

Биосфера

Biosphere / Biosphäre

УДК 553.21:576.8:577



А.А. Маракушев



С.А. Маракушев

Маракушев А.А.*,
Маракушев С.А.**

Эндогенные углеродные и углеводородные предшественники живой материи

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-5877.2012.5 и программы фундаментальных исследований Президиума РАН №28 (подпрограмма 1) «Происхождение и эволюция биосферы: от космохимии к биогеохимии».

*Маракушев Алексей Александрович, доктор геолого-минералогических наук, академик РАН, главный научный сотрудник Института экспериментальной минералогии РАН, почетный профессор МГУ имени М.В. Ломоносова

**Маракушев Сергей Алексеевич, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химической физики РАН,

E-mail: marak@cat.icp.ac.ru

В разрешении фундаментальной проблемы происхождения жизни в последнее время достигнут огромный прогресс, раскрывающий новые возможности ее исследования путем изучения абиогенного образования органических веществ, входящих в состав нуклеиновых кислот и белков. Их абиогенная генерация и физико-химический анализ парагенезисов, которым посвящена настоящая работа, по существу представляет геохимическую основу теории возникновения жизни — процесса, остающегося еще неясным по самой своей сути.

Ключевые слова: космическая петрология, флюидная эволюция планет, углеводороды, парагенезисы, химическое сродство, моносахариды, азотистые основания нуклеиновых кислот, аминокислоты, нуклеозиды, нуклеотиды, естественный селективный отбор.

В геологическом подходе к проблеме происхождения органических веществ и биосферы, как и к генезису месторождений нефти, различаются два направления. Одно из них ограничивает эту проблему приповерхностными условиями [Miller 1998; Проблемы зарождения и эволюции биосферы 2008; Helgeson et al. 2009], а другое привлекает к ее решению эндогенные факторы, обусловленные водородной дегазацией жидкого земного ядра [Маракушев А.А. 1999; Маракушев А.А., Маракушев С.А. 2006, 2008]. В соответствии с этим вторым направлением написана и настоящая статья, посвященная абиогенному синтезу органических веществ не только в геологических условиях, но и (в плане сопоставления) на внеземных объектах Солнечной системы. В последние десятилетия для интерпретации геологических наблюдений во все большей мере привлекается астрономия, достижения которой привели к созданию совершенно новых («промежуточных») наук, таких как Космическая геология [Кинг 1979] и Космическая петрология [Маракушев А.А. и др. 2003]. Астрономические наблюдения выявили эндогенно активные планеты, наглядно отражающие зависимость поверхностного развития планет от эндогенных (глубинных) факторов. В аспекте обсуждаемой темы к астрономическим открытиям громадной важности относится обнаружение на планете Титан (спутнике Сатурна) связанных с вулканизмом депрессий («озер») в той или иной мере заполненных жидким углеводородом, представленным метаном, этаном и предположительно содержащим пропан и бутан [Raulin 2008; Stofan et al. 2007], а также кислород- и азотсодержащие органические вещества: «many organic species» [Stofan et al. 2007, p. 587]. Этим однозначно определяется сопряженность образования углеводорода и органических веществ во флюидной эволюции планет с развитием на них вулканизма, **рис. 1**. Генетическая связь углеродно-углеводородных и органических веществ непосредственно доказывается систематическим совместным нахождением их в метеоритах (хондритах) [Irvine 1998; Pizzarello et al. 2006].

МАРАКУШЕВ А.А., МАРАКУШЕВ С.А. ЭНДОГЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

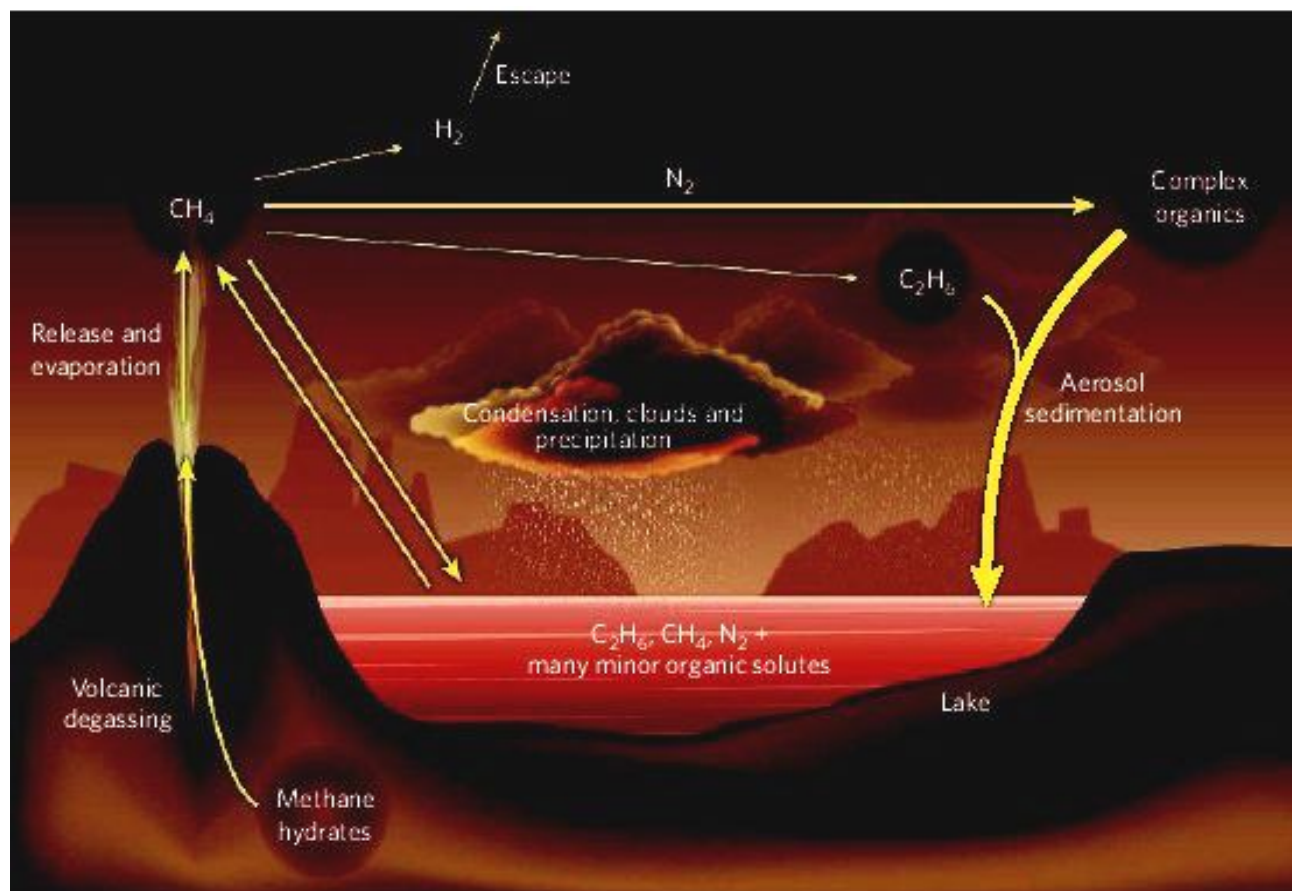


Рис. 1. Углеводородные озера Титана [Raulin 2008]. Показан вулкан с выбросом из него водорода, углеводородов и азота. Конденсация углеводородов приводит к образованию жидких углеводородных озер, химические реакции в которых создают органические соединения.

