

ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ И ОБРАЗОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ МОДУЛЯРНЫХ МЕТАБОЛИЧЕСКИХ ПУТЕЙ

© 2015 г. С.А. Маракушев, О.В. Белоногова

Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка Московской области

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

Поступила в редакцию 14.04.15 г.

*Посвящается светлой памяти корифеев науки – академиков РАН
А.А. Маракушева и А.Е. Шилова*

Согласно Д.У. Гиббсу число независимых компонентов – это наименьшее число тех химических составных частей, комбинацией которых могут быть получены составы всех возможных фаз системы, и на первых этапах развития первичного метаболизма трехкомпонентной системы С–Н–О источником энергии для нее являлись различные углеводороды и молекулярный водород. В гидротермальных условиях архея под воздействием химического потенциала фосфора система С–Н–О преобразовывалась в четырехкомпонентную систему С–Н–О–Р с формированием системы глюконеогенеза, ставшей основой снабжения протометаболизма энергией, и образования нового цикла фиксации CO₂ (восстановительного пентозофосфатного пути). Показано, что модулярные конструкции центрального метаболизма системы С–Н–О–Р формируются из парагенезисов (ассоциаций) определенных веществ, а формирующиеся модули в свою очередь находятся в парагенезисе друг с другом в определенных физико-химических гидротермальных условиях. Малат, оксалоацетат, пируват и фосфоенолпируват представляют собой обратимый «турникет-подобный» механизм переключения направления реакций.

Ключевые слова: химические потенциалы, парагенезисы, автокаталитические циклы, гидротермальные системы, глюконеогенез, фиксация CO₂.

Средний элементный состав живого вещества (мас. %: С = 18,5; Н = 9,5; О = 65,0; N = 3,3; Р = 1, S = 0,3 [1]) определенно указывает на принадлежность его к системе С–Н–О, а подавляющее большинство углеродвыносящих геологических флюидов в земной коре и мантии также относятся к системе С–Н–О, которая охватывает такие составы, как Н₂, Н₂О, СО₂, О₂ и углеводороды (СН₄, С₂Н₆, С₂Н₄ и др.) [2–4]. Теории глубинного абиогенного происхождения углеводородов [3–10], образование которых сопряжено со щелочным магматизмом, возникающим в условиях высокого давления водорода [11], являются основой нашего представления о зарождении и развитии первых органических автокаталитических систем метаболизма. Соответственно этим представлениям на стадии возникновения протобиохимических систем источником углерода являлись углеводороды, появляющиеся на поверхности Земли

в результате флюидной дегазации расплавленного, генерирующего магнитное поле земного ядра [12–14]. Они же, наряду с молекулярным водородом, представляли собой основной источник энергии для функционирования зарождающихся протометаболических циклов [15,16].

Тем не менее энергетические процессы внутри живой клетки определяются, главным образом, таким элементом, как фосфор, и фосфаты играют важнейшую роль в активации органических молекул в результате процесса фосфорилирования. Следовательно, резонно предположить, что некоторые типы фосфорилированных соединений также играли главную роль в образовании первых протометаболических систем в ранний период истории Земли. Видимо, ранняя эволюция обеспечивалась запасанием и расходом энергии в процессе субстратного фосфорилирования, который был основной движущей силой, развивавшей другие системы метаболизма и репликации, и обуславливал дальнейшее формирование энергетических путей аэробных и анаэробных организмов всех трех доменов жизни [17–19]. Таким образом, изна-

Сокращения: ВЦ – восстановительный цитратный цикл, 3-ГП – 3-гидроксипропионатный цикл, ВПФ – восстановительный пентозофосфатный цикл.

чальное снабжение энергией первичных метаболических систем, обеспеченное эндогенным потоком водорода и углеводов, в архейских гидротермах заменилось энергией фосфорилированных соединений.

Химические потенциалы в гидротермальных источниках и их окружении определяют практически все процессы геохимической трансформации неорганического и органического вещества. В предыдущих работах нами были рассмотрены термодинамические факторы естественного отбора в сопряженных автокаталитических циклах фиксации CO_2 («избыточных» модулярных конструкциях) системы С–Н–О в зависимости от внешних условий [20]. Обосновывается, что этими первичными метаболическими системами являлись автокаталитические восстановительный цитратный (ВЦ) и 3-гидроксипропионатный (3-ГП) циклы. Для дальнейшей эволюции этих сопряженных циклов важнейшим фактором является обратимость ряда узловых химических реакций, например сукцинат \leftrightarrow фумарат, фумарат \leftrightarrow малат и др. [16]. Дальнейшее развитие этой системы с отрицательной обратной связью в гидротермальной среде предполагает увеличение в ней числа независимых компонентов за счет вноса фосфора, азота и серы. Добавление фосфора приводит к развитию системы глюконеогенеза, являющейся производителем фосфорилированных сахаров, которые представляют собой источник энергии для синтеза нуклеозидтрифосфатов. Узловыми интермедиатами – автокатализаторами – в этом процессе являются малат, пируват и оксалоацетат, трансформация которых в фосфоенолпируват дает начало образованию фосфорилированных триоз и гексоз. Биомиметическая схема разветвления метаболических реакций с образованием системы глюконеогенеза, а также восстановительного пентозофосфатного (ВПФ) цикла фиксации CO_2 (цикл Кальвина–Бенсона) приведена на рис. 1, на котором показано развитие сопряженных автокаталитических систем – архаических ВЦ- и 3-ГП-циклов [21] в направлении фосфорных метаболитов – триозофосфатов и фосфорилированных сахаров.

МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Физико-химический анализ парагенезисов (ассоциаций, *assemblages*) широко используется в геохимических исследованиях применительно к минеральным системам [22]. Он основывается на обобщениях термодинамических и физических свойств минералов с целью выявления условий образования их парагенезисов, наблюдаемых в горных породах и рудах. При этом

используется метод термодинамических потенциалов [23,24], позволивший подойти к разработке системы геохимических минеральных фаций (областей термодинамической устойчивости) [25]. Наши расчеты показали, что парагенетический анализ можно распространить на органические соединения, образующие системы, перечисленные ниже в последовательности усложнения их химического состава и структуры: С–Н, С–Н–О, С–Н–О–N, С–Н–О–S [3,10,20,26–28].

В основу исследования парагенезисов и фаций органических веществ положено правило фаз Гиббса, согласно которому число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно количеству независимых компонентов системы плюс два за вычетом числа фаз. В этом случае число независимых компонентов – это наименьшее число тех химических составных частей, комбинацией которых могут быть получены составы всех возможных фаз системы. Правило фаз не ограничивается рассмотрением экстенсивных параметров системы и поэтому в полном виде применимо к открытым системам, для которых независимым параметром является химический потенциал [16,29]. Вывод общего числа независимых параметров системы (интенсивных и экстенсивных) и использование его совместно с правилом фаз Гиббса и являются путем к изучению термодинамических свойств органических систем.

На основании значений свободной парциальной энергии образования органических веществ ($\Delta G_{f,T}^0$) 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). При рассмотрении органических соединений во флюидных и водных гидротермальных системах основное значение имеют диаграммы: а) химический состав – парагенезис (при постоянных значениях давления (P), температуры (T) и химического потенциала (μ_i)), б) химический потенциал – температура (при постоянном P), в) соотношений химических потенциалов компонентов: $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$, $\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{O}_2}$ и др. (при постоянных P и T).

Важнейшими факторами равновесия в физико-химическом анализе парагенезисов являются химические потенциалы компонентов, представляющие их парциальные энергии, величина которых μ_i выражается через активность α_i и фугитивность f_i следующим образом: $\mu_i =$

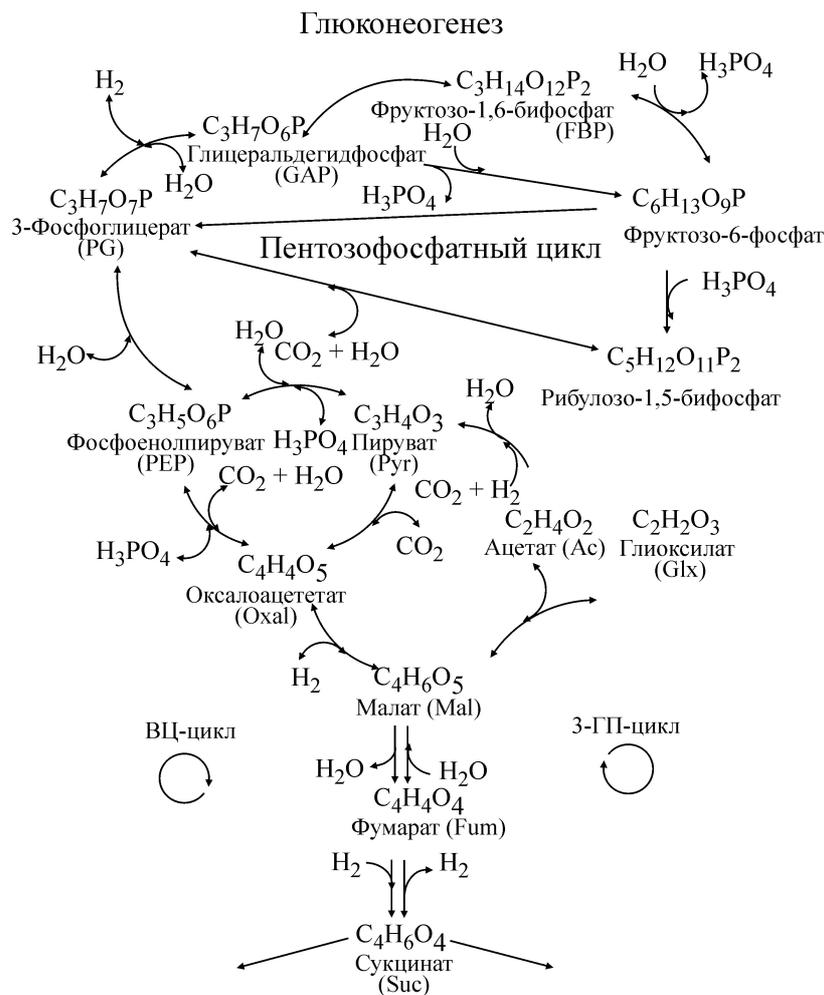


Рис. 1. Сопряжение автокаталитических петель архаических восстановительного цитратного и 3-гидроксипропионатного циклов с дальнейшим развитием фосфорного метаболизма в архаических системах глюконеогенеза и восстановительного пентозофосфатного пути фиксации CO₂. Кольцевые стрелки показывают направление реакций в архаических ВЦ- и 3-ГП-циклах. В ВПФ-цикле три молекулы фруктозо-6-фосфата регенерируют три молекулы рибулозо-1,6-бисфосфата и одну молекулу 3-фосфоглицерата.

$(\mu_i^0)_{T,P} + RT \ln \alpha_i = (\mu_i^0)_{T,P} + RT \ln f_i$. При расчете фазовых диаграмм используются водные константы, полученные с применением электростатических моделей, согласно которым при различных температурах существенную роль играет сольватная составляющая химического потенциала вещества, которая отражает вклад электростатического взаимодействия между веществом и растворителем (H₂O) [30–33].

