

ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В КОМПОНЕНТЫ
АРХАИЧЕСКОГО ХЕМОАВТОТРОФНОГО ЦИКЛА ФИКСАЦИИ CO₂

© 2008 г. С. А. Маракушев

Представлено академиком А.Е. Шиловым 10.07.2007 г.

Поступило 13.07.2007 г.

На современном уровне развития хемоавтотрофных моделей происхождения жизни важнейшей проблемой является выявление физико-химической обстановки, термодинамически и кинетически благоприятной для образования компонентов и самоорганизации систем примитивного архаического метаболизма. К известным метаболическим системам хемоавтотрофной фиксации CO₂ современных филогенетически древних бактерий и архей принадлежат ацетил-КоА-путь (АКАП), 3-гидроксипропионатный цикл (3-ГПЦ) и восстановительный цикл лимонной кислоты (ВЦЛК) [1]. Созданные к настоящему времени биомиметические модели первичной фиксации CO₂ основываются на биохимических реакциях ВЦЛК [2–4] и АКАП [5] в гидротермальных системах. Особенностью реакций цикла ВЦЛК является его кинетическое преимущество перед бесчисленными возможными реакциями благодаря автокаталитической природе цикла, когда продукты реакции ускоряют саму реакцию, а число акцепторов CO₂ удваивается в каждом его обороте. Небольшие количества, образованных из неорганического вещества компонентов цикла (например, ацетата или сукцината), требуются для его инициации – однажды зародившись, цикл становится автокаталитическим [2–4]. Длительное время жизни гидротермальных систем, химическая неравновесность (наряду с кинетически замедленными реакциями) и компактная локализация источников химической энергии предопределяют их как идеальное местоположение органического синтеза и появления первичных архаических метаболических систем.

Целью настоящей работы является решение проблемы источника углерода для синтеза компонентов метаболических систем хемоавтотрофной фиксации CO₂ и определение физико-химических условий их устойчивости в гидротермальных

условиях. Применен физико-химический анализ, базирующийся на термодинамических свойствах органических веществ и минералов [6, 7], использующий два специфических термина: фация – область термодинамической устойчивости веществ в конкретном пространстве интенсивных параметров, являющихся факторами равновесия, и парагенезис – устойчивая ассоциация (assemblage) веществ. На основании значений свободной парциальной энергии $\Delta G_{f,T}^0$ образования органических веществ и минералов рассчитывается состояние системы в зависимости от внешних условий, что графически иллюстрируется диаграммами состояний, которые отражают области термодинамической устойчивости (фации) органических соединений и их ассоциаций (парагенезисов).

Рассмотрим суммарную систему хемоавтотрофной фиксации CO₂, в которой соединения метаболических путей ВЦЛК, 3-ГПЦ и АКАП [1, 8] представлены на фазовой диаграмме состава в трехкомпонентной системе С–Н–О (рис. 1). Ключевое положение в ней занимают ацетат и 3-гидроксипропионат (7), находящиеся на пересечении коннод Н₂–СО, СН₄–СО₂, С₂Н₄–О₂, Н₂О–С, что определяет их принадлежность к этим двухкомпонентным подсистемам. Конноды на диаграмме рис. 1 определяют парагенезисы простых веществ и углеводородов, а соподчиненность образования биохимических компонентов цикла условиям стабильности этих парагенезисов имеет важное генетическое значение. На диаграмме наглядно выражено расположение составов большинства соединений (10) вдоль конноды Н₂–СО, что определяет связь их образования с наиболее восстановленными (ювенильными) высокотемпературными флюидами. В диапазоне составов ограниченных СН₄ и С₂Н₄ располагаются все типичные природные углеводороды (алканы, алкены, алкилбензолы и пр.), и этот отрезок является основанием треугольника С₂Н₄–СО₂–СН₄, в котором располагаются все компоненты рассматриваемых путей фиксации CO₂. Таким образом, определена система, связывающая углеводороды и компоненты ВЦЛК, 3-ГПЦ и АКАП с CO₂ с ха-

