорода и удаления из системы азота, аммиак мог образовываться в значительных количествах. Однако нельзя исключить, что в замкнутых системах и при достаточно высоких температурах реакция (25) могла протекать.

Следующее обстоятельство способствовало тому, что взаимодействие углеводов с селитрой тормозилось на стадии образования ПЭЖМ и азота. Дело в том, что реакции типа (3)–(5) выделяют азот, а реакции, приведенные в табл. 5, выделяют кислород; давление газа над фазой гидрата увеличивается до предельного уровня, который определяется глубиной расположения реакционной зоны, температурой фазы гидрата и плотностью слоя грунта, лежащего над слоем гидрата; затем газовая смесь сбрасывается в атмосферу или в морскую воду. Таким образом, давление метана поддерживается на начальном уровне, а выделяющийся азот или(и) кислород частично удаляется из сферы реакции. Это явление ингибирует полное окисление углерода и стимулирует стабилизацию образующихся ПЭЖМ. Таким образом, при подходящих условиях взаимодействие

углеводорода с селитрой протекает как бы в колебательном режиме, колеблясь вблизи состояния равновесия, соответствующего синтезу ПЭЖМ.

В закрытой системе, т.е. в условиях, когда азот не сбрасывается из реакционной зоны в ходе реакции между селитрой и углеводородом, а температура слишком низка, чтобы протекало дальнейшее окисление углерода и восстановление молекулярного азота, эта реакция идет через состояние системы, которое может быть описано как равновесие между начальными веществами (селитрой и углеводородом) и такими продуктами как азотистые основания, рибозы и аммиак. Например, для реакции CH_4 с KNO_3 имеем

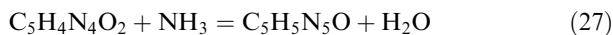


Для этой реакции $\Delta_{26}G^0 = -6146 \text{ кДж моль}^{-1}$. Мы видим, что полный набор ПЭЖМ может быть получен при стандартных условиях из метана и селитры с выделением аммиака. Для реакций такого типа с этаном и пропаном значение $\Delta_f G^0$ тоже отрицательно, -5198 и $-4757 \text{ кДж моль}^{-1}$ соответственно.

По нашему мнению, именно термодинамика отбирает азотистые основания (из тех, которые могут разместиться в больших полостях структуры гидрата) для того, чтобы включить их затем в состав нуклеиновых кислот. Чтобы это понять, рассмотрим, например, реакцию взаимодействия ксантина с аммиаком с образованием гуанина. Ясно, что если бы в реагирующей системе установилось равновесие, это означало бы, что все компоненты реакционной смеси были бы между собой в равновесии в соответствии с принципом детального равновесия. Поэтому мы можем проанализировать вопрос о

том, может ли существовать ксантин ($C_5H_4N_4O_2$) в системе, где имеются гуанин и аммиак.

Для реакции



имеем значения: $\Delta_{27}(\Delta_f H_j^0) = -43,94$ кДж моль⁻¹, $\Delta_{27} S_j^0 = -122,9$ Дж моль⁻¹ К⁻¹ и $\Delta_{27} G^0 = -7,31$ кДж моль⁻¹. Свободная энергия при этой реакции убывает, и это означает, что равновесие (27) сдвинуто вправо и образование ксантина в стандартных условиях термодинамически невыгодно. Видно также, что изменение свободной энергии невелико по абсолютной величине и поэтому в каких-то условиях, отличных от стандартных, в составе нуклеиновых кислот может появляться ксантин. Это наблюдается в действительности; иногда, хотя и редко, ксантин входит в состав нуклеиновых кислот.

В природных условиях большинство равновесий, рассмотренных выше, в каких-то условиях может достигаться, а в каких-то других условиях может и не достигаться. В каких-то условиях реакции углеводородов с селитрой могут протекать по сложному пути с одновременным выделением N_2 , O_2 , NH_3 и CO_2 . Для нашего рассмотрения важно не то, достигаются или не достигаются равновесные состояния, а то, могут ли протекать реакции в направлении образования ПЭЖМ. Отрицательность изменений стандартной свободной энергии Гиббса показывает, что соответствующие реакции вполне могут протекать в глубине земли при тех температурах, которые, вероятно, поддерживались там в течение длительного времени.

Более того, мы показали, что убыль свободной энергии при образовании ПЭЖМ из углеводородов и селитры весьма велика, т.е. "стремление" соприкасающихся исходных веществ превратиться в ПЭЖМ весьма значительно. Разумеется, убыль свободной энергии при образовании ПЭЖМ на границе раздела земля–атмосфера из более простых веществ, чем метан и селитра, например из химических элементов, еще выше. Но селективное взаимодействие большого числа единичных газовых или растворенных молекул с растущим прекурсором неизмеримо менее вероятно, чем взаимодействие всего лишь двух фаз и последующее взаимодействие еще с одной фазой в земных недрах.

Кроме того, очевидно, что условия в подземном "инкубаторе" гораздо более стабильны, чем в среде, пограничной с атмосферой, и поэтому они способствуют упорядочиванию элементов во времени, если свободная энергия системы при этом снижается. Мы говорили о том, что рассуждения об антиэнтропийном характере биологической эволюции беспочвенны. Более того, значения любых термодинамических функций какого-либо вещества сами по себе ничего не говорят о возможности его образования из других веществ, так как направление химического процесса определяется суммарным изменением свободной энергии Гиббса при его протекании. Аккумуляция и передача информации и генерирование новых свойств по мере упорядочивания молекул присущи не только биологически активным веществам. Например, твердые поверхности могут "навязывать" свою структуру осаждающимся на них тонким пленкам, а упорядоченная структура кристаллического кварца обладает свойствами двойного лучепреломления и оптической активности, которые отсутст-

вуют у отдельных молекул и у плавленного диоксида кремния. Разумеется, острота и многофункциональность реагирования на внешние раздражители и способность к обобщенному мышлению — это привилегии живых существ, но не исключено, что эти привилегии являются прямым результатом усложнения материи.