Термодинамические расчеты стандартных состояний свободных энергий Гиббса и учет геохимических ограничений показали, что абиотический синтез органических соединений в гидротермальных системах ограничивается метастабильными равновесиями благодаря кинетическим барьерам, препятствующим достижению стабильного равновесия [31,34–36]. Подавляющее большинство конденсированных и

растворенных фаз органических веществ находятся в метастабильном состоянии, т.е. они не соответствуют минимуму свободной энергии Гиббса для данного состава элементов и, таким образом, являются «кинетическими» или «метастабильными» фазами [37,38]. В настоящей работе построение диаграмм основано на постулированном существовании кинетического барьера, предотвращающего достижения общего термодинамического равновесия в гидротермальных системах (согласно [31,35,39]).

Ранее нами рассчитывались диаграммы состав–парагенезис трехкомпонентной системы С–Н–О (например, [15]). Добавление фосфора к этой системе формирует четырехкомпонентную систему С–Н–О–Р, и тогда независимые компоненты углерод, водород, кислород и фос-

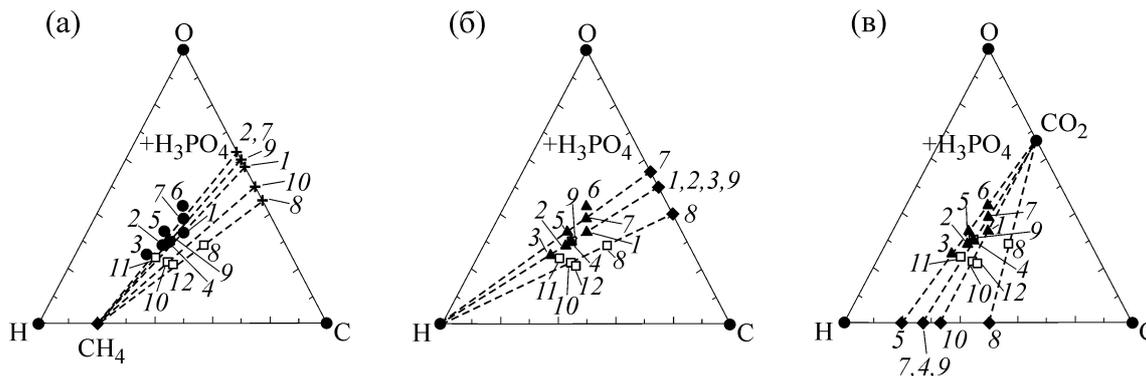


Рис. 2. Составы веществ, рассматриваемые на модулярной схеме (рис. 1), на фазовой диаграмме С–Н–О. При использовании химического потенциала CH_4 и H_2 образуется двухкомпонентная система С–О (а и б), а при использовании химического потенциала CO_2 – система С–Н (в). Фосфорилированные соединения представлены с помощью вычитания ортофосфорной кислоты (H_3PO_4). Вещества системы (С–Н–О) представлены черными треугольниками, а системы С–Н–О–Р – пустыми квадратами. Обозначения веществ: 1 – фумарат (Fum), 2 – сукцинат (Suc), 3 – ацетат (Acet), 4 – пируват (Pyr), 5 – малат (Mal), 6 – глиоксилат (Glx), 7 – оксалоацетат (Oxal), 8 – фосфоенолпируват (PEP), 9 – 3-фосфоглицерат (PG), 10 – глицеральдегидфосфат (GAP), 11 – фруктозо-6-фосфат, 12 – рибулозо-1,5-бифосфат, 13 – фруктозо-6-бифосфат (FBP).

фор являются в ней экстенсивными параметрами (f_{ex}).

На рис. 2 приведены фазовые диаграммы составов соединений, представленных на рис. 1. На этой трехкомпонентной диаграмме С–Н–О фазы фосфорилированных соединений представлены с помощью вычитания ортофосфорной кислоты (H_3PO_4). При использовании в термодинамических расчетах H_3PO_4 в качестве химического потенциала (перевод фосфора в интенсивный параметр (f_{in})) четырехкомпонентная система (С–Н–О–Р) трансформируется в трехкомпонентную (С–Н–О). При использовании в расчетах химического потенциала метана или водорода (μ_{CH_4} , μ_{H_2}) (перевод метана и водорода в интенсивный параметр (f_{in})) трехкомпонентная система трансформируется в двухкомпонентную систему С–О, рис. 2а,б. Штриховые конноды связывают CH_4 и H_2 с фазами кислот, которые обозначены звездочками на сторонах треугольников. Из диаграммы составов (рис. 2в) следует, что при использовании в расчетах химического потенциала CO_2 (μ_{CO_2}) (кислород становится интенсивным параметром (f_{in})) трехкомпонентная система трансформируется в двухкомпонентную систему С–Н (штриховые конноды, связывающие CO_2 и фазы кислот, обозначенные ромбами).

Предполагается, что неоксигенированный архейский океан, насыщенный соединениями кремния и Fe(II), содержал более высокий уровень растворенного ортофосфата, чем современный [40–42]. Главным образом этим и определяется рассматриваемое в статье использо-

вание химического потенциала ортофосфата в термодинамических расчетах процессов происхождения и эволюции протометаболических путей, относящихся к четырехкомпонентной системе С–Н–О–Р.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ МЕТАНА

Важнейшим энергетическим фактором образования органических веществ и автокаталитических протометаболических систем является химический потенциал молекулярного водорода и углеводородов. Самым распространенным из углеводородов является метан, концентрация которого (например, в вулканических океанических выбросах) обычно на два порядка превышает концентрацию других углеводородов. Предложен и теоретически обоснован механизм преобразования углеводородов в органические вещества системы С–Н–О, являющиеся интермедиатами автокаталитических циклов фиксации CO_2 [15], например: $5\text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{SiO}_2 + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 = (\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ (сукцинат) + $6\text{CH}_4 + 4\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ($\Delta G^0_{298} = -70,7$ кДж/моль, $\Delta G^0_{623} = -175,26$ кДж/моль), $2\text{CH}_4 + 12\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{COOH}$ (ацетат) + $8\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta G^0_{298} = 23,68$ кДж/моль, $\Delta G^0_{623} = -26,91$ кДж/моль) и др., где ΔG^0 – свободная энергия реакций при различных температурах. Геохимические минеральные буфера (в данном случае кварц–магнетит–фаялитовый и гематит–магнетитовый) контролируют процессы окисления углеводородов.