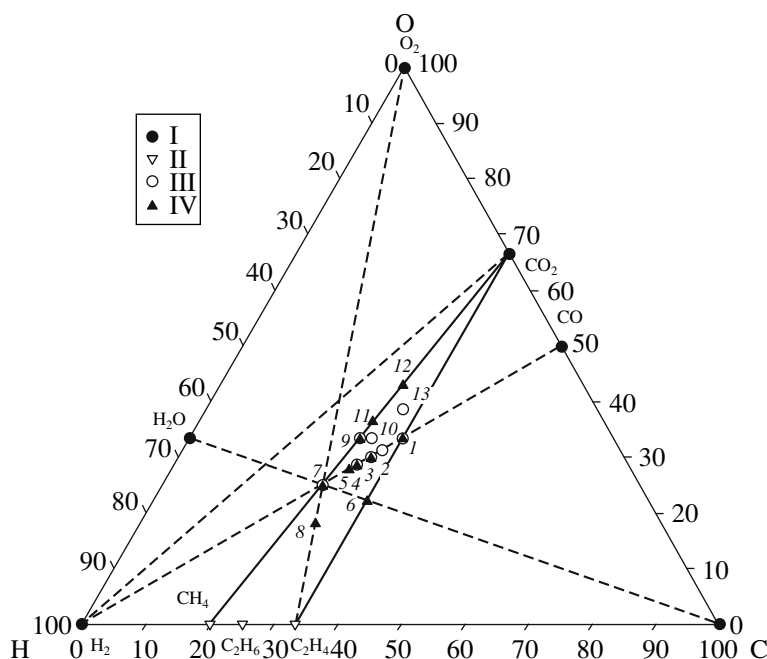


Рис. 1. Диаграмма состава компонентов циклов ВЦЛК, 3-ГПЦ и АКАП в трехкомпонентной системе C–H–O. I – простые вещества: H_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , CO , C; II – углеводороды: CH_4 – метан, C_2H_6 – этан, C_2H_4 – этилен; III – компоненты ВЦЛК; IV – компоненты 3-ГПЦ. 1 – фумарат, аконитат, 2 – оксоглутарат, 3 – малонат-семиальдегид, пируват, 4 – сукцинат, метилмалонат, 5 – метилмалат, 6 – акрилат, 7 – ацетат, 3-гидроксипропионат, 8 – пропионат, 9 – малат, 10 – цитрат, изоцитрат, 11 – малонат, 12 – глиоксилат, 13 – оксалоацетат.

рактерными парагенезисами метана и этилена с ацетатом (7) в двухкомпонентных подсистемах CH_4 – CO_2 и C_2H_4 – O_2 соответственно.

Диапазон CH_4 – C_2H_4 охватывает составы углеводородов, генерирующихся в гидротермальных струях (vents) в океанических хребтах. В них устанавливаются просачивания тяжелых углеводородов (hydrocarbon seeps) (C_{16} – C_{26}) эндогенного происхождения, например в метановом гидротермальном поле Рейнбоу (Rainbow) срединного хребта Атлантического океана [9], а в гидротермальных струях хребта Хуан-де-Фука на северо-востоке Тихого океана [10] углеводороды в парагенезисе с метаном представлены легкими алканами – этаном C_2H_6 , пропаном C_3H_8 , бутаном C_4H_{10} , алкенами – этиленом C_2H_4 , а также бензолом C_6H_6 и толуолом C_7H_8 .

Гидротермальные системы океанических хребтов развиваются в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий, и взаимосвязь между температурой и окислительным состоянием гидротермальных флюидов является главным фактором, контролирующим органический синтез в морских глубоководных гидротермальных полях. Поэтому наиболее оптимальным для его исследования является фаціальный анализ парагенезисов углеводородов и компонентов циклов фиксации CO_2 на диаграмме температура – химический потенциал кислорода (T –