5. Взаимосвязь между трансформациями атмосферы Земли и процессами, которые привели к образованию первичных элементов живой материи

Современное естествознание базируется на почти-консенсусе относительно общности происхождения Солнца и планет Солнечной системы из газовой или газопылевой туманности. Этот почти-консенсус основан на гипотезах И. Канта [90] и П. Лапласа [91], дополненных представлениями о внутреннем единстве материи и энергии, которые позволили объяснить (Ф. Хойл, А. Камерон, Э. Шацман) нетривиальное распределение момента количества движения между Солнцем и планетами Солнечной системы [92] и представлениями о постепенной конденсации и внутреннем саморазогревании протопланет [93] под действием сжатия, приливных сил, магнитных эффектов и радиационно-химических реакций, дополненных внешним разогревом под действием солнечной радиации, инициированной энергией термоядерного синтеза гелия из водорода в ядре Солнца (К. Вейцеккер, Х. Бете). Существуют различные мнения относительно того, было ли протопланетное облако изначально холодным или изначально горячим; возможно, общее понимание процесса планетообразования не определяется решением этого вопроса, так как расчеты показали, что длительность аккумуляции вещества в планеты на два-три порядка превосходила длительность остывания облака [94].

Несмотря на длительную историю гипотез, их опровержений, возвращений к отвергнутым гипотезам с их модернизацией [95–97], нерешенные проблемы еще остаются. Однако вопросы мироздания находятся за рамками данного обзора. Ниже мы лишь сформулируем и обсудим некоторые предположения относительно трансформации земной атмосферы во времени в контексте предложенной нами гипотезы о происхождении простейших элементов живой материи.

Как результат почти-консенсуса относительно общности происхождения Солнца и планет Солнечной системы, широко распространено мнение о том, что первичная атмосфера планет, подобно современной солнечной фотосфере, состояла почти исключительно из водорода и гелия, наиболее трудно конденсируемых и наиболее легких газов. Вопрос о путях преобразования этой атмосферы в современные атмосферы Земли и других планет активно обсуждается в литературе (например, [98–104]), но достаточно убедительного ответа на него не найдено. Дополнительные трудности при рассмотрении этого вопроса вносит проблема тусклости молодого Солнца (Faint young Sun problem), которая состоит в том, что, с одной стороны, в течение архейского периода, 3,8–2,5 млрд лет назад, яркость Солнца (согласно модели) составляла примерно 75% от современного значения и была недостаточна для того, чтобы на Земле присутствовала жидкая вода, а, с другой стороны, геологические данные свидетельствуют о том,

Таблица 6. Некоторые характеристики планет и Солнца (для составления таблицы использованы данные из Wikipedia, the free encyclopedia (последнее обновление 21 ноября 2005 г.))

Небесное тело	Масса по отношению к массе Земли	Экваториальное ускорение силы тяжести, $\text{м}^2 \text{с}^{-2}$	Атмосферное давление *, кПа	Состав атмосферы (для Солнца фотосферы), %	Средняя температура поверхности **, К
Солнце	332950	273,95		H (73,5), He (24,9), O (0,77), C (0,29), Fe (0,16), N (0,09), Si, Mg, S	5780
Меркурий	0,055	3,701	Следы	K (31,7), Na (25), O (9,5), O ₂ (5,6), He (5,9), N ₂ (5,2), CO ₂ (3,6), H ₂ O (3,4), H ₂ (3,2)	440 (503)
Венера	0,815	8,87	9300	CO ₂ (96,4), N ₂ (3,5), H ₂ O (0,002), He (0,0012), SO ₂	737 (229)
Земля	1,00	9,780	100	N ₂ (77), O ₂ (21), CO ₂ (0,038), H ₂ O, Ar, He	287 (250)
Марс	0,107	3,69	0,8	CO ₂ (95,3), N ₂ (2,7), O ₂ (0,13), H ₂ O (0,03), CH ₄ , He, CO, NO	210 (216)
Юпитер	317,8	23,12	70	H ₂ (86), He (14), CH ₄ (0,1), H ₂ O (0,1), NH ₃ (0,02), PH ₃ ...	152 (113)
Сатурн	95	8,96	140	H ₂ (> 93), He (> 5), CH ₄ (0,2), H ₂ O (0,1), NH ₃ (0,01), PH ₃ ...	143 (83)
Уран	14,54	8,69	120	H ₂ (83), He (15), CH ₄ (2), H ₂ O (0,1), NH ₃ (0,01), C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂	68 (63)
Нептун	17,15	11,15	≥ 100	H ₂ (80), He (19), CH ₄ (1,5), HD	53 (53)
Плутон	0,0021	0,58	0,30	N ₂ , CH ₄	44 (43)

* Упругость газов совпадает с реальным атмосферным давлением у поверхности планеты только в случае Земли; для получения реального значения давления на других планетах приведенные величины следует умножать на соответствующие отношения ускорения силы тяжести к ускорению силы тяжести на Земле.

** В скобках дана "равновесная" температура [105], рассчитанная на основе солнечной радиации (температура поверхности, которая была бы в отсутствие источников тепла планетного происхождения).

что Земля имела примерно постоянную температуру на протяжении этого периода и последующей протерозойской эры. Для разрешения этого парадокса предложено несколько моделей, простейшая из которых состоит в том, что атмосфера содержала значительные количества парникового газа CO₂, выделявшегося в результате разложения земных пород и препятствовавшего охлаждению Земли [100, 101]. Наша гипотеза трансформации атмосферы включает это предположение.