Диаграмма (рис. 3), построенная по водным константам в стандартных условиях (таблица),

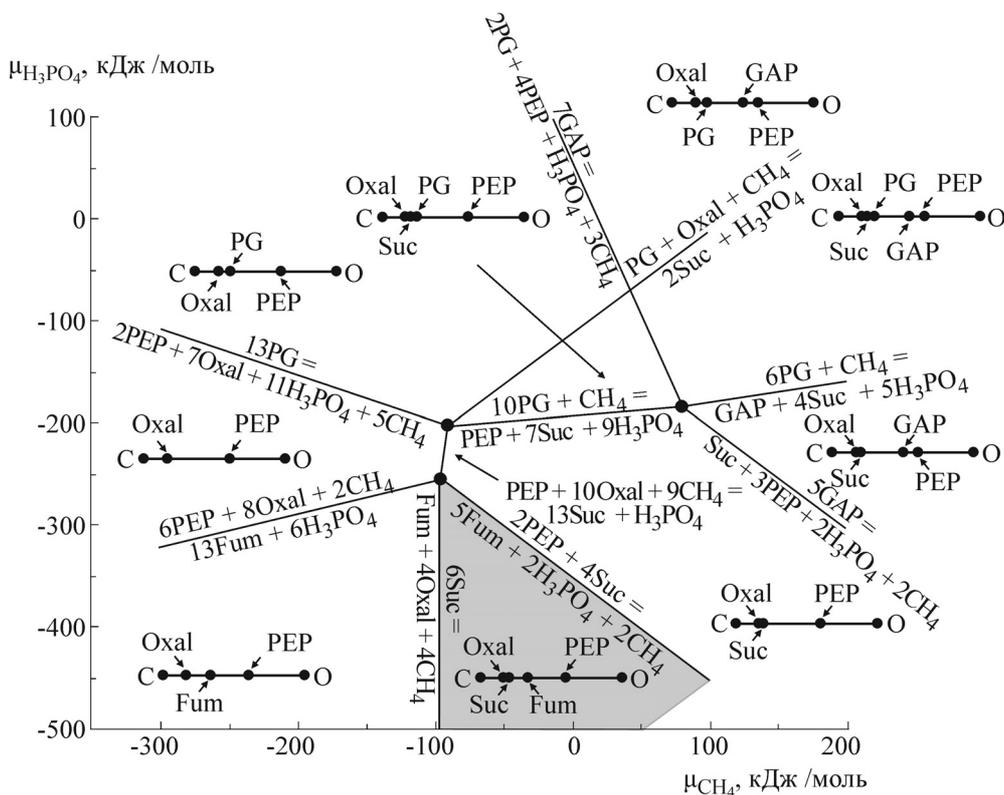


Рис. 3. Диаграмма химических потенциалов CH_4 и H_3PO_4 ($\mu_{\text{CH}_4} = RT \ln \alpha_{\text{CH}_4}$, $\mu_{\text{H}_3\text{PO}_4} = RT \ln \alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, где α – активности соответствующих веществ в водном растворе в стандартных условиях). Значения свободной энергии образования (ΔG_{298}^0) водных веществ (представленных на рис. 1 и 2) в стандартных условиях приведены в таблице. Заштрихованное поле показывает частично перекрывающиеся фации фумарата и сукцината. На линейных диаграммах системы С–О показаны парагенезисы веществ для каждой фации. Обозначения веществ соответствуют рис. 2.

демонстрирует влияние химических потенциалов метана (μ_{CH_4}) и H_3PO_4 ($\mu_{\text{H}_3\text{PO}_4}$) на образование и развитие рассматриваемых на рис. 1

сопряженных С–Н–О–Р систем метаболизма. В этой двухкомпонентной системе С–О (см. рис. 2а) согласно правилу фаз Гиббса точки

Свободная энергия образования Гиббса (ΔG_{298}^0 , кДж/моль) водных растворов карбоновых и фосфорных кислот при температуре 298 К и давлении 1 бар

Соединение	Состав	Состав ($-\text{H}_3\text{PO}_4$)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
Глиоксилат	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$	-467,54
Ацетат	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	-396,10
Пируват	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	-481,68
Фумарат	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	-659,42
Оксалоацетат	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	-854,54
Сукцинат	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	-743,92
Малат	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	-902,29
Фосфоенолпируват	$\text{CH}_5\text{O}_6\text{P}$	$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2$	-511,41
Глицеральдегид-3-фосфат	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P}$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	-496,6
3-Фосфоглицерат	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_7\text{P}$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	-744,0

Примечание. Константы ионизированных фосфорных соединений взяты из работы [43] и рассчитаны для неионизированной формы по методике, приведенной в работах [43,44]. Константы веществ системы С–Н–О – из работы [16].