Из огромного разнообразия абиогенных органических веществ, распространенных на Земле и в Космосе, в настоящей статье рассматриваются следующие химические соединения: моносахариды (I), азотистые основания нуклеиновых кислот (II) и аминокислоты (III), **таблица 1**.

Таблица 1

Простые углеродные и углеводородные вещества и реакции образования из них органических веществ нуклеиновых кислот (I — моносахариды, II — азотистые основания, III — аминокислоты)

Химические группы	Углерод-углеводородные вещества		Органические вещества		
	$\frac{H}{C+N}$	Формулы	Название и их символы	Реакции образования	$\frac{N}{C+N}$
I	0	C ₅	Рибоза (Rib)	5C+5H ₂ O=C ₅ H ₁₀ O ₅	0
	0,29	C ₅ H ₂	Дезоксирибоза (dRib)	C ₅ H ₂ +4H ₂ O=C ₅ H ₁₀ O ₄	0
II	0	C ₄	Урацил (Ura)	(4C+N ₂)+2H ₂ O=C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	0,33
	0,29	C ₅ H ₂	Тимин (Thy)	(C ₅ H ₂ +N ₂)+2H ₂ O=C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	0,29
	0,38	C ₅ H ₃	Гуанин (Gua)	(C ₅ H ₃ +2,5N ₂)+H ₂ O=C ₅ H ₅ N ₅ O	0,50
	0,43	C ₄ H ₃	Цитозин (Cyt)	(C ₄ H ₃ +1,5N ₂)+H ₂ O=C ₄ H ₅ N ₃ O	0,43
	0,50	(CH) ₅	Аденин (Ade)	(C ₅ H ₅ +2,5N ₂)=C ₅ H ₅ N ₅	0,50
III	0	C ₄	Аспарат (Asp)	(4C+0,5N ₂ +0,5O ₂)+3,5H ₂ O=C ₄ H ₇ NO ₄	0,20
	0,17	C ₅ H	Глутамат (Glu)	(C ₅ H+0,5N ₂)+4H ₂ O=C ₅ H ₉ NO ₄	0,17
	0,18	C ₉ H ₂	Тирозин (Tyr)	(C ₉ H ₂ +0,5N ₂)+3H ₂ O=C ₉ H ₁₁ NO ₃	0,10
	0,25	C ₃ H	Серин (Ser)	(C ₃ H+0,5N ₂)+3H ₂ O=C ₃ H ₇ NO ₃	0,25
	0,33	C ₂ H	Глицин (Gly)	(C ₂ H+0,5N ₂)+2H ₂ O=C ₂ H ₅ NO ₂	0,33
	0,33	(C ₂ H) ₂	Аспарагин (Asn)	(C ₄ H ₂ +N ₂)+3H ₂ O=C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	0,33
	0,42	C ₁₁ H ₈	Триптофан (Trp)	(C ₁₁ H ₈ +N ₂)+2H ₂ O=C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	0,15
	0,43	C ₄ H ₃	Треонин (Thr)	(C ₄ H ₃ +0,5N ₂)+3H ₂ O=C ₄ H ₉ NO ₃	0,20
	0,44	C ₉ H ₇	Фенилаланин (Phe)	(C ₉ H ₇ +0,5N ₂)+2H ₂ O=C ₉ H ₁₁ NO ₂	0,10
	0,44	C ₅ H ₄	Глутамин (Gln)	(C ₅ H ₄ +N ₂)+3H ₂ O=C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	0,29
	0,45	C ₆ H ₅	Гистидин (His)	(C ₆ H ₅ +1,5N ₂)+2H ₂ O=C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	0,33
	0,50	(CH) ₃	Аланин (Ala)	(C ₃ H ₃ +0,5N ₂)+2H ₂ O=C ₃ H ₇ NO ₂	0,25
	0,50	(CH) ₃	Цистеин (Cys)	(C ₃ H ₃ +0,5N ₂ +0,5S ₂)+2H ₂ O=C ₃ H ₇ NO ₂ S	0,25
	0,50	(CH) ₅	Пролин (Pro)	(C ₅ H ₅ +0,5N ₂)+2H ₂ O=C ₅ H ₉ NO ₂	0,17
	0,58	C ₅ H ₇	Валин (Val)	(C ₅ H ₇ +0,5N ₂)+2H ₂ O=C ₅ H ₁₁ NO ₂	0,17
	0,58	C ₅ H ₇	Метионин (Met)	(C ₅ H ₇ +0,5N ₂ +0,5S ₂)+2H ₂ O=C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	0,17
	0,60	(C ₂ H ₃) ₃	Лейцин (Leu)	(C ₆ H ₉ +0,5N ₂)+2H ₂ O=C ₆ H ₁₃ NO ₂	0,14
0,60	(C ₂ H ₃) ₃	Изолейцин (Ile)	(C ₆ H ₉ +0,5N ₂)+2H ₂ O=C ₆ H ₁₃ NO ₂	0,14	
0,63	(C ₃ H ₅) ₂	Лизин (Lys)	(C ₆ H ₁₀ +N ₂)+2H ₂ O=C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	0,25	
0,63	(C ₃ H ₅) ₂	Аргинин (Arg)	(C ₆ H ₁₀ +2N ₂)+2H ₂ O=C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	0,40	

МАРАКУШЕВ А.А., МАРАКУШЕВ С.А. ЭНДОГЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