Мы полагаем, что формирование Земли и трансформация атмосферы происходили по следующей схеме. Первичная атмосфера молодой Земли состояла из наиболее легких газов — водорода и гелия. По мере агломерации и уплотнения протопланеты она разогревалась с разложением карбонатов и выделением CO₂. Водород и гелий рассеивались из земной атмосферы гораздо быстрее, чем из атмосфер удаленных от Солнца холодных планет, в которых кинетическая энергия газового водорода и гелия была низкой, но гораздо медленнее, чем из атмосфер планет земной группы, имеющих меньшую массу (Меркурий, Венера, Марс), которые вдобавок нагревались значительно сильнее Земли (Меркурий, Венера) (табл. 6).

Частицы протопланетной пыли были покрыты слоем адсорбированного диссоциированного водорода, который вследствие особенности электронной структуры Н-атомов способен поляризовать поверхность твердых частиц различным образом, в зависимости от ее химической природы. Удивительно, что это хорошо известное свойство водорода, которое могло иметь весьма важные последствия, до сих пор оставалось вне рассмотрения при обсуждении истории планет. Различия электростатического потенциала частиц, обусловленные адсорбцией водорода, должны были стимулировать "прилипание" частичек пыли друг к другу и к конгломератам. Адсорбция приводила к окклюзии значительных количеств

водорода внутри формирующейся планеты, что в дальнейшем способствовало заполнению замкнутых полостей и алюмосиликатных сотовых структур водородом под высоким давлением. Постепенный разогрев массы Земли, стимулированный ее уплотнением, приводил к разложению карбонатов и к выделению CO₂ не только в атмосферу, как предполагалось и ранее [100, 101], но и внутрь полостей и сотовых структур, заполненных водородом, где таким образом создавались условия для протекания первой из реакций, приведенных в табл. 7.

Для реакции (28) стандартное изменение свободной энергии Гиббса отрицательно и настолько велико по абсолютной величине, что реакция в замкнутых объемах могла неспешно протекать вплоть до почти полного израсходования одного из исходных газов. После охлаждения создавались условия для образования подземных "хранилищ" гидрата метана. Возможно, имел значение катализ реакции (28) оксидами железа, меди, никеля и др. и восстановленными металлами. (На возможное значение катализа в процессах формирования минерального состава земной коры (применительно к образованию углеводородов) указывалось ранее (см., например, [106, 107].) Использование представлений о существовании огромных подземных запасов водорода придает новое содержание известной гипотезе Менделеева о минеральном происхождении нефти, так как молекулы углеводородов могли увеличиваться в размерах, в соответствии с уравнениями реакций (29)–(33) и т. д.

В архее, в период активного формирования земной коры, сжатый газ из подземных "хранилищ", видимо, нередко вырывался наружу, обогащая атмосферу диоксидом углерода и метаном, подобно тому, как описано в [108]. Наличие H₂ и CO₂ создавало условия для протекающей реакции (28) в нижних слоях атмосферы, а образующаяся при этом вода добавлялась к воде, оставшейся в разгерметизированных "хранилищах" и образовывала

Таблица 7. Изменения энтальпии $\Delta_i(\Delta_f H_f^0)$, энтропии $\Delta_i S_f^0$ и свободной энергии Гиббса $\Delta_i G^0$ для реакций образования углеводородов из водорода и диоксида углерода

Реакция	$\Delta_i(\Delta_f H_f^0)$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_i S_f^0$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_i G^0$, кДж моль ⁻¹	Номер реакции (<i>i</i>)
$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-252,8	-409,8	-130,6	(28)
$7\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	-440,3	-832,5	-192,1	(29)
$10\text{H}_2 + 3\text{CO}_2 = \text{C}_3\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$	-638,3	-1257	-263,6	(30)
$6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-303,9	-711,8	-91,68	(31)
$8\text{H}_2 + 3\text{CO}_2 = \text{C}_3\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	-514,0	-998,9	-216,2	(32)
$19\text{H}_2 + 6\text{CO}_2 = \text{C}_6\text{H}_{14} + 12\text{H}_2\text{O}$	-1236	-2537	-479,9	(33)

океаны. Реакция (28) в атмосфере, скорее всего, содержала фотохимическую компоненту, а ее скорость определялась диффузией, т.е. гидродинамикой атмосферы (см., например, [99]). Таким образом, в широком интервале изменения условий H_2 расходовался и атмосфера Земли обогащалась парниковыми газами: сначала CO_2 , а затем метаном и паром H_2O . Парниковые газы способствовали аккумулярованию солнечного тепла Землей в условиях тусклого Солнца; поверхность подогревалась также подкорковыми процессами и реакцией (28). Концентрация CO_2 в атмосфере снижалась, метан под действием солнечной радиации разлагался в разреженной верхней атмосфере по реакции, обратной реакции (28), а остаточный H_2 и He , наиболее легкие газы, рассеивались за пределы земной атмосферы.

Тем временем период тусклого Солнца близился к концу и солнечная радиация возрастала. К этому времени начали проявлять себя процессы, описанные в разделе 4. В результате их протекания атмосфера начала обогащаться азотом и кислородом. Существенно, что, согласно нашей гипотезе, O_2 начал аккумулироваться атмосферой еще до появления живой материи в результате окисления метана селитрой, а не являлся исключительно продуктом жизнедеятельности растительных организмов.