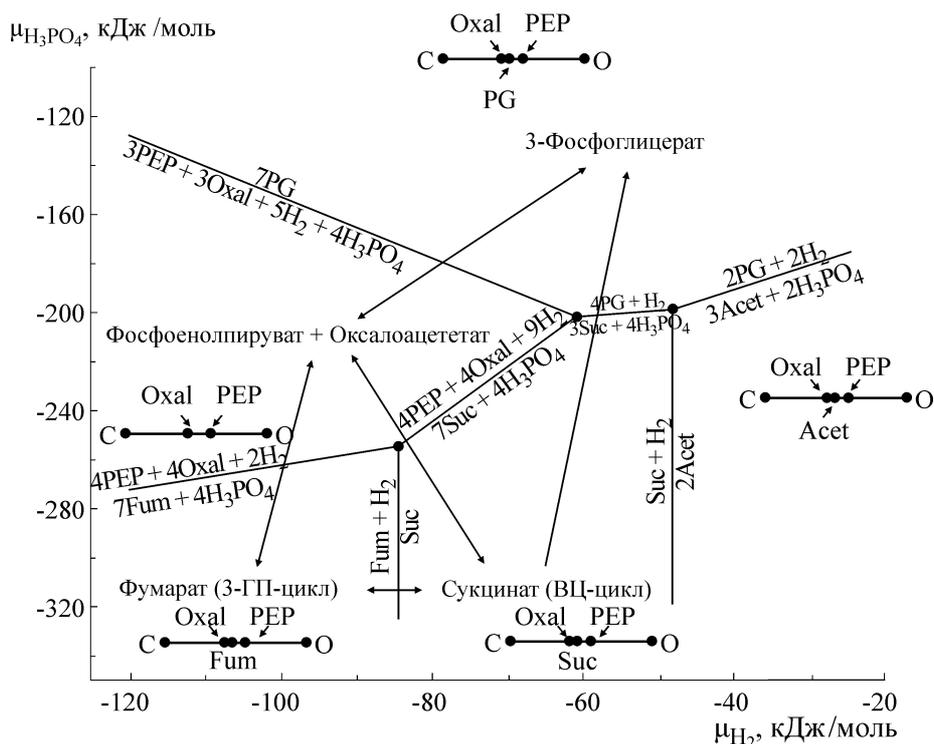


Рис. 4. Диаграмма химических потенциалов H_2 и H_3PO_4 ($\mu_{H_2} = RT \ln \alpha_{H_2}$, где α – активность молекулярного водорода в растворе) при $P = 1$ бар и $T = 298$ К. Обозначения веществ соответствуют рис. 2.

на диаграмме представляют собой четырехфазные невариантные равновесия, тогда как моновариантные равновесия являются трехфазными, разделяющими дивариантные поля устойчивости фаз и их парагенезисов, обозначенных линейными диаграммами в фациях рассматриваемой системы.

Повышение химического потенциала H_3PO_4 приводит к появлению устойчивого парагенезиса фосфоенолпируват–оксалоацетат при сравнительно низком μ_{CH_4} (< 100 кДж/моль). В дальнейшем происходит образование фаций 3-фосфоглицерата и глицеральдегидфосфата, определяющих развитие системы древнейшего пути субстратного фосфорилирования – глюконеогенеза и восстановительного пентозофосфатного цикла фиксации CO_2 . Следует отметить перекрывающиеся фации (заштрихованное поле) сукцината (ВЦ-цикл) и фумарата (3-ГП-цикл) с парагенезисом оксалоацетат–сукцинат–фумарат–фосфоенолпируват. Это область термодинамической устойчивости сопряженного (ВЦ + 3-ГП)-бицикла [15], и в самом начале зарождения примитивных автокаталитических систем метаболизма на ее основе развивались новые метаболические пути.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

На рис. 4 приведена диаграмма химических потенциалов водорода и H_3PO_4 . В основном эта диаграмма аналогична предыдущей, представленной на рис. 3 (также см. рис. 2а и 2б), а моновариантные равновесия являются трехфазными или вырожденными двухфазными. Как было показано ранее [15,21], равновесие сукцинат–фумарат является редокс-переключателем, изменяющим поток электронов в направлении архаических хемоавтотрофных 3-ГП- и ВЦ-циклов в широком температурном диапазоне. Химический потенциал H_2 разделяет нижнюю область диаграммы (рис. 4) на фации этих дикарбоновых кислот (сукцинат–фумарат) и таким образом фиксирует фазовые пространства устойчивости архаических автотрофных 3-ГП- и ВЦ-циклов ассимиляции CO_2 .

Фация фумарата (инициация 3-ГП-цикла) при повышении химического потенциала H_3PO_4 переходит в фацию фосфоенолпируват–оксалоацетат, а дальнейшее повышение химических потенциалов H_2 и H_3PO_4 приводит к распаду этого метастабильного парагенезиса с образованием фации 3-фосфоглицерата, являющимся центральным метаболитом как системы глюконеогенеза, так и автокаталитического ВПФ-цикл-