В их составах выделяются атомные группировки, соответствующие относительно простым веществам: полимерам углерода и полимерам и мономерам углеводов. Формулы этих веществ приводятся в **таблице 1** совместно с их водородными числами (H/C+H), возрастом которых определяется расположение органических веществ в каждой химической группе (I, II, III). Углеродные и углеводородные вещества относятся к бинарной физико-химической системе (C—H), развитие которой с образованием органических веществ определяется Р,Т-параметрами и химическими потенциалами азота ($\mu_{N_2} = RT \ln P_{N_2}$) и воды ($\mu_{H_2O} = RT \ln P_{H_2O}$) по реакциям, указанным в правой стороне таблицы. Соответствующие им равновесия веществ химических групп I и II определяют поля устойчивости (фаии) простейших органических веществ нуклеиновых кислот и их ассоциаций на диаграмме химических потенциалов азота и воды (**рис. 2**). Специфика этой диаграммы состоит в совмещенности на ней по оси абсцисс параметров μ_{H_2O} и T в их противоположной направленности, обусловленной экзотермичностью процессов гидратации, которым способствует как снижение температуры, так и возрастание химического потенциала воды. Снижением температуры определяется реакция образования углеводорода C_5H_2 ($5C + 2C_5H_3 = 3C_5H_2$), представляющего основу образования дезоксирибозы $C_5H_2 + 4H_2O = C_5H_{10}O_4$ (dRib) и тимина $C_5H_2 + N_2 + H_2O = C_5H_6N_2O_2$ (Thy). Их парагенезис специфичен для дезоксирибонуклеиновых кислот (DNA). В более высокотемпературной области, аналогичные процессы с участием полимеров углерода (C_5 и C_4) приводят к образованию рибозы $5C + 5H_2O = C_5H_{10}O_5$ (Rib) и урацила $4C + N_2 + 2H_2O = C_4H_4N_2O_2$ (Ura), парагенезис которых специфичен для рибонуклеиновых кислот (RNA).

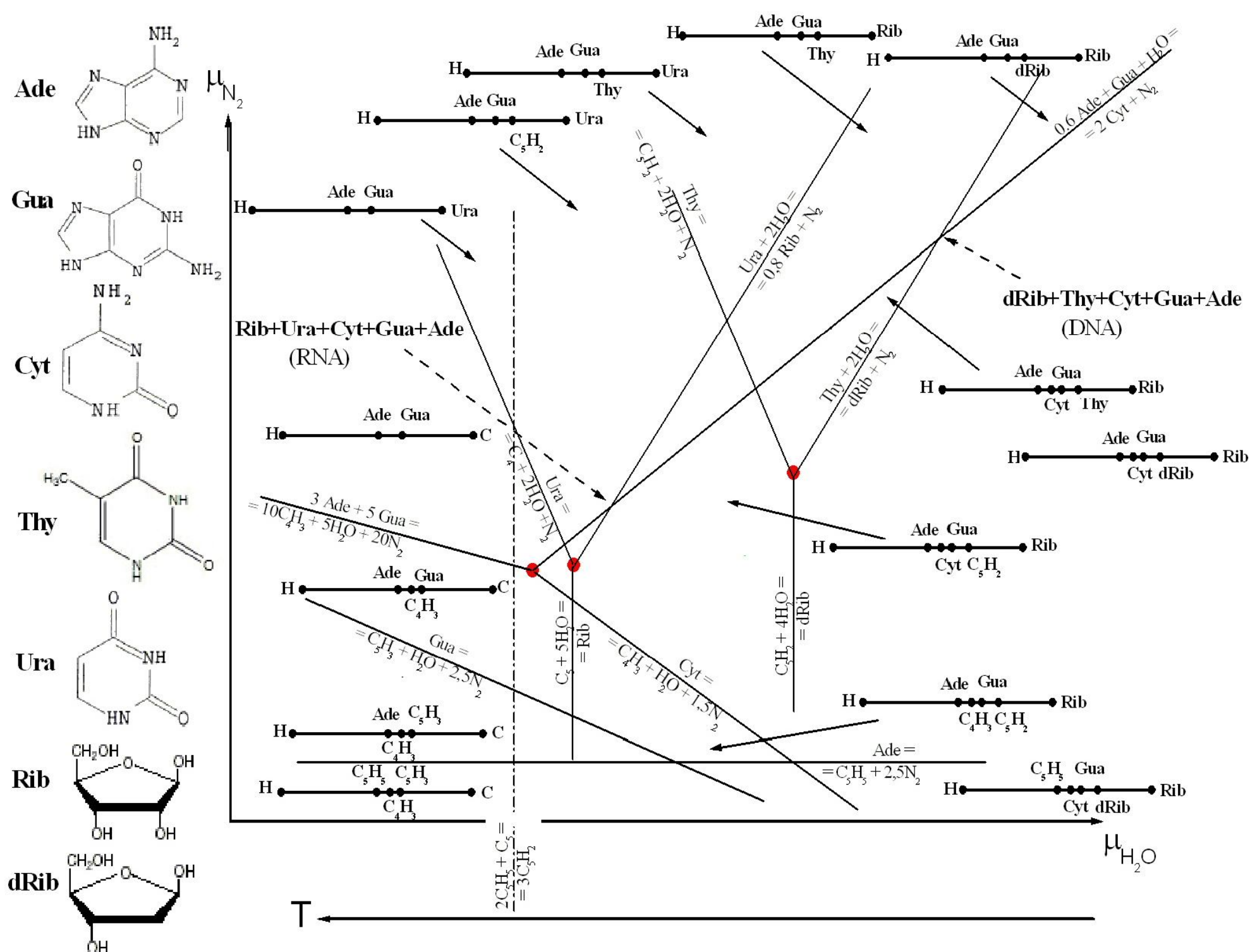


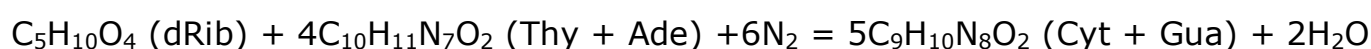
Рис. 2. Фаии моносахаридов и азотистых оснований нуклеиновых кислот и их углеродных и углеводородных предшественников. Штриховыми стрелками указаны пересечения линий моновариантных равновесий, при спаривании которых возникают пятифазные парагенезисы, свойственные RNA (Rib+Ura+Cyt+Gua+Ade) и DNA (dRib+Thy+Cyt+Gua+Ade)

Таким образом, различие в образовании главных типов нуклеиновых кислот (RNA и DNA) определилось еще углерод-углеводородными веществами на стадии, предшествующей образованию на их основе органических веществ. Оно началось с соединения их с азотом, что в реакциях, сведенных в **табл. 1**, обозначено веществами, заключенными в скобки ($4C + N_2$, $C_5H_2 + N_2$ и др.). В результате возникали азотистые углеводороды, гидратация которых и приводила к об-

МАРАКУШЕВ А.А., МАРАКУШЕВ С.А. ЭНДОГЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