μ_{O_2}). Такая диаграмма построена по методике [6, 7] применительно к водным растворам при давлении $P_{\text{нас}}$ насыщенного пара H_2O и температурах 273–623 К (рис. 2) с использованием констант для углеводородов [11], органических кислот и минералов [12]. Диаграмма представляет собой двухкомпонентную систему (C–H – экстенсивные параметры), так как кислород, представленный химическим потенциалом или активностью O_2 в растворе ($\mu_{O_2}^P = RT \ln a_{O_2}$, где a_{O_2} обозначает химическую активность кислорода в гидротермальных растворах), переходит в число интенсивных параметров наряду с температурой и давлением. Соответственно при произвольном давлении невариантные равновесия на диаграмме (точки) состоят из четырех фаз, а трехфазные равновесия (линии) разделяют дивариантные поля устойчивости (фации) двухфазных равновесий. Соответствующие им парагенезисы углеводородов и кислородных органических соединений представлены на линейных схемах, ими определяются и названия фацій.

Нонвариантное четырехфазное равновесие при $T = 575$ К, характеризуемое реакцией C_2H_4 (этилен) + $2CH_3COOH$ (ацетат) = C_2H_6 (этан) + $(CH_2)_2(COOH)_2$ (сукцинат), находится на пересечении четырех линий моновариантных равновесий, определяющих появление высоко- и низкотемпературной фацій ацетата и сукцината соответственно,