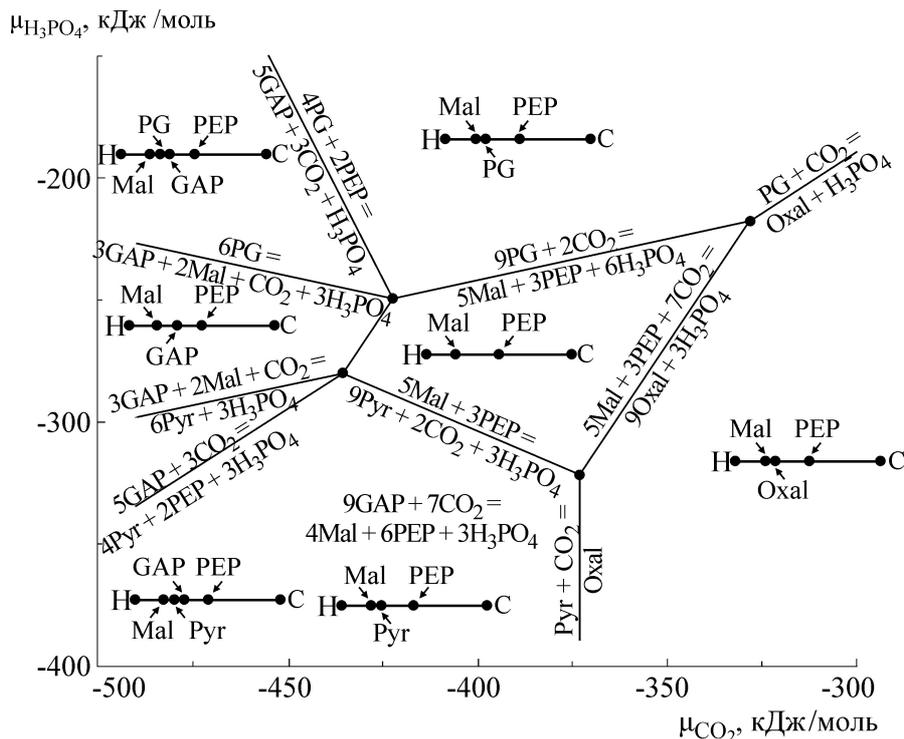


Рис. 5. Диаграмма химических потенциалов CO_2 и H_3PO_4 ($\mu_{\text{CO}_2} = RT \ln \alpha_{\text{CO}_2}$, где α – активность CO_2 в водном растворе в стандартных условиях). На линейных диаграммах системы С–Н показаны парагенезисы веществ для каждой фазии. Обозначения веществ соответствуют рис. 2.

ла фиксации CO_2 (см. рис. 1). Аналогично фазия сукцината (инициация ВЦ-цикла) при повышении химического потенциала H_3PO_4 также приводит к образованию фазии с парагенезисом фосфоенолпируват–оксалоацетат и далее к фазии 3-фосфоглицерата.

Согласно [45] фосфоенолпируват и оксалоацетат являются узловыми молекулами синтетических путей всех анаболических сетей в дополнении к ацетату, пирувату и 2-оксоглутарату. Из диаграмм (рис. 3, 4) следует, что фактически фазия с парагенезисом фосфоенолпируват–оксалоацетат и является ареалом бифуркации (сетевым узлом), определяющей развитие архаических 3-ГП-(фумарат) и ВЦ-циклов (сукцинат), архаической системы глюконеогенеза (3-фосфоглицерат \leftrightarrow фруктозо-1,6-бифосфат \rightarrow фруктозо-6-фосфат) и архаического ВПФ-цикла (3-фосфоглицерат \leftrightarrow рибулозо-1,5-бифосфат). Видимо, 3-фосфоглицерат следует добавить к перечисленным пяти узловым молекулам анаболических автотрофных сетей. Таким образом, на диаграммах (рис. 3, 4) представлена термодинамическая основа «обрастания» системы С–Н–О химической «оболочки» фосфора под влиянием химических потенциалов метана и/или водорода и фосфора, однако автотрофная

природа образования парагенезисов карбоновых кислот и триозофосфатов в наилучшей мере проявляется при введении в рассмотрение химического потенциала двуокиси углерода.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Преобразование двуокиси углерода в химические органические соединения имеют огромное значение как в химической промышленности, так и в процессе аккумуляции углерода в экосистемах [46]. Эта конверсия требует активации термодинамически стабильной CO_2 комплексами металлов в различных редокс-состояниях или металлоферментами [47], а в последнее время интенсивно развиваются исследования органокатализаторов (не содержащих металлы) как координационных субстратов для связывания и активации CO_2 (например, [48]). Тем не менее уделяется достаточно мало внимания к изучению химической автокаталитической фиксации CO_2 – процесса, повсеместно распространенного в хемосинтетических микроорганизмах [49]. Именно в автокаталитических циклах фиксации CO_2 можно наблюдать реально существующий в природе металло- и органокатализ [50].

На диаграмме химических потенциалов CO_2 и H_3PO_4 (рис. 5) парагенезис фосфоенолпируват–малат располагается в достаточно ограниченном диапазоне химических потенциалов CO_2 и H_3PO_4 (в центре диаграммы) и развивается в направлении рассматриваемых метаболических систем (рис. 1) при различных колебаниях величин химических потенциалов. Так, повышение химического потенциала фосфора приводит к появлению фаз 3-фосфоглицерата и глицеральдегидфосфата (формирующийся при низком химическом потенциале CO_2), а эти соединения (фосфорилированные кислота и альдегид) являются инициаторами системы глюконеогенеза и ВПФ-цикла. Следует отметить, что глицеральдегидфосфат является одним из основных центров развития эволюционно древней неокислительной ветви пентозофосфатного пути с образованием ряда фосфорилированных сахаров [51]. Понижение химического потенциала фосфора приводит к исчезновению парагенезиса фосфоенолпируват–малат и появлению парагенезисов фосфоенолпируват–пируват (при понижении μ_{CO_2}) и фосфоенолпируват–оксалоацетат (при повышении μ_{CO_2}). В общем повышение химического потенциала CO_2 приводит к карбоксилированию соединений и их парагенезисов с образованием узловых фации – центра развития фосфорного метаболизма (малат–оксалоацетат–фосфоенолпируват). В этой фации, как это следует и из диаграмм (рис. 3, 4), автокаталитический парагенезис оксалоацетат–фосфоенолпируват также является «парагенезисом бифуркации», определяющим направление естественного отбора примитивных метаболических путей глюконеогенеза и фиксации CO_2 . Согласно рис. 1 фосфоенолпируват, оксалоацетат и пируват представляют собой «турникет-подобную» вертушку, т.е. химический механизм, позволяющий изменять направление развития метаболических систем.