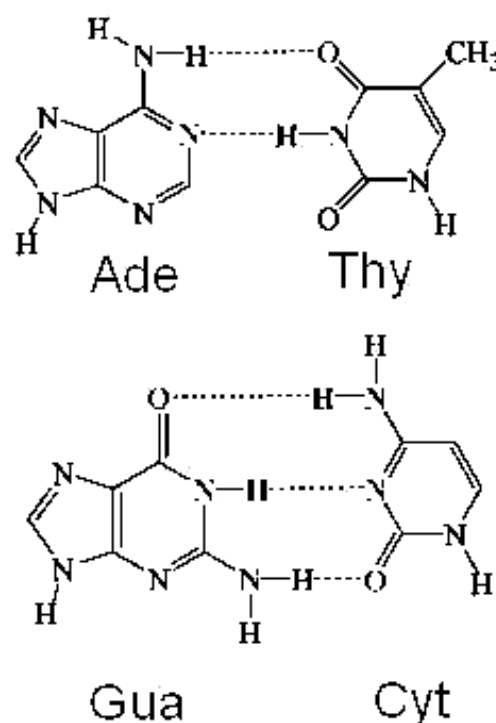
разованию всего разнообразия рассматриваемых органических веществ. Из их числа пуриновые основания (Ade и Gua) и пиримидиновое основание (Cyt) нуклеиновых кислот образуют на диаграмме моновариантное равновесие, линия которого пересекает линию моновариантных равновесий Rib+Ura и dRib+Thy, относящихся, как отмечалось выше, к RNA и DNA соответственно. Эти пересечения указаны на диаграмме штриховыми стрелками. В них достигается изопотенциальность моновариантных равновесий в отношении μ_{N_2} и μ_{H_2O} , создающая возможность метастабильного фазового обмена между ними, ведущего к образованию их объединенных парагенезисов. К факторам подобного объединения относится образование водородных связей между органическими веществами, приводящее к их спариванию. В структуре DNA прослеживаются связи между аденином и тимином, гуанином и цитозином, обусловленные наличием между ними водородных мостиков. Это приводит к сокращению в физико-химической системе числа независимых экстенсивных параметров и проявляется в одинаковом содержании указанных спаренных оснований нуклеиновых кислот на основе их комплементарности. В этом состоит специфика органических пред-биохимических систем, отличающая их от систем неорганических, в которых каждая фаза представляет термодинамически независимый экстенсивный параметр.

Число экстенсивных параметров определяет согласно правилу фаз вариантность фазовых равновесий. Это число в рассматриваемой бинарной системе C—H не может превышать четырех, тогда как типы нуклеиновых кислот (DNA и RNA) характеризуются пятифазными парагенезисами, указанными на диаграмме. Это объясняется указанной комплементарностью азотистых оснований нуклеиновых кислот, приводящей к сокращению числа независимых экстенсивных параметров за счет их спаривания. В результате указанный на диаграмме пятифазный парагенезис, свойственный DNA, трансформируется в моновариантное трехфазное равновесие: dRib — (Thy+Ade) — (Cyt+Gua), устойчивое на диаграмме, **рис. 2**, вблизи пересечений линий двух моновариантных равновесий $2Cyt + N_2 = 0.6Ade + Gua + H_2O$ и $dRib + N_2 = Thy + 2H_2O$. С введением суммарных компонентов, возникающих в результате спаривания, оно выражается следующей реакцией:



Спаривание оснований в структурном выражении представлено на **рис. 3**. Им и объясняется структура DNA в виде спирали, состоящей из двух цепей, причем каждое основание одной цепи связано с комплементарным ему основанием другой цепи. Эта структура устойчива при низкой температуре, при нагревании происходит ее распад (расплетание) на одинарные цепи (денатурация).

Рис. 3. Комплементарность азотистых оснований DNA, обусловленная водородными связями. **1** – пуриновые основания (Ade, Gua), **2** – пиримидиновые основания (Cyt, Thy)



Более высокотемпературные RNA (см. **рис. 2**) не всегда образуют устойчивые двойные спирали, но содержит короткие участки со спаренными основаниями: «урацил, содержащийся в RNA вместо тимина ведет себя при спаривании оснований подобно тимину» [Кольман, Рем 2004, с. 90]: Rib — (Ura+Ade) — (Cyt+Gua). Соответственно возникает моновариантное равновесие со спаренными основаниями RNA:

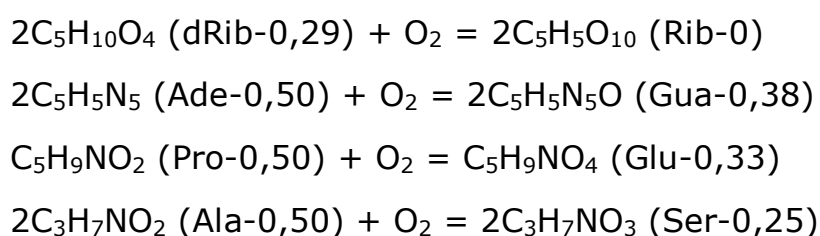


Таким образом, обозначенные на диаграмме пятифазные парагенезисы RNA и DNA, число фаз которых превышает число фаз невариантных равновесий в данной бинарной системе, отражают специфику органических веществ нуклеиновых кислот, образующих суммарные фазы Thy+Ade, Cyt+Gua, Ura+Ade, входящие в равновесие с различными сахарами (Rib и dRib). Это определяет их образование в неодинаковых окислительно-восстановительных условиях (фациях), разделяющихся равновесием: $2C_5H_{10}O_4 (dRib) + O_2 = 2C_5H_5O_{10} (Rib)$ [Маракушев А.А., Маракушев С.А. 2008а]. Его стандартная свободная энергия (ΔG^0_{298}), рассчитанная по константам применительно к водным растворам [LaRowe, Helgeson 2006], равняется химическому потенциалу кислорода: $\Delta G^0_{298} = \mu_{O_2} = RT \ln P_{O_2} = -295,42 \text{ кДж моль}^{-1}$, $P_{O_2} = 10^{-52}$ бар.

МАРАКУШЕВ А.А., МАРАКУШЕВ С.А. ЭНДОГЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

Этим определяется образование парагенезиса DNA, указанного на **рис. 2** в практически бескислородной (анаэробной) среде (в фации дезоксирибозы), тогда как парагенезис RNA отвечает более окислительной обстановке в фации рибозы.

В общем плане окислительно-восстановительная обстановка образования органических веществ характеризуется водородными числами (H/C+N) углерод-углеводородных соединений, выделяющихся в их сопоставлении в **табл. 1**. С их ростом в каждой химической группе (I—III) образование органических веществ по реакциям происходит во все более восстановительной обстановке. Это иллюстрируется реакциями, связывающими органические вещества с различными значениями водородных чисел их углерод-углеводородных соединений, которые приводятся в скобках совместно с символами веществ:



Углеродные и углеводородные вещества различных окислительных фаций составляют основу флюидной эволюции Земли на переходе от прогрессивной (водородно-углеводородной) к регрессивной (органической) стадии ее развития, характеризуемой гидратацией углеводородов [Маракушев А.А., Маракушев С.А. 2007, 2008b]. Однако, в результате прямой гидратации углеродных и углеводородных веществ, образуются только моносахариды, тогда как образованию всех других органических веществ, предшествует образование азотистых углеродов и углеводородов в результате объединения веществ заключенных в реакциях (**табл. 1**) в скобки. Ими определяются азотные числа органических веществ (N/C+N), приведенные в правом столбце таблицы. Они в наибольшей мере отражают генетические взаимоотношения органических веществ, определяя разделение их на семейства — группы с одинаковыми значениями этих чисел, **рис. 4**.