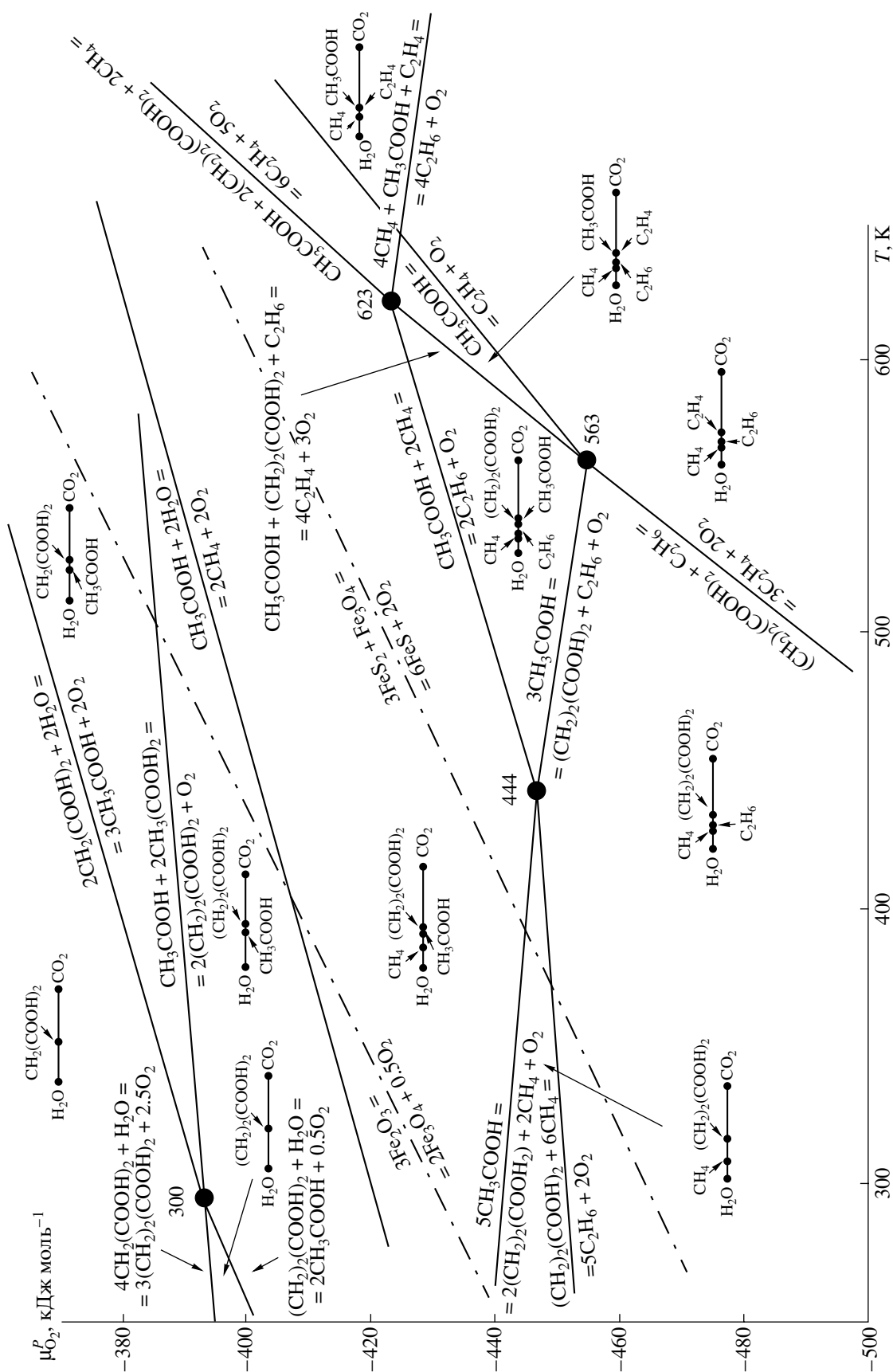


Рис. 2. Фации парагенезисов углеводородов и соединений ВЦК и 3-ГПЦ на диаграмме $T - (\mu_{O_2} = RT \ln a_{O_2})$ при давлении насыщения паров воды ($P_{\text{нас}}$). Для наглядности кривые моновариантных равновесий (свободные энергии реакций приведены в табл. 1) спрямлены. Парагенезисы для каждой фации представлены линейными диаграммами. Приведены равновесия гематит (Fe_2O_3)-магнетитового (Fe_3O_4) и пирит (FeS_2)-пирротин (FeS)-магнетитового буферов. Приведены температуры четырехфазных невариантных равновесий.

Таблица 1. Температурная зависимость свободной энергии ΔG_T° , окислительно-восстановительных равновесий в гидротермальной системе при давлении насыщения паров воды ($P_{\text{нас}}$)

Реакция	ΔG_T° , кДж			
	$T = 298 \text{ K}$	$T = 373 \text{ K}$	$T = 473 \text{ K}$	$T = 623 \text{ K}$
$3\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 = (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	–1027.42	–1017.13	–978.34	–823.94
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH}$	–494.40	–488.33	–475.11	–442.74
$4\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	–1531.83	–1505.46	–1453.44	–1271.58
$\text{C}_2\text{H}_6 + (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 + \text{O}_2 = 3\text{CH}_3\text{COOH}$	–445.58	–447.86	–451.24	–456.65
$4\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 = 4\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$	–404.38	–410.31	–416.75	–423.86
$6\text{C}_2\text{H}_4 + 5\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + 2(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 + 2\text{CH}_4$	–2524.32	–2483.58	–2402.61	–2119.3
$2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 = 2\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$	–449.38	–449.32	–445.93	–424.51
$5\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{O}_2 = (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 + 6\text{CH}_4$	–902.36	–900.10	–890.80	–859.78
$2\text{CH}_4 + 2(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 + \text{O}_2 = 5\text{CH}_3\text{COOH}$	–442.18	–446.40	–448.65	–449.11
$2\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	–835.01	–824.34	–798.82	–712.62
$2\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5\text{O}_2 = (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	–196.48	–188.97	–175.38	–148.50
$2(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	–393.12	–392.90	–390.01	–382.22
$3(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 + 2.5\text{O}_2 = 4\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	–982.65	–974.775	–955.40	–913.32
$3\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 = 2\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	–785.94	–770.84	–740.78	–680.14
$6\text{FeS} + 2\text{O}_2 = 3\text{FeS}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	–924.04	–899.86	–856.26	–770.22
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	–214.55	–207.58	–196.39	–177.55