Известные данные о сегодняшнем состоянии планет Солнечной системы подтверждают правдоподобность предложенных метаморфоз земной атмосферы или, по крайней мере, не противоречат им. Атмосферы удаленных от Солнца холодных планет-гигантов (Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун) состоят в основном из водорода и гелия, подобно фотосфере Солнца и первичным атмосферам планет земной группы (Плутон очень мал и почти лишен атмосферы) (см. табл. 6). В атмосферах холодных планет Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна нет диоксида углерода, так как его там либо никогда не было, либо он полностью прореагировал с водородом по реакции (28) (см. табл. 7). Атмосферы планет земной группы содержат диоксид углерода и очень небольшие количества остаточного гелия, но не содержат водорода (в атмосфере Меркурия процентное содержание водорода и гелия существенно, однако абсолютное содержание этих газов ничтожно, так как общее атмосферное давление очень низкое). Атмосфера Меркурия очень разрежена и почти не содержит газовых компонентов, так как масса этой планеты в 18 раз меньше массы Земли, следовательно, мала гравитационная сила, и температура атмосферы Меркурия значительно выше, чем Земли. Из атмосферы Венеры, нагретой значительно сильнее, чем атмосфера Земли, водород, видимо, рас-

сеялся, не успев прореагировать с диоксидом углерода, а если бы даже метан и вода образовались, то, скорее всего, испарились бы из горячей венерианской атмосферы (молекулы метана и воды примерно в 2,5 раза легче молекул CO_2), а гидрат метана не мог бы образоваться вследствие высокой температуры на поверхности Венеры. Ни один из перечисленных в этом абзаце фактов не противоречит гипотезе о формировании земной атмосферы.

Среди планет земной группы только в коре Марса нельзя исключить возможности существования гидрата метана, образовавшегося когда-то из CO_2 и водорода, остаток которого в дальнейшем полностью испарился из атмосферы; наличие небольшого количества азота и кислорода в атмосфере Марса, возможно, связано с тем, что в марсианской коре протекали или даже протекают реакции такого же типа, как реакции, рассмотренные в предыдущем разделе статьи. Однако Марс, по видимому, всегда был значительно более холодной планетой, чем Земля. Поэтому, если такие реакции и протекали в марсианской коре, дальнейший сложный многостадийный процесс химических превращений от продуктов этих реакций до появления первых многоклеточных организмов должен был протекать гораздо дольше, чем в земных условиях, и вероятность обрыва этих процессов на промежуточных стадиях должна быть очень велика. По нашему мнению, если сейчас и существует низкоорганизованная жизнь на Марсе, она еще далеко не достигла уровня совершенства земной жизни, а не является остатком высокоразвитой жизни, существовавшей там в прошлом.

6. Заключение

Обычно считают, что живая материя в виде простых беспозвоночных организмов появилась на Земле в течение верхнего архейского периода, 1,2–2,7 млрд лет назад, хотя остатки организмов, относящихся к этому периоду, почти неизвестны (наиболее древние остатки одноклеточных водорослей (Гренландия, слои Иссуа) имеют возраст 3,9 млрд лет [109]); образованию одноклеточных и многоклеточных организмов должно было предшествовать образование азотистых оснований и D-рибозы, их соединение с остатками фосфорной кислоты, образование ДНК-подобных молекул и "отбор жизнеспособных" молекул, т.е. способных к воспроизводству за счет потребления веществ из окружающей среды. В течение нижнего архея, а именно от времени происхождения планеты Земля (4,57 млрд лет назад) и Луны (4,53 млрд лет назад) происходило образование основных геологи-

ческих формаций, трансформация первичной газовой атмосферы планеты и образование больших масс жидкой воды в ее коре и поверхностном слое.

В данном обзоре развита гидратная гипотеза происхождения простейших элементов живой материи и рассмотрены гипотетические изменения состава атмосферы, ассоциированные с процессами, которые привели к образованию азотистых оснований, рибозы и ДНК- и РНК-подобных продуктов их взаимодействия с фосфатами, и процессы, которые внесли вклад в образование углеводов в земной коре. Рассматриваемая гипотеза была инициирована результатами калориметрических, кинетических и стехиометрических исследований взаимодействия водяного пара и жидкой воды с полимерными и мономерными органическими веществами, содержащими $\text{H}_2\text{N}-$, $\text{O}=\text{}$ и другие функциональные группы, и результатами анализа литературных данных о термодинамических и стехиометрических аспектах взаимодействия воды с ДНК и ДНК-подобными молекулами, о некоторых принципиальных феноменологических вопросах, связанных с наблюдениями процессов митоза и образования и разложения газовых гидратов, и о структурных характеристиках $\text{H}_2\text{O}-$ и $\text{O}=\text{}$ групп в различных химических соединениях.

Газогидратная гипотеза в сочетании с нашими экспериментами по обводнению и осушке различных функциональных полимеров и мономеров позволила объяснить некоторые явления, например, известные из литературы факты о том, что в системах ДНК– H_2O молекулы воды, расположенные вокруг гуанина, десорбируются легче, чем молекулы воды, расположенные вблизи других азотистых оснований [110, 111], и что молекулы воды, расположенные вокруг азотистых оснований, десорбируются легче, чем молекулы воды, расположенные вокруг фосфатных групп [112]. Эта гипотеза позволила нам также предложить [14, 15, 72] оригинальные физико-химические объяснения механизма процессов, приводя-

щих к репликации ДНК, двойному делению клеток прокариотов и митозу эукариотов.

Результаты и обсуждения, представленные в данном обзоре, показывают, что ДНК- и РНК-подобные молекулы образовались в природе (не исключено, что они образуются и в наше время), вероятно, всего лишь из трех широко распространенных в земной коре минеральных веществ: гидрата метана (или другого простого углеводорода), селитры (калиевой или натриевой) и фосфата в фазе гидрата метана или другого простейшего углеводорода под поверхностью Земли или в придонных океанских слоях. Как было показано в разделе 4, азотистые основания и рибоза могут образовываться всего лишь из двух минералов — метана и селитры, — которые не только широко распространены в природе, но нередко соседствуют в земной коре. Нельзя исключить возможность того, что и в наши дни существуют подземные или подводные природные биологические лаборатории где-нибудь в прибрежных районах юго-восточной Евразии, в районе Великих китайских рек или где-то еще. Вряд ли кто-нибудь может гарантировать мутационное происхождение неизвестных ранее модификаций вирусов, проявляющих себя время от времени в природе.