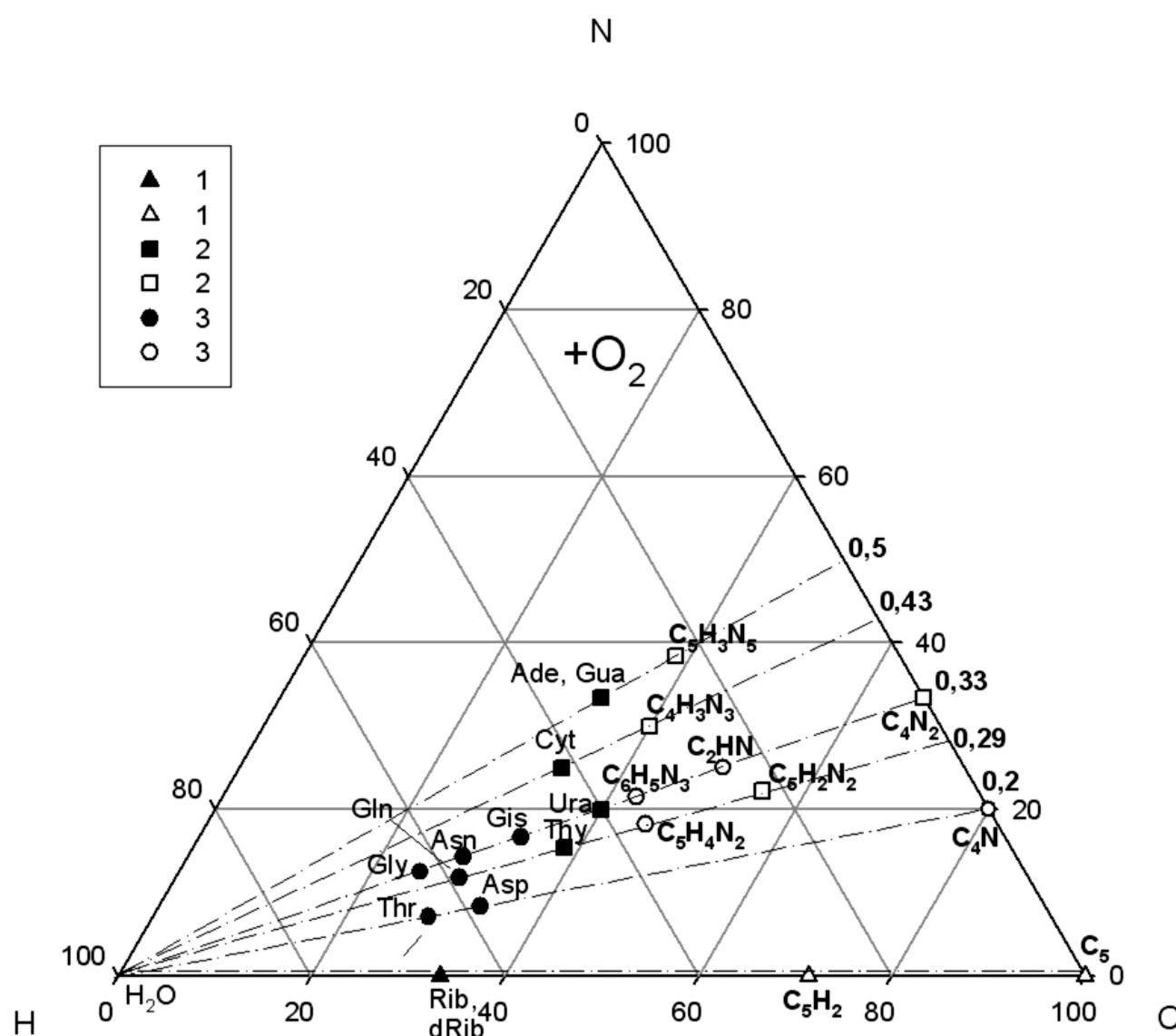


Рис. 4. Главные генетические группы, объединяющие органические вещества нуклеиновых кислот (**1** — моносахариды, **2** — азотистые основания), белков (**3** — аминокислоты) и их неорганические азотно-углеводородные предшественники (открытые соответствующие знаки — **1, 2, 3**). Символы веществ по **табл. 1**. Азотные числа (N/C+N) по **табл. 1**.

Каждая группа охватывает органические вещества, составы которых располагаются на конноде, связывающей их составы с составом воды. Это отражает возможность образования органических веществ в результате единого процесса гидратации, начиная с их азотистых углеродных и углеводородных предшественников органических веществ. Иерархию их образования рассмотрим на примере семейства урацила (Ura), охватывающего органические вещества с азотным числом 0,33. Самыми далекими их предками являются C₄, C₂H, C₆H₅, возникавшие в гидротермальных струях, восходя-

МАРАКУШЕВ А.А., МАРАКУШЕВ С.А. ЭНДОГЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

щих из земных недр [Маракушев А.А., Маракушев С.А. 2008с]. Соединяясь с азотом, каждое из этих веществ приобретало способность генерировать путем гидратации органические вещества, соответствующего азотного числа, определяющего их высокое химическое сродство. Так, например, азотистый углерод (C₄N₂) объединяет большое число органических веществ, соответствующих ему по азотному числу (0,33), которые он может синтезировать в результате гидратации (Ura, Gly, Asn, Gis), например, C₄N₂ + 2H₂O = C₄H₂N₂O₂ (Ura). Эта его продуцирующая функция может передаваться любому из перечисленных органических веществ, хотя в некоторых случаях она может осложняться окислительно-восстановительными процессами: C₄N₂ + 5H₂O = 2C₂H₅NO₂ (Gly) + 0,5O₂.

Далеко не полно представленные на диаграмме (рис. 4) семейства, объединяющие азотистые основания нуклеиновых кислот и аминокислот с их азотно-углеводородными предшественниками, как и рассмотренное выше спаривание оснований, отражают специфику органических систем, выражающуюся в их упорядоченности (низкой энтропии), определяемой селективным взаимным химическим сродством между органическими веществами. В этом состоит сходство абиогенных органических систем с живой материей, естественный селективный отбор веществ в которой составляет основу ее развития.