являющихся компонентами рассматриваемых циклов ВЦЛК и 3-ГПЦ. Высокотемпературное невариантное равновесие при 623 К включает пять фаз, так как ацетат и этилен в бинарной системе совпадают по составу, различаясь только по содержанию кислорода (рис. 1). В совокупности они представляют углеводородно-органическую систему, способную автономно генерировать ацетат и сукцинат при окислении выходящих на поверхность глубинных гидротермальных углеводородных флюидов. Нонвариантное равновесие при 444 К определяет появление высоко- и низкотемпературного парагенезисов ацетата и сукцината с метаном соответственно и образование парагенезиса между этими органическими кислотами. Парагенезис CH_4 – CH_3COOH – $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ должен быть особенно устойчив в обогащенных метаном гидротермальных флюидах в соответствующем окислительном минеральном окружении, как, например, в водородно-метановой ультрабазитовой гидротермальной системе Рейнбоу [9]. На диаграмме (рис. 2) фация с этим парагенезисом располагается между равновесиями двух минеральных буферов пирит-пирротин-магнетитовым (FeS_2 – FeS – Fe_3O_4) и гематит-магнетитовым (Fe_2O_3 – Fe_3O_4) и соответствует фации магнетита практически во всем рассмотренном температурном диапазоне при $P_{\text{нас}}$. Повышение потенциала кислорода до уровня гематит-магнетитового равновесия приводит к окислению метана с образованием парагенезиса ацетат – вода. В этих условиях парагене-

зис ацетат – сукцинат сохраняется, а при дальнейшем повышении потенциала кислорода ниже 300 К образует парагенезис сукцинат – H_2O , а выше – ацетат – малонат (компонент 3-ГПЦ). Таким образом, определены фации ряда ключевых компонентов метаболических систем фиксации CO_2 и их парагенезисы с некоторыми углеводородами.

Рассматривая системы хемоавтотрофной фиксации CO_2 ВЦЛК и 3-ГПЦ можно заметить, что потоки электронов в этих циклах разнонаправлены. ВЦЛК и 3-ГПЦ имеют одно присущее им обоим звено, состоящее из компонентов циклов: сукцинат–фумарат–малат, причем реакции в этой последовательности идут в противоположных направлениях: $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2 \leftrightarrow (\text{CH})_2(\text{COOH})_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})_2$. Поэтому совмещение этих циклов на основе этой общей последовательности компонентов позволяет значительно повысить устойчивость всей системы к изменению окислительно-восстановительных условий окружающей среды. Объединенную полную общую систему архаической фиксации CO_2 (АФС) мы попытались представить в виде совмещенных АКАП, 3-ГПЦ и ВЦЛК (рис. 3), что обосновано обнаружением в археобактериях (в частности, в *Crenarchaeota*) реликтовой конструкционной мозаики всех трех автотрофных путей [1]. Эта биомиметическая построенная система не содержит АТФ и тиоэфиров (ацетил-КоА и др.), а ее восстановительный потенциал обеспечивается реакциями с молекулярным водородом. В современных метаболиче-