ЗАРОЖДЕНИЕ АРХАИЧЕСКИХ СИСТЕМ ГЛЮКОНЕОГЕНЕЗА И ФИКСАЦИИ CO_2 В ПРЕДКОВЫХ ТАКСОНАХ БАКТЕРИЙ

Дикарбоновая кислота – малат – рассматривалась нами ранее [16] как точка бифуркации, определяющая развитие сопряженных модулей автокаталитических циклов в направлении устойчивых протометаболических систем под контролем температуры, давления и химических потенциалов H_2 , CO_2 , H_2O , H^+ окружающей гидротермальной среды. Из диаграммы (рис. 5) следует, что малату свойственно находиться в парагенезисе как с фосфорилированными ком-

понентами системы глюконеогенеза (глицеральдегидфосфат, 3-фосфоглицерат, фосфоенолпируват), так и с компонентами автотрофных ВЦ- и 3-ГП-циклов фиксации CO_2 (пируват, оксалоацетат). В эволюционном контексте образующиеся парагенезисы оксалоацетат–3-фосфоглицерат–фосфоенолпируват (рис. 3, 4) и малат–3-фосфоглицерат–глицеральдегидфосфат–фосфоенолпируват (рис. 5) являются узловыми микромодулями системы С–Н–О–Р, приводящими к развитию архаических систем глюконеогенеза и ВПФ-цикла. В этом CO_2 -ассимилирующем цикле, функционирующем в аноксигенных, фотоавтотрофных бактериях, принадлежащих к типу *Chloroflexi* (а также в пурпурных бактериях, цианобактериях и хлоропластах), 3-фосфоглицерат является ключевым интермедиатом.

В современном *Chloroflexi* функционируют два пути фиксации CO_2 – ВПФ-цикл (семейство *Oscillochloridaceae* [52]) и 3-ГП-цикл (семейство *Chloroflexaceae* [49]). Зарождение предковых таксонов семейства *Chloroflexaceae* на основе 3-ГП-цикла в качестве ядра центрального метаболизма рассмотрено в работе [21], а из диаграмм $\mu_{\text{CH}_4} - \mu_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ и $\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (рис. 3, 4) следует, что фация архаического 3-ГП-цикла образуется из фации с парагенезисом фосфоенолпируват–оксалоацетат при понижении химического потенциала фосфора, а фация архаического ВПФ-цикла при его повышении, и, видимо, эти реакции полностью обратимы. Следовательно, этот парагенезис находится в фации бифуркации, определяющей естественный отбор различных стратегий автотрофной фиксации CO_2 в зависимости от химических потенциалов фосфора и водорода и/или метана окружающей среды. Отрицательная обратная связь определяет устойчивость этого парагенезиса и возможность его дивергенции в направлении 3-ГП- и ВПФ-циклов. Мы предполагаем, что эти автокаталитические системы фиксации CO_2 в ранней химико-биологической эволюции становились ядрами центрального метаболизма возникающих предковых семейств *Chloroflexaceae* (3-ГП-цикл) и *Oscillochloridaceae* (ВПФ-цикл) внутри филогенетически древней ветви *Chloroflexi* [53].

Необычная альдолаза–фруктозо-1,6-бифосфат-альдолаза/фосфатаза, осуществляющая реакцию превращения триозофосфатов в фруктозо-1,6-бифосфат, рассматривается в работе [54], в которой постулируется ее древнее происхождение в предковых таксонах *Aquificae*, *Chloroflexi* и *Thermotogae*. Сама реакция полностью обратима, однако дальнейшее превращение фруктозо-1,6-бифосфата в стабильный фрукто-

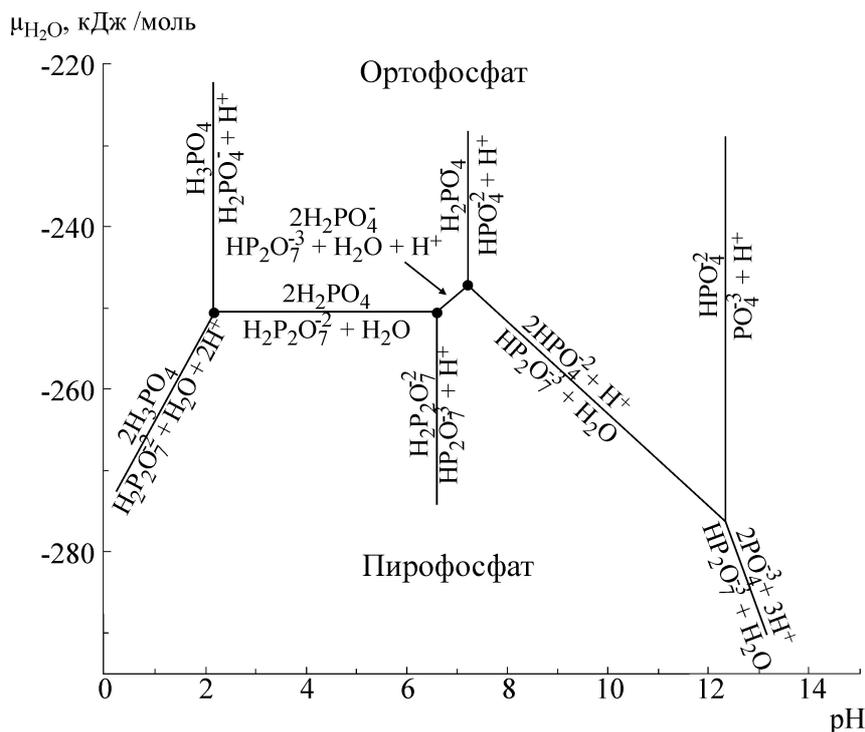


Рис. 6. Диаграмма химических потенциалов H^+ и H_3PO_4 ($\mu_{H^+} = -\lg H^+$). Стандартные условия: $T = 298\text{ K}$, $P = 1\text{ бар}$. Свободные энергии образования согласно [33].