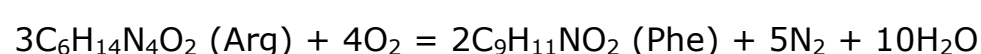
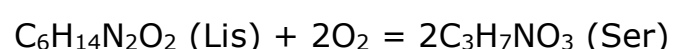
Рассмотренной регрессивной эволюцией органических систем, определяемой гидратацией, далеко не ограничивается их абиогенное развитие. В ней прослеживается и прогрессивный этап формирования нуклеиновых кислот, обусловленный подъемом температуры, ведущей к неустойчивости парагенезисов их азотистых оснований с моносахаридами, которые подвергаются дегидратации с образованием нуклеозидов и нуклеотидов (табл. 2).

Таблица 2

Реакции образования веществ нуклеозидов и их монофосфатов (MP) с разделением на окислительно-восстановительные фации рибозы (Rib) и дезоксирибозы (dRib)

Фации	N C+N	Название и символы	Реакции	Углерод-углеводородные вещества	
				N C+N	Формулы
Рибоза (Rib) C ₅ H ₁₀ O ₅	0,18	Уридин (U)	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂ (Ura)+C ₅ H ₁₀ O ₅ =C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₆ +H ₂ O	0	(C) ₉
		Фосфат (UMP)	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₆ (U)+HPO ₃ =C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₉ P		
	0,25	Цитидин (C)	C ₄ H ₅ N ₃ O(Cyt)+C ₅ H ₁₀ O ₅ =C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₅ +H ₂ O	0,25	(C ₃ H) ₃
		Фосфат (CMP)	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₅ (C)+HPO ₃ =C ₉ H ₁₄ N ₃ O ₈ P		
	0,33	Гуанозин (G)	C ₅ H ₅ N ₅ O(Gua)+C ₅ H ₁₀ O ₅ =C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅ +H ₂ O	0,23	C ₁₀ H ₃
		Фосфат (GMP)	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅ (G)+HPO ₃ =C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₈ P		
0,33	Аденозин (A)	C ₅ H ₅ N ₅ (Ade)+C ₅ H ₁₀ O ₅ =C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄ +H ₂ O	0,23	C ₁₀ H ₃	
	Фосфат (AMP)	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄ (A)+HPO ₃ =C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₇ P			
Дезоксирибоза (dRib) C ₅ H ₁₀ O ₄	0,17	Дезокситимидин (dT)	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ (Thy)+C ₅ H ₁₀ O ₄ =C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₅ +H ₂ O	0,29	(C ₅ H ₂) ₂
		Фосфат (dTMP)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₅ +HPO ₃ =C ₁₀ H ₁₅ N ₂ O ₈ P		
	0,25	Дезоксицитидин (dC)	C ₄ H ₅ N ₃ O+C ₅ H ₁₀ O ₄ =C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₄ +H ₂ O	0,36	C ₉ H ₅
		Фосфат (dCMP)	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₄ +HPO ₃ =C ₉ H ₁₄ N ₃ O ₇ P		
	0,33	Дезоксигуанозин (dG)	C ₅ H ₅ N ₅ O(Gua)+C ₅ H ₁₀ O ₄ =C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄ +H ₂ O	0,23	C ₁₀ H ₃
		Фосфат (dGMP)	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄ (dG)+HPO ₃ =C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₇ P		
0,33	Дезоксиаденозин (dA)	C ₅ H ₅ N ₅ (Ade)+C ₅ H ₁₀ O ₄ =C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₃ +H ₂ O	0,23	C ₁₀ H ₃	
	Фосфат (dAMP)	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₃ (dA)+HPO ₃ =C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₆ P			

Этот энергетический импульс в абиогенной эволюции органических систем имеет геохимическую природу, обусловленную возрастанием окислительной обстановки их развития при восхождении глубинных флюидов в богатую кислородом обстановку приповерхностных оболочек Земли. Действительно, хотя образование органических веществ не сопровождается привнесением или выносом кислорода, см. табл. 1, (не зависит от его химического потенциала), оно осуществляется в условиях, охватывающих различные окислительно-восстановительные фации, характеризующиеся, как отмечалось, водородными числами углерод-углеводородных соединений органических веществ. Взаимные превращения с уменьшением этих чисел сопровождаются выделением тепловой энергии, например, в реакциях аминокислот (органических веществ наиболее богатых водородом) высоких значений она достигает при окислении лизина (Lis) или аргинина (Arg):



Подобные «автоэнергетические» эффекты развития органических систем существенно усиливались наличием водорода или углеводов в восходящих флюидных потоках и подвергающихся окислению.

МАРАКУШЕВ А.А., МАРАКУШЕВ С.А. ЭНДОГЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

Восходящая миграция углеводородов во флюидной эволюции Земли подчеркивалась многими исследователями нефтяных и газовых месторождений, распространявших ее «вверх до неглубоко залегающих горизонтов» [Кропоткин 1986, с. 540]. В океанических хребтах углеводороды достигают поверхности [Proskurowski et.al 2008; Konn et al. 2009] и вплетаются в образование продольных осадочных депрессий [Маракушев А.А., Маракушев С.А., 2008с].

Органические вещества генетически связаны с углеводородами ряда бензол (ацетилен) — коронен (и полиненасыщенные углеводороды), которые частично могли возникать при окислении более легких углеводородов по реакциям типа $4C_2H_2 + 1,5O_2 = 2C_4H_2 + 3H_2O$. Таким образом, энергетический импульс необходимый для завершения развития органического вещества нуклеиновых кислот реализуется в богатых кислородом оболочках Земли (гидросфере и стратосфере), им и определяется образование нуклеозидов и нуклеотидов.

Нуклеозиды образуются в результате эндотермических реакций между азотистыми основаниями нуклеиновых кислот и моносахаридами, сопровождающимися дегидратацией, а с привнесом фосфорных кислот образуются нуклеотиды (органические фосфаты), **табл. 2**. Их взаимоотношения с азотистыми основаниями нуклеиновых кислот и нуклеозидами наглядно выражено на диаграмме, **рис. 5**, хотя она ограничивается производными только урацила (Ura) и тимина (Thy), входящими в состав RNA и DNA соответственно. Участвующие в реакциях образования нуклеозидов моносахариды определяют окислительно-восстановительную специфику этого радикального перелома в эволюции органического мира, обусловленного переходом от сахаридно-пурино-пиримидинового развития органических систем (**табл. 1, рис. 2**) к нуклеозидно-нуклеотидному (**табл. 2, рис. 5**).