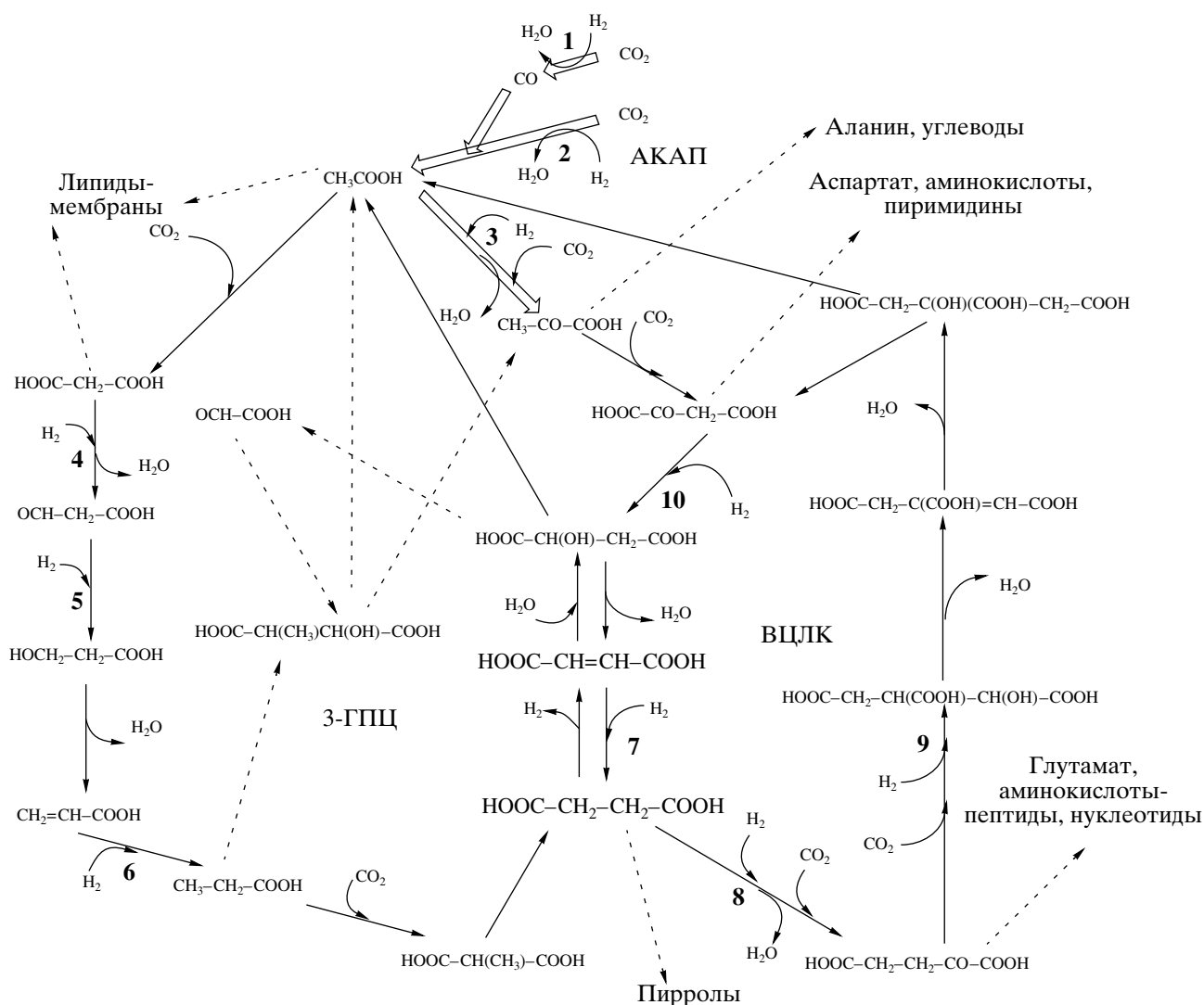


Рис. 3. Схема архайческой хемоавтотрофной фиксации CO₂ (АФС). 3-ГППЦ – 3-гидроксипропионатный цикл, ВЦЛК – восстановительный цикл лимонной кислоты, АКАП – ацетил-КоА-путь (пустые стрелки). CH₃COOH – ацетат, HOOC-CH₂-COOH – малонат, OCH-CH₂-COOH – малонат-семиальдегид, HOCH₂-CH₂-COOH – 3-гидроксипропионат, CH₂=CH-COOH – акрилат, CH₃-CH₂-COOH – пропионат, HOOC-CH(CH₃)-COOH – метилмалонат, HOOC-CH₂-CH₂-COOH – сукцинат, HOOC-CH=CH-COOH – фумарат, HOOC-CH(OH)-CH₂-COOH – малат, OCH-COOH – глиоксилат, HOOC-CH(CH₃)-CH(OH)-COOH – метилмалат, CH₃-CO-COOH – пируват, HOOC-CO-CH₂-COOH – оксалоацетат, HOOC-CH₂-C(OH)(COOH)-CH₂-COOH – цитрат, HOOC-CH₂-C(COOH)=CH-COOH – аконитат, HOOC-CH₂-CH(COOH)-CH(OH)-COOH – изоцитрат, HOOC-CH₂-CH₂-CO-COOH – 2-оксоглутарат.