В настоящем обзоре мы попытались свести воедино представления о химизме и механизме гипотетических процессов образования в природе простейших элементов живой материи и трансформации земной атмосферы и рассмотреть термодинамическую возможность протекания этих процессов. Основные гипотетические этапы образования простейших элементов живой природы и сопутствовавших превращений атмосферы в течение архейского периода даны в табл. 8.

В качестве гипотезы мы рассмотрели оригинальную схему сопряженности процессов, предшествовавших возникновению жизни, и процессов трансформации атмосферы: с одной стороны, водород первичной атмосферы (вместе с диоксидом углерода, выделявшимся из земной

Таблица 8. Гипотетическая последовательность возникновения простейших элементов живой материи и трансформации атмосферы Земли

Номер периода	Содержание периода
I*	Самоуплотняющаяся холодная газо-пылевая туманность
II*	Атмосфера: H_2/He постепенно улетучиваются Земной шар: пористая, пропитанная водородом отверждающаяся масса
III*	Атмосфера: $\text{H}_2/\text{He}/\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$; H_2 и He постепенно улетучиваются и протекает реакция $\text{CO}_2 + 4\text{H}_4 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ Земной шар: уплотняющаяся с разогревом твердая масса; образование водородонаполненных полостей; разложение карбонатов и выделение CO_2 в эти полости и в атмосферу; образование метана внутри полостей по реакции $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ и образование более сложных углеводов
IV*	Атмосфера: CO_2/CH_4 (немного H_2O); в верхних слоях разложение метана по реакции $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$; минерализация CO_2 Земной шар: формирование сплошной твердой земной коры, охлаждение и образование гидрата метана; образование океанов
V**	Атмосфера: N_2/O_2 (с небольшой примесью CO_2 и H_2O); Земной шар: протекание реакций типа (3), (7) и (10)–(14) между CH_4 и селитрой в фазе гидрата метана с образованием азотистых оснований и рибозы и выделением N_2 и O_2
VI***	Атмосфера: N_2/O_2 (с небольшой примесью CO_2 и H_2O) Земной шар: взаимодействие между азотистыми основаниями, рибозой и фосфатами с образованием молекул, подобных ДНК и РНК; развитие клеточной живой материи

* Период тусклости молодого Солнца.

** Завершение периода тусклости молодого Солнца.

*** Наступление периода зрелого Солнца.

тверди) способствовал образованию в земной коре гидратов метана и других углеводородов (которые стали средой и исходными веществами для образования элементов живой материи) и, с другой стороны, процессы, непосредственно предшествовавшие образованию ДНК (и РНК), привели к появлению в атмосфере кислорода и азота еще до распространения живой материи.

Одной из важных особенностей предлагаемой гипотезы является то, что она может быть подвергнута экспериментальной проверке. Достаточно создать соответствующее давление метана над водой и селитрой в абиотическом автоклаве, термостатированном при температуре, несколько превышающей 273 К, и снабженном клапаном сброса избыточного давления и оборудованном, позволяющим выполнять многократно химические анализы, и запастись терпением; конечно, предварительно должны быть решены технические проблемы, относящиеся к созданию и длительному поддержанию абиотических условий, аналитическим методикам и т.д. Однако игра стоит свеч.

Отметим, что такой эксперимент принципиально отличается от хорошо известного эксперимента Миллера – Урея, предложенного в 1953 г. Последний основан на предположении, что живая материя зародилась на земной поверхности как результат случайного события или ряда случайных событий, инициированных атмосферными электрическими разрядами. За 50 лет на этой основе не достигнуто принципиального прогресса в детализации процесса зарождения живой материи. В противоположность указанному предположению, мы полагаем, что живая материя возникла в земной коре в результате неизбежных, постепенных, диктуемых термодинамикой превращений вполне определенных простых минеральных веществ. Выявление (с помощью предложенного нами эксперимента) процессов, идущих в направлении образования ДНК, могло бы доказать, что живая материя является природным явлением, обязательно присущим атомистическому миру в течение определенного периода его развития, и что в течение геологического периода, когда существуют большие массы воды, жизнь возникала на Земле многократно и, может быть, возникает в наше время.

Мы упоминали, что ЛОН-гипотеза открывает новые возможности для объяснения монокхиральности нуклеиновых кислот. Попытка решить эту проблему может быть предпринята на базе компьютерного эксперимента по совместимости структуры ДНК со структурой газовой гидрата.

Недавно опубликовано сообщение [113], согласно которому в открытом Тихом океане и в прибрежной полосе вдоль побережья Центральной Америки, где дно океана находится под слоем воды толщиной от 427 до 5086 м, обнаружены огромные колонии прокариотов, живущих в грунте на глубине вплоть до 400 м под дном океана (глубже бурение не проводилось), причем концентрация живых организмов составляет от нескольких сотен тысяч до нескольких миллионов в кубическом сантиметре и не уменьшается с глубиной бурения. Поддонные грунты, в которых обитают бактерии, содержат гидрат метана. В частности, бактерии обнаружены вблизи американского материка, где, как говорилось в разделе 3.2, находятся залежи селитры. Авторы публикации [113] предполагают, что бактерии или их останки выделяют метан и тем самым являются причиной появления залежей

гидрата метана. Однако не менее правдоподобно другое объяснение наличия бактерий вблизи залежей гидрата метана и селитры, а именно: присутствие гидрата метана и селитры под океанским дном привело к образованию азотистых оснований и D-рибозы, которые затем взаимодействовали с фосфатами, широко распространенными в земной коре, с образованием ДНК и т.д. В этом случае открытие простейших бактерий на большой глубине под океанским дном подтверждает нашу гипотезу. Между прочим, значения температуры (274–299 К), измеренные авторами работы [113] в слоях активности прокариотов, требуют специального объяснения. Обычная температура океанского дна под слоем воды толщиной более чем 400 м составляет около 274 К и увеличивается при поддонном бурении на 3 К на каждые 100 м по вертикали; поэтому можно ожидать, что на глубине 400 м под океанским дном температура должна составлять всего лишь около 286 К. Маловероятно, что метаболизм прокариотов может привести к значительному повышению температуры среды. Одна из возможных причин необычно высокой температуры поддонных океанских слоев в районах активности прокариотов — химические процессы образования ДНК из минерального сырья.