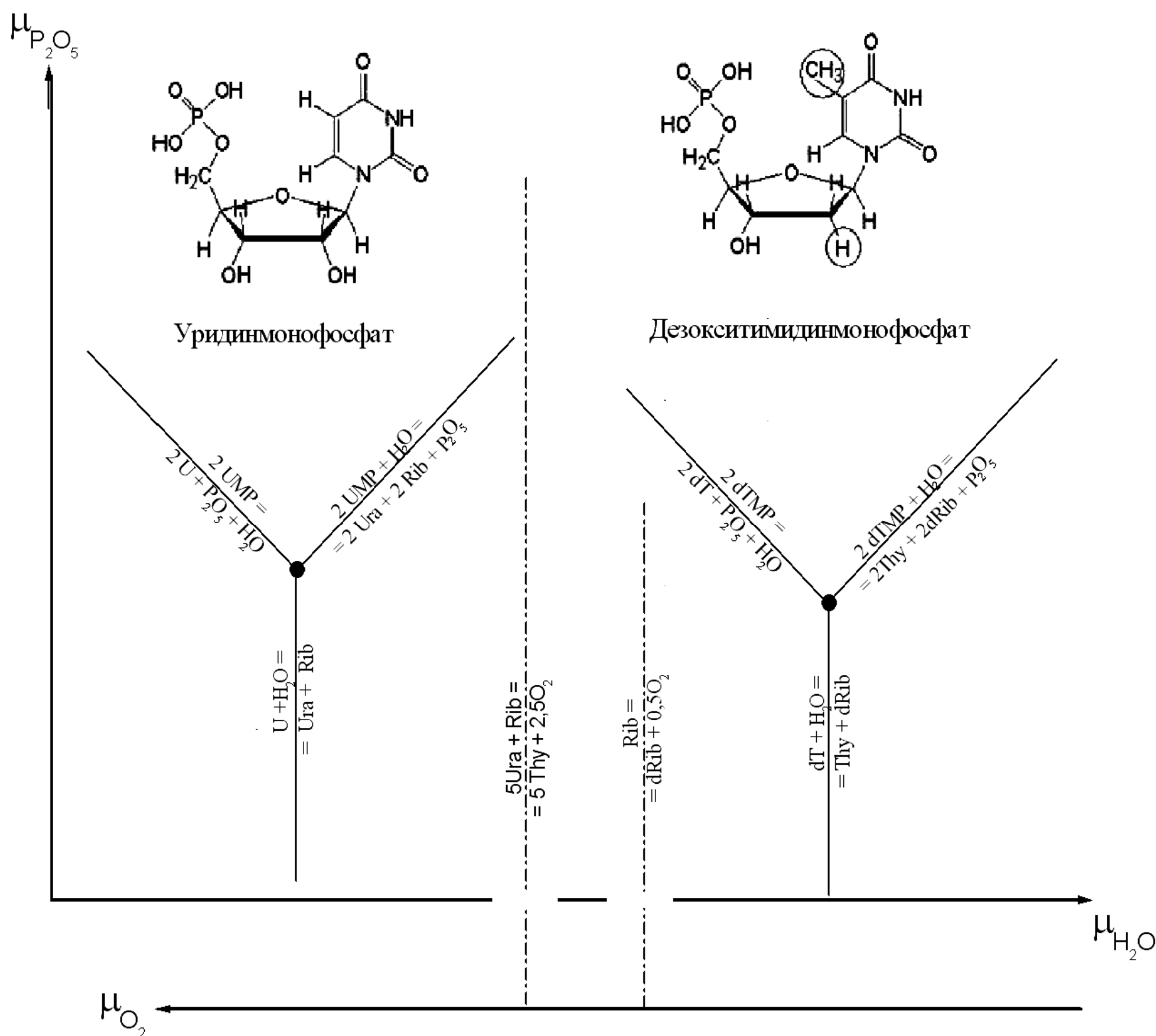
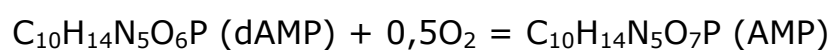
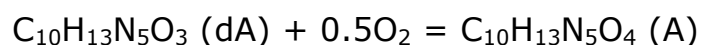


Рис. 5. Схема формирования уридина (U), дезокситимидина (dT) и их монофосфатов (UMP, dTMP) в результате дегидратации (при возрастании температуры) в системе окислительно-восстановительных фаций dRib, Rib, Thy и Ura + Rib

Необходимая для этого энергетическая ступень обусловлена принципиальным различием геохимической обстановки глубинных и приповерхностных земных оболочек. В процессы окисления могут вовлекаться нуклеозиды и нуклеотиды,

МАРАКУШЕВ А.А., МАРАКУШЕВ С.А. ЭНДОГЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

например, при образовании веществ фации рибозы за счет сходных с ними веществ фации дезоксирибозы:



Энергетика подобного рода, как и рассмотренных выше реакций (см. **табл. 1**) характеризуется водородными числами (Н/С+Н) нуклеозидов, приводимыми в первых столбцах **табл. 2**. В таблице приведены также азотные числа (N/С+N) нуклеозидов, одинаковые с соответствующими нуклеотидами, по которым они закономерно вписываются в рассматриваемую выше систему семейств органических веществ. По совпадениям этих чисел устанавливаются родственные связи между веществами, входящими в **табл. 1** и **2**. Так, например, в упоминавшееся (см. **рис. 4**) семейство урацила (Ura) с азотным числом 0,33 дополнительно входят нуклеозиды и нуклеотиды G, GMP, A, dG, dGMP, dA и dAMP, характеризующиеся такими же числами.

Органические фосфаты, сведенные в **табл. 1**, представляют непреходящую составную часть нуклеиновых кислот. Это однозначно определяет геологическую обстановку зарождения и развития живой материи в связи с углеводородно-фосфатными источниками, порождающими залежи фосфоритов на океаническом дне. Своим происхождением они связаны с развитием щелочного уклона в океаническом магматизме [Маракушев А.А. и др. 2005].

Таким образом, образование нуклеозидов и нуклеотидов связано с развитием на Земле кислородных оболочек. Наличие этих кислородных оболочек отличает Землю от всех других планет и спутников Солнечной системы [Marakushev A.A. 2005], в том числе и материнских планет, в метеоритах которых находки органических веществ ограничиваются рамками **табл. 1**. Например, в углистом хондрите Murchison описаны аденин (Ade), гуанин (Gua), урацил (Ura) и аминокислоты (Gly, Ala, Val, Leu, Ile, Asp, Pro) [Pizzarello et al. 2006]. В отличие от Земли, на других планетах и спутниках восстановительные условия распространяются до самой поверхности. На Титане (огромном спутнике Сатурна) были обнаружены азот-углеводородные вещества, такие как цианид водорода (HCN), цианоацетилен (C₂H₄N) и цианоген (C₂N₂), а также углеводородные озера, сохраняющиеся благодаря низкой температуре [Raulin 2008; Brown et al. 2008].