ских системах водород переносится не прямым образом, а при участии гидрид-переносчиков, подобно НАДН. На первых стадиях происхождения жизни перенос водорода мог осуществляться прямым переносом или посредством таких гидрид-переносчиков, как тиолы или хиноны. Независимо от способа водородного переноса его энергия и направление определяются двухэлектронным восстановительным потенциалом пар компонентов АФС (реакции 1–10, рис. 3). В циклическую систему АФС вовлечены все компоненты, так как глиоксилат (OCH-COOH – компонент 3-ГППЦ) че-

рез промежуточное образование метилмалата (CH(CH₃)CH(OH)(COOH)₂) образует пируват (CH₃COCOON), карбоксилирующийся до оксалоацетата (CH₂CO(COOH)₂) – компонента ВЦЛК. Фиксация CO₂ происходит в четырех реакциях бицикла при трансформации ацетата в малонат (современным ферментом, катализирующим эту реакцию, является ацетил-КоА-карбоксилаза), пропионата в метилмалонат (пропионил-КоА-карбоксилаза), сукцината в 2-оксоглутарат (2-оксоглутарат: ферредоксин-оксидоредуктаза), 2-оксоглутарата в изоцитрат (изоцитрат дегидрогеназа) и четырех реак-

циях совмещенных АКАП и ВЦЛК: трансформация CO_2 в CO (CO -дегидрогеназа), $\text{CO}_2 + \text{CO}$ в ацетат (ацетил-КоА-синтетаза), ацетата в пируват (пируваткарбоксилаза) и пирувата в оксалоацетат (пируват: ферредоксин-оксидоредуктаза). В гидротермальных системах отсутствие ферментов в цикле АФС компенсируется каталитическими паргенезисами минералов, биомиметически сходных с железо-серными кластерами ряда ферментов цикла (например, сукцинатдегидрогеназа, фумарат-редуктаза и др.) и заменой коэнзима А в реакциях метилтиолами и тиокарбоксилатами. В магнетитовой фации (метан-ацетат-сукцинат) (рис. 2) в температурном диапазоне 400–600 К устойчивым является парагенезис пирит-пирротин, и поэтому возможность участия Fe_3O_4 , FeS и FeS_2 в катализе реакций цикла АФС обоснована. Градиент редокс-потенциала в подводных гидротермальных системах также фиксируется парагенезисами минералов и, например, в случае пирит-пирротин-магнетитовой ассоциации в реакции $0.75\text{FeS}_2 + 0.25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 1.5\text{FeS} + \text{H}_2\text{O}$ при 473 К и $P_{\text{нас}}$ $\Delta G_{\text{реакции}}^0 = -34.37 \text{ кДж моль}^{-1}$, а электродный потенциал $E_{473}^0 = \Delta G_{473}^0 / nF = -0.18 \text{ В}$, где n – число электронов передающихся в реакции и F – константа Фарадея.

Для самоорганизации и функционирования автокаталитических систем требуется определенная степень их стабильности, определяемой как устойчивость (“robustness”), которая может создаваться путем конкуренции разветвленных автокаталитических путей [13] в условиях устойчивости (в фациях) их компонентов (рис. 2). В стационарной системе ее стремление к устойчивому состоянию согласуется с производством низкоэнтропийного продукта [14]. Предложенный комбинаторный цикл АФС содержит ядро сукцинат–фумарат (выделено жирным шрифтом на рис. 3), способное к переключению потока электронов в прямом или обратном направлении в зависимости от редокс-потенциала окружающей геохимической среды, что контролируется реакцией $(\text{CH})_2(\text{COOH})_2 + \text{H}_2 = (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$. На диаграмме химических потенциалов кислорода и водорода (рис. 4) приведено трехфазное невариантное равновесие сукцинат–фумарат–малат в водном растворе при стандартных условиях (1 бар, 298 К). В зависимости от величины химического потенциала водорода реакции в цикле АФС пойдут в направлении 3-ГПЦ или ВЦЛК, а конкуренция между этими циклами создает устойчивость всего цикла АФС к изменению редокс-условий в гидротермальной системе. Это ядро является “окислительно-восстановительным переключателем” (“redox switch”), отвечающим определенным условиям гидротермального окружения и определяющим выбор направления по-