Отметим, что задолго до опубликования [113] мы предположили [114] возможность того, что простейшие формы живой материи могли образовываться прежде и, возможно, образуются в наше время на глубине нескольких десятков или сотен метров под морским дном, например, вдоль тихоокеанского побережья Америки, где присутствуют неорганические и простейшие органические вещества, необходимые для синтеза компонентов живых клеток, и где температура и давление соответствуют условиям, необходимым для образования гидратных структур. Аналогичное предположение было высказано и в нашей работе [15]. Условия, в которых функционируют прокариоты, обнаруженные в [113], очень похожи на условия возникновения живой материи, предсказанные нами.

Итак, мы заканчиваем изложение ЛОН-гипотезы и ее обсуждение. ЛОН-гипотеза состоит из гипотезы возникновения живой материи и сопутствующих субгипотез о природе некоторых процессов, которые внесли вклады в трансформацию первичной атмосферы Земли и в образование залежей гидратов углеводородов и, возможно, жидких углеводородов; мы показали, что идеи, лежащие в основе ЛОН-гипотезы могут быть использованы при обсуждении механизмов процессов репликации ДНК и митоза, свойственных клеткам живых организмов. Основное предназначение гипотезы мы видим в попытке разгадать загадки Природы о механизме возникновения живой материи и механизме функционирования живой материи, но в данном обзоре внимание сконцентрировано на первой из этих загадок.

ЛОН-гипотеза инициирована экспериментами и обнаруженным соответствием между размерами азотистых оснований и других компонентов ДНК, с одной стороны, и полостей структуры газовых гидратов, с другой стороны; может показаться, что эти эксперименты по своему содержанию не близки к обсуждаемым проблемам, но именно они побудили нас изучить современные представления о явлениях природы, рассматриваемых в данном обзоре, и именно они и указанное геометрическое соответствие привели нас шаг за шагом к формулированию гипотезы.

Предлагаемая гипотеза оригинальна по своей физической сущности, так как она предполагает, что живая материя возникла в некоей геометрической матрице, и по конкретному содержанию, так как она рассматривает способность воды образовывать структуризованные газовые гидраты в качестве необходимого и достаточного условия возникновения простейшей живой материи в условиях, существовавших на молодой Земле. Оригинальность гипотезы состоит также в том, что она впервые уделяет внимание роли небулярного водорода в рассматриваемых процессах; ЛОН-гипотеза содержит в себе новый подход к решению вопроса о монохиральности нуклеиновых кислот. Предлагаемая гипотеза имеет следующие принципиальные отличия от большинства гипотез возникновения живой материи.

1. ЛОН-гипотеза рассматривает процесс не как возникновение отдельных полимерных молекул в результате множества соударений газовых или растворенных молекул с прекурсором, а как возникновение множества принципиально сходных, но несколько различающихся по составу полимерных молекул в результате взаимодействия двух твердых фаз и последующего их взаимодействия с третьей твердой фазой.

2. ЛОН-гипотеза предполагает, что простейшая жизнь на Земле возникала многократно в разных местах планеты и, возможно, возникает и в наши дни и что каждый раз весь реакционный цикл от исходных минеральных веществ до образования клеток проходил в одном месте.

3. Предлагаемая гипотеза конкретно формулирует как состав исходных веществ, из которых образуются простейшие элементы живой материи, нуклеиновые кислоты и делящиеся клетки, так и условия, в которых происходят рассматриваемые процессы.

4. Важным свойством гипотезы является возможность ее экспериментальной проверки.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам статьи за исключительно полезные предложения и за критические замечания; ни одно из замечаний рецензентов не оставлено нами без внимания.