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Кинг Э. Космическая геология. М.: Мир, 1979. 178 с.
2. Кропоткин П.Н. Дегазация Земли и генезис углеводородов // Журн. Всес. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева. 1986. Т. 31. № 5. С. 540—547.
3. Кольман Я., Рем К.-Г. Наглядная биохимия. 2-е изд. 2004. М.: Мир, 469 с.
4. Маракушев А.А. Происхождение Земли и природа ее эндогенной активности. М.: Наука, 1999. 253 с.
5. Маракушев А.А., Грановский Л.Б., Зиновьева Н.Г. и др. Космическая петрология. М.: Наука, 2003. 387 с.
6. Маракушев А.А., Моисеенко В.Г., Сахно В.Г., Тарарин И.А. Рудно-петрологические комплексы Тихого океана. Владивосток: Дальнаука, 2005. 295 с.
7. Маракушев А.А., Маракушев С.А. РТ-фации простых, углеводородных и органических веществ системы С—Н—О // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 4. С. 521—527.
8. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Окислительно-восстановительные фации углеводородов и образование нефти // Докл. РАН. 2007. Т. 414. № 1. С. 83—89.
9. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Геохимические основы теории происхождения жизни // Докл. РАН. 2008а. Т. 420. № 1. С. 97—103.
10. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Водородное дыхание Земли — его происхождение, геологические и биологические следствия // Альтернативная энергетика и экология. 2008b. №1 (57). С. 156—174.
11. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Образование нефтяных и газовых месторождений. Литология и полезные ископаемые. 2008с. №5, С. 505-521.
12. Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Под ред. Э.М. Галимова. М.: Книжный дом «Либерком», 2008. 552 с.
13. Brown R.H., Soderblom L.A., Soderblom J.M. et al. The identification of liquid ethane in Titan's Ontario Lacus. Nature. 2008. V. 454. P. 607—610.
14. Helgeson H.C. Richard L., McKenzie W.F., Norton D.L., Schmitt A. A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta. (2009). V. 73. P. 594—695
15. Irvine W.M. Extraterrestrial organic matter: a review. Orig. Life Evol. Biosph. 1998. V. 28. P. 365—383.
16. Konn C., Charlou J.L., Donval J.P. et al. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ul-
1. King E. (1979). Kosmicheskaya geologiya. Mir, Moskva. 178 p.
2. Kropotkin P.N. (1986). Degazatsiya Zemli i genezis uglevodorodov. Zhurn. Vses. Khim. Ob-va im. D.I. Mendeleeva. T. 31. N 5. Pp. 540—547.
3. Kol'man Ya., Rem K.-G. (2004). Naglyadnaya biokhimiya. 2-e izd. Mir, Moskva. 469 p.
4. Marakushev A.A. Proiskhozhdenie Zemli i priroda ee endogennoi aktivnosti. M.: Nauka, 1999. 253 p.
5. Marakushev A.A., Granovskii L.B., Zinov'eva N.G. i dr. (2003). Kosmicheskaya petrologiya. Nauka, Moskva. 387 p.
6. Marakushev A.A., Moiseenko V.G., Sakhno V.G., Tararin I.A. (2005). Rudno-petrologicheskie komplekсы Tikhogo okeana. Dal'nauka, Vladivostok. 295 p.
7. Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2006). RT-fatsii prostykh, uglevodorodnykh i organicheskikh veshchestv sistemy S—N—O. Dokl. RAN. T. 406. N 4. Pp. 521—527.
8. Marakushev A.A., Marakushev S.A. Okislitel'no-vosstanovitel'nye fatsii uglevodorodov i obrazovanie nefiti. Dokl. RAN. 2007. T. 414. N 1. Pp. 83—89.
9. Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2008a). Geokhimicheskie osnovy teorii proiskhozhdeniya zhizni. Dokl. RAN. T. 420. № 1. Pp. 97—103.
10. Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2008b). Vodorodnoe dykhanie Zemli — ego proiskhozhdenie, geologicheskie i biologicheskie sledstviya. Al'ternativnaya energetika i ekologiya. № 1 (57). Pp. 156—174.
11. Marakushev A.A., Marakushev S.A. (2008c). Obrazovanie neftyanykh i gazovykh mestorozhdenii. Litologiya i poleznye iskopaemye. № 5. Pp. 505-521.
12. Problemy zarozhdeniya i evolyutsii biosfery. Pod red. E.M. Galimova. Knizhnyi dom «Librokom», Moskva. 2008. 552 p.

МАРАКУШЕВ А.А., МАРАКУШЕВ С.А. ЭНДОГЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

- tramafic-hosted vents. *Chemical Geology*. 2009. V. 258. P. 299—314.
17. LaRowe D.E., Helgeson H.C. Biomolecules in hydrothermal systems: Calculation of the standard molal thermodynamic properties of nucleic-acid bases, nucleosides, and nucleotides at elevated temperatures and pressures. *Geochim. et cosmochim. acta*. 2006. V. 70. P. 4680—4724.
 18. Marakushev A.A. Cosmic petrology and the planetary evolution of the Solar System *Astronom. Astrophys. Trans.* 2005. Vol. 24. No. 6. Pp. 507—519.
 19. Miller S.L.: 1998, in A. Brack (ed.), *The Molecular Origins of Life. Assembling pieces of the Puzzle*. Cambridge University Press, Cambridge. Pp. 59—85.
 20. Pizzarello S., Cooper G.W., Flynn G.J. The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. In: *Meteorites and the early solar system*. Lauretta & McSween eds. University of Arizona press, 2006. P. 625—651.
 21. Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S. et.al. Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field. *Science*. 2008. V. 319. P. 604—607.
 22. Raulin F. Organic lakes on Titan. *Nature*. 2008. V. 454. P. 587—588.
 23. Stofan E.R., Elachi C., Lunine J.I. et al. The lakes of Titane. *Nature*. 2007. V. 445. P. 61—63.

ENDOGENOUS CARBON AND HYDROCARBON PRECURSORS OF THE LIVING MATTER

*Alexey A. Marakushev, Doctor of Geology and Mineralogy, Academician of Russian Academy of Sciences, Honored Professor at Lomonosov Moscow State University, Head of the Laboratory of Thermodynamics of minerals at RAS Institute of Experimental Mineralogy (Chernogolovka)

**Sergey A. Marakushev, Doctor of Biology, Leading Researcher at RAS Institute of Chemical Physics Problems
E-mail: marak@cat.icp.ac.ru

Tremendous progress achieved in the recent years in solving the fundamental problem of the origin of life reveals new it research opportunities by studying of abiotic formation of organic substances are part of the nucleic acids and proteins. Abiotic generation of these ones and physical and chemical analysis thereof parageneses, that are the focus of present paper, are inherently the geochemical basis of the theory of origin of life, i.e. the process that remains unclear in its very essence. The authors make the fundamental conclusion that the formation of nucleosides and nucleotides connected with the development of the oxygen on Earth shells, and precisely the presence of these oxygen shells distinguishes Earth from the other planets and satellites in the solar system.

Keywords: the cosmic petrology, fluid evolution of planets, hydrocarbons, parageneses, chemical affinity, monosaccharaides, nitrogenous bases of nucleic acids, amino acids, nucleosides, nucleotides, natural selective selection.