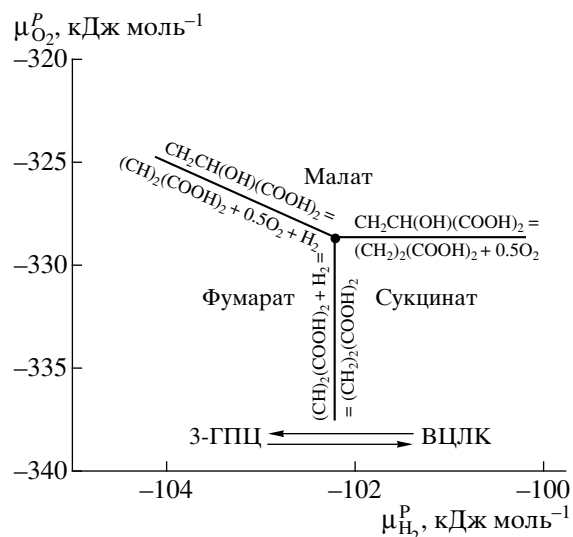


Рис. 4. Фазовые соотношения в пространстве химических потенциалов μ_{H_2} – μ_{O_2} для системы сукцинат–фумарат–малат в водном растворе при $P = 1$ бар и $T = 298$ К. Точка представляет собой трехфазное невариантное равновесие, а линии – двухфазные моновариантные равновесия.

тока электронов. “Переключатели” подобного типа играют существенную роль в самоорганизации, селекции и эволюции химических систем [15]. Существенно, что реакционные системы с участием сопряженной пары сукцинат-фумарат были законсервированы в процессе эволюции организмов, так как ферменты (обратимые сукцинатдегидрогеназы), катализирующие их взаимопревращение, представлены во всех трех доменах жизни. Предложенный на основе принципа эволюционного консерватизма цикл АФС является биомиметической химической системой, способной функционировать в неравновесных условиях вблизи предела стационарности (квазистационарная система [4]) при стационарном поступлении его компонентов из гидротермального резервуара. Окислительно-восстановительный геохимический режим, обусловленный температурой, составом гидротермального флюида и минеральным окружением, определяет устойчивость компонентов цикла АФС в парагенезисе с углеводородами (рис. 2) и возможности самоорганизации цикла. Образованные из углеводов органические кислоты создают автокаталитическую сеть фиксации CO_2 , которая способна воспроизводить саму себя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hügler M., Huber H., Stetter K.O., Fuchs G. // Arch. Microbiol. 2003. V. 179. P.160–173.
2. Wächtershäuser G. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1990. V. 87. P. 200–204.

3. *Smith E., Morowitz H.G.* // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 2004. V. 101. № 36. P. 13168–13173.
4. *Lindahl P.A.* // *Orig. Life Evolut. Biosph.* 2004. V. 34. P. 371–389.
5. *Russell M.J., Martin W.* // *Trends Biochem. Sci.* 2004. V. 29. № 7. P. 358–363.
6. *Маракушев А.А., Маракушев С.А.* В сб.: Система “Планета Земля” (нетрадиционные вопросы геологии): XIII науч. семинар. М.: Изд-во МГУ, 2005. С. 27–43.
7. *Маракушев А. А., Маракушев С. А.* // *ДАН.* 2006. Т. 406. № 4. С. 521–527.
8. *Ishii M., Chuakrut S., Arai H., Igarashi Y.* // *Appl. Microbiol. and Biotechnol.* 2004. V. 64. P. 605–610.
9. *Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-Baptiste P., Holm N.* // *Chem. Geol.* 2002. V. 191. P. 345–359.
10. *Cruse A.M., Seewald J.S.* // *Ceochim. et cosmochim. acta.* 2006. V. 70. P. 2073–2092.
11. *Oelkers E.H., Helgeson H.C., Shock E.L. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1995. V. 24. № 4. P. 1401–1560.
12. *Amend J. P., Shock E. L.* // *FEMS Microbiol. Rev.* 2001. V. 25. P. 175–243.
13. *Goldstein R.A.* // *Orig. Life Evolut. Biosph.* 2006. V. 36. P. 381–389.
14. *Галимов Э.М.* Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. М.: УРСС, 2001. 254 с.
15. *Abel D.L., Trevors J.T.* // *Phys. Life Rev.* 2006. V. 4. № 4. P. 211–228.