Список литературы

1. Гинзбург В Л *УФН* **174** 1240 (2004)
2. Гинзбург В Л *УФН* **169** 419 (1999)
3. Кант И *Сочинения*. В 6-ти т. (Под общ. ред. В Ф Асмуса и др.) Т. 3 (М.: Мысль, 1964)
4. Опарин А И *Возникновение жизни на Земле* 3-е изд. (М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1957)
5. Спирин А С *Вест. РАН* **71** 320 (2001)
6. Галимов Э М *Феномен жизни* (М.: Эдиториал УРСС, 2001)
7. Шноль С Э, в сб. *Кибернетика живого. Биология и информация* (Ред.-сост. В Д Пекелис) (М.: Наука, 1984) с. 84
8. Pauling L *General Chemistry* 3rd ed. (San Francisco: W.H. Freeman, 1970) p. 870
9. Orgel L E *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97** 12503 (2000)
10. Kauffman S A *The Origin of Order: Self-Organization and Selection in Evolution* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1993)
11. Островский В Е и др. *ЖФХ* **74** 251 (2000)
12. Ostrovskii V E et al. *J. Phys. Chem. B* **105** 12680 (2001)
13. Островский В Е, Кадышев Е А *ЖФХ* **74** 1242 (2000)
14. Ostrovskii V E, Kadyshevich E A *Int. J. Nanosci.* **1** 101 (2002)
15. Ostrovskii V E, Kadyshevich E A *Thermochim. Acta* **441** 69 (2006)
16. Ostrovskii V E, Kadyshevich E A, in *The 60th Calorimetry Conf.: CalCon 2005, Washington, DC, USA, June 2005*; in *IX Intern. Conf. on the Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions, 28 June – 2 July 2004, Plyos, Russia*; in *Intern. Conf. on Materials for Advanced Technologies: ICMAT 2003, December 7–12, 2003, Singapore*; in *12th Intern. Symp. on Supramolecular Chemistry, ISSC-XII, Eilat, Israel, 6–11 October 2002*; in *The World Congress on Biotechnology, Berlin, Germany, September 3–8, 2000*; in *2nd Intern. Conf. on Supramolecular Science & Technology, Belgium, Leuven, 10–14 September 2000*; in *16th IUPAC Conf. on Chemical Thermodynamics: ICCT-2000, Halifax, Nova Scotia, Canada, 6–11 August 2000*
17. Joyce G F *Nature* **338** 217 (1989)
18. Miller S L *Science* **117** 528 (1953)
19. Miller S L, Urey H C *Science* **130** 245 (1959)
20. Oró J, Kamat S S *Nature* **190** 442 (1961)
21. Oró J *Nature* **191** 1193 (1961)
22. Miller S L, Orgel L E *The Origin of Life on the Earth* (Englewood Cliffs, NY: Prentice-Hall, 1974)
23. Schopf J W, Walter M R, in *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution* (Ed. J W Schopf) (Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1983) p. 214
24. Walter M R, in *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution* (Ed. J W Schopf) (Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1983) p. 187
25. Chyba C, Sagan C *Nature* **355** 125 (1992)
26. Nagy B, Claus G, Hennessy D J *Nature* **193** 1129 (1962)
27. Fitch F W, Anders E *Science* **140** 1097 (1963)
28. Bernstein M P, Sandford S A, Allamandola L J *Sci. Am.* **281** (1) 42 (1999)
29. Rhawn J *Astrobiology, the Origin of Life and the Death of Darwinism* 2nd ed. (San Jose, Calif.: Univ. Press Calif., 2001)
30. Wainwright M *Astrophys. Space Sci.* **285** 563 (2003)
31. Gold T *Proc. Natl. Acad. Sci.* **89** 6045 (1992)
32. Holland H D *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans* (Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1984)
33. D'Hondt S et al. *Science* **306** 2216 (2004)
34. Kruger K et al. *Cell* **31** 147 (1982)
35. Guerrier-Takada C et al. *Cell* **35** 849 (1983)
36. Cech T R, Bass B L *Annu. Rev. Biochem.* **55** 599 (1986)
37. Sharp P A *Cell* **42** 397 (1985)
38. Westheimer F H *Nature* **319** 534 (1986)
39. Darnell J E, Doolittle W F *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** 1271 (1986)
40. Orgel L E *Nature* **358** 203 (1992)
41. Li T, Nicolaou K C *Nature* **369** 218 (1994)
42. Orgel L E *Trends Biochem. Sci.* **23** 491 (1998)
43. Chetverina H V et al. *FEBS Lett.* **450** 89 (1999)
44. Пастер Л *Избранные труды* Т. 1 (Под ред. А А Имшенецкого) (М.: Изд-во АН СССР, 1960)
45. Mariana Trench, http://en.wikipedia.org/wiki/Marianas_Trench
46. Аветисов В А, Гольдманский В И *УФН* **166** 873 (1996)
47. Гольдманский В И, Кузьмин В В *УФН* **157** 3 (1989)
48. Keszthelyi L *Quart. Rev. Biophys.* **28** 473 (1995)
49. Ulbricht T L V, Vester F *Tetrahedron* **18** 629 (1962)
50. Kondrupi D K, Nelson G W *Nature* **314** 438 (1985)
51. Морозов Л Л, Кузьмин В В, Гольдманский В И *Письма в ЖЭТФ* **39** 344 (1984)
52. Soai K et al. *Nature* **378** 767 (1995)
53. Frank F C *Biochim. Biophys. Acta* **11** 459 (1953)
54. Шноль С Э и др. *УФН* **168** 1129 (1998)
55. Шноль С Э *Физико-химические факторы биологической эволюции* (М.: Наука, 1979)
56. Lindenmayer A J. *Theor. Biol.* **18** 280 (1968)
57. Кроновер Р *Фракталы и хаос в динамических системах* 2-е изд. (М.: Технофера, 2006)
58. Sinai Ya G *Topics in Ergodic Theory* (Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1994)
59. Блюменфельд Л А *Соросовский образовательный журн.* (7) 88 (1996)
60. Блюменфельд Л А *Проблемы биологической физики* 2-е изд. (М.: Наука, 1977)
61. Кастлер Г *Возникновение биологической организации* (М.: Мир, 1967)
62. Блюменфельд Л А *Решаемые и нерешаемые проблемы биологической физики* (М.: Эдиториал УРСС, 2002) Гл. 6
63. Kadyshevich EA, in *Intern. Soc. for Biological Calorimetry, 14th ISBC Conf., Abstract, Sopot, Poland, 2–6 June 2006*, p. 49

64. Ньютон И *Математические начала натуральной философии* Т. II (М.: Наука, 1989)
65. Уайт А и др. *Основы биохимии* Т. I (М.: Мир, 1981)
66. Бык С Ш, Фомина В И *Газовые гидраты* (Итоги науки и техники. Сер. Химия. Физическая химия. 1968) (М.: ВИНТИ, 1970)
67. Гинзбург Г Д, Соловьев В А *Субмаринные газовые гидраты* (СПб.: ВНИИ Океанология, 1994)
68. Carroll J J *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers* (Amsterdam: Gulf Professional Publ., 2003)
69. Atwood J L et al. (Eds) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (New York: Pergamon Press, 1996)
70. Ostrovskii V E, Tsurkova B V *Thermochim. Acta* **316** 111 (1998)
71. Ostrovskii V E, Tsurkova B V *J. Therm. Anal. Calorimetry* **51** 369 (1998)
72. Kadyshевич E A, Ostrovskii V E *Thermochim. Acta* (in press) 2007
73. Ostrovskii V E, Gostev B V *J. Therm. Anal. Calorimetry* **46** 397 (1996)
74. Гостев Б В, Островский В Е *ЖФХ* **68** 668 (1994)
75. Frye K (Ed.) *The Encyclopedia of Mineralogy* (Encyclopedia of Earth Sciences, Vol. 4B) (Stroudsburg, Pa.: Hutchinson Ross Publ. Co., 1981)
76. Davidson D W et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50** 619 (1986)
77. MacDonald I R et al., in *Hydrocarbon Migration and its Near-Surface Expression: AAPG Hedberg Research Conf., Vancouver, BC, Canada, April 24–28, 1994* (AAPG Memoir, Vol. 66, Eds D Schumacher, M A Abrams) (Tulsa, Okla: Am. Association of Petroleum Geologists, 1996)
78. Tresher J, Durckworth R, Williams A *Shallow Gas Group News Lett.* (6) (1992)
79. Некрасов Б В *Основы общей химии* Т. I (М.: Химия, 1965) с. 432
80. Ould-Moulaye C B, Dussap C G, Gros J B *Thermochim. Acta* **387** 1 (2002)
81. Alberty R A *J. Chem. Thermodyn.* **36** 593 (2004)
82. Dalpiaz A et al. *Biochem. Pharmacol.* **56** 1437 (1998)
83. Dalpiaz A et al. *Eur. J. Pharmacol.* **448** 123 (2002)
84. Ould-Moulaye C B, Dussap C G, Gros J B *Thermochim. Acta* **375** 93 (2001)
85. Lide D R (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics* 76th ed. (London: CRC Press, 1996)
86. Desai P, Wilhoit R C *Thermochim. Acta* **1** 61 (1970)
87. Colbert J C, Domalski E S, Coxon B J. *Chem. Thermodyn.* **19** 433 (1987)
88. Voerig-Goates J, Частное сообщение (2005)
89. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* Т. 1–4 (Отв. ред. В П Глушко) (М.: Наука, 1978–1982)
90. Кант И "Всеобщая естественная история и теория неба" *Сочинения*. В 6-ти т. (Под общ. ред. В Ф Асмуса и др.) Т. I (М.: Мысль, 1963) с. 115
91. Лаплас П *Изложение системы мира* Т. 1, 2 (СПб.: Г-во "Общественная польза", 1861)
92. Шкловский И С *Вселенная, жизнь, разум* (М.: Наука, 1976)
93. Шмидт О Ю *Четыре лекции о теории происхождения Земли* 3-е изд. (М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1957)
94. Левин Б Ю *Изв. АН СССР, Физ. Земли* (8) 7 (1972)
95. Гинзбург В Л *О физике и астрофизике* 2-е изд. (М.: Наука, 1974)
96. Альвен Х, Аррениус Г *Эволюция солнечной системы* (М.: Мир, 1979)
97. Lodders K, Fegley B *The Planetary Scientist's Companion* (New York: Oxford Univ. Press, 1998)
98. Голицын Г С *Вестн. РАН* **67** 105 (1997)
99. Голицын Г С *Докл. РАН* **356** 321 (1997)
100. Kasting J F *Precambrian Res.* **34** 205 (1987)
101. Kasting J F *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **75** 83 (1989)
102. McKay C P, Lorenz R D, Lunine J I *Icarus* **137** 56 (1999)
103. Franck S, Kossacki K, Bounama Ch *Chem. Geology* **159** 305 (1999)
104. Будыко М И *Вестн. РАН* **65** 1064 (1995)
105. Ионе К Г и др. *Нефтехимия* **41** 178 (2001)
106. Parmon V N *Col. Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects* **151** 351 (1999)
107. Киселев А А, Кароль И Л *Изв. РАН, Физ. атмосферы и океана* **39** 579 (2003)
108. Мартынов Д Я, в кн. *Большая Советская энциклопедия* (Гл. ред. А М Прохоров) 3-е изд. (М.: Сов. энцикл., 1975) с. 621
109. Яншин А Л *Вестн. РАН* **67** 109 (1997)
110. Leslie A G-W et al. *J. Mol. Biol.* **143** 49 (1980)
111. Dickerson R E, Drew H R *J. Mol. Biol.* **149** 761 (1981)
112. Clark G R et al. *Nucl. Acids Res.* **28** 1259 (2000)
113. Schippers A et al. *Nature* **433** 861 (2005)
114. Ostrovskii V E, Kadyshевич E A, in *12th Intern. Symp. on Supramolecular Chemistry, ISSC-XII, Eilat, Israel, 6–11 October 2002*, Extended Abstracts, Paper 48

Generalized hypothesis of origination of the living-matter simplest-elements, transformation of the Archean atmosphere and formation of the methane-hydrate deposits

V.E. Ostrovskii

L.Ya. Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo Pole 10, 105064 Moscow, Russian Federation
E-mail: vostrov@cc.nifhi.ac.ru

E.A. Kadyshевич

A.M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics,
Pyzhevsky per. 3, 119017 Moscow, Russian Federation
E-mail: ostrovv@rol.ru

The original hydrate hypothesis of origination of living-matter simplest-elements (LMSEs), i.e., "Life Origination Hydrate Hypothesis" abbreviated as the LOH-hypothesis, is developed and discussed. It includes notions on interdependence and interconditionality of processes leading to life origination, Archean-atmosphere transformation, and underground methane-hydrate formation. Saturation of the Young-Earth's crust with nebular hydrogen is first taken into consideration. Origination of LMSEs is regarded as a result of regular and thermodynamically caused chemical transformations and of general physical and chemical laws. According to the LOH-hypothesis, LMSEs had originated repeatedly and, maybe, originate at present from methane (or other simplest hydrocarbons), niter, and phosphate within boundary layers of solid phases of hydrates of simplest hydrocarbons. It is assumed that the phenomenon of monochirality of nucleic acids is caused by the structure-matrix geometric features.

PACS numbers: 87.15. – v, 87.23.Kg, 92.60.Iv, 91.45.Nc

Bibliography — 114 references

Received 4 July 2006, revised 16 October 2006

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **177** (2) 183–206 (2007)

Physics – Uspekhi **50** (2) (2007)