зо-6-фосфат полностью необратимо (рис. 1), что существенно определяет однонаправленность процесса глюконеогенеза, который эволюционно предшествует зарождению гликолиза [55].

В дальнейшем было бы перспективно рассмотреть образование пути глюконеогенеза и пентозофосфатных циклов с использованием пирофосфата ($H_4P_2O_7$) в качестве химического потенциала (парциальной энергии) или в качестве субстрата (фазы), так как возможность образования его в архейских гидротермальных системах очень вероятна. Еще в 60-х годах прошлого века была обнаружена способность пирофосфата использовать энергию своей макроэргической связи темновым реакциям фотосинтеза, что свидетельствует о возможности функционирования пирофосфата в качестве ранней альтернативы аденозинтрифосфату [56,57]. Отмечается, что процесс конденсации ортофосфата приводит к образованию пирофосфата и трифосфата в микромолекулярных концентрациях в непосредственной близости от гидротермальных океанических выбросов [58]. В современных гидротермальных щелочных вулканических зонах, подобных Марианской глубоководной дуге на западе Тихого океана, обнаружены значительные количества Fe^{2+} , Na^+ и Mg^{2+} , что в принципе соответствует первичному архейскому океану [42,59–62]. Счи-

тается, что пирофосфат путем дегидратации протонированного ортофосфата формировался именно в условиях первичного образования океанической коры при низких соотношениях вода–порода [63,64]. На диаграмме, рис. 6, приведены условия образования различных форм соединений фосфора в зависимости от величины химического потенциала воды и pH. При низком химическом потенциале воды различные формы протонирования пирофосфата образуются в очень широком диапазоне кислотности окружающей среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фундаментальная роль фосфорилированных углеводов (субстратов роста) и фактическая универсальность их немногочисленных метаболических взаимопревращений предполагает их происхождение на очень ранней эволюционной стадии. Возникновение жизни датируется периодом от 4,1 до 3,5 млрд лет назад, когда были обнаружены первые следы жизни (например, [65]), и предполагается, что архейский океан в этот период времени был обогащен феррионами и фосфатами [40,66,67].

Возможность эволюционно раннего глюконеогенеза косвенно поддерживается данными о металл-катализируемом образовании трехугле-

родных фосфорилированных сахаров и пирувата [68,69], а широко распространенная роль неферментативного катализа в фосфорном метаболизме рассматривается в работе [70]. Следует отметить, что как неферментативные, так и ферментативные реакции базируются на одинаковых фундаментальных термодинамических законах.

Экспериментальный анализ условий образования и стабильности фосфорилированных интермедиатов в пентозофосфатном пути приведен в работе [67]. Реакции фосфорилированных углеводов (их взаимопревращения) были исследованы в условиях предположительного архейского океана, основанные на данных химического состава осадочных пород в этот период времени. Показано, что простые неорганические ионы (Fe(II), Co(II), Ni(II), Mo(IV)), обнаруженные в породах архейского периода, могут катализировать реакции, наблюдаемые в современных метаболических путях. Сделан вывод о том, что железо (концентрация от 20 мкМ до 5 мкМ) являлось наиболее предпочтительным катализатором реакций метаболизма субстратного фосфорилирования в раннем неоксигенированном архейском океане. В современных условиях флюиды углеводородов и фосфатов формируются в щелочных магматических очагах, расположенных на большой глубине, в депрессиях окраинных морей, ограниченных разломами, падающими к центру взброшенного фундамента [71,72]. Предполагается, что их вынос в архейскую океаническую и континентальную кору и развитие С–Н–О- и С–Н–О–Р-систем явился основой образования первичных сопряженных модулярных систем метаболизма. В отличие от других конструкций модулярные системы метаболизма значительно более способны к эволюционному развитию, что достаточно полно обосновывается в работах [73,74].

Таким образом, модули центрального метаболизма складываются из парагенезисов определенных веществ (микромодулей – ассоциаций химических соединений, которые непременно функционируют вместе), а образовавшиеся модули в свою очередь находятся в парагенезисе друг с другом в определенных физико-химических условиях, формируя ядро первичного метаболизма. Малат, оксалоацетат, пируват и фософенолпируват (рис. 1) являются обратимым «турникет-подобным» механизмом переключения направления реакций. Изменение внешних условий приводит сопряженную модулярную автокаталитическую систему к развитию в направлении, наиболее благоприятствующем этим изменениям с образованием различных метаболических систем. Химическая

С–Н–О-система приобретает новые «слои» из фосфора, азота и серы. В приведенной работе демонстрируется только фосфорный «слой», являющийся источником снабжения энергией процессов протометаболизма.

Развитие теоретических представлений и расчетов параметров устойчивости парагенезисов компонентов автокаталитических сопряженных циклов фиксации CO₂ позволяет приступить к экспериментальному исследованию подобных систем на основе химической активации термодинамически устойчивой CO₂ автокаталитическими органокатализаторами (оксо- и кетокислоты, а также триозофосфаты) и органокомплексами переходных металлов в различных редокс-состояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований: «Эволюция органического мира и планетарных процессов»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. В. Войткевич, *Возникновение и развитие жизни на Земле* (Наука, М., 1988).
2. H. P. Scott, R. J. Hemley, H. K. Mao, et. al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **101**, 14023 (2004).
3. А. А. Маракушев и С. А. Маракушев, Докл. РАН **406** (4), 521 (2006).
4. C. Zhang and Z. Duan, Geochim. Cosmochim. Acta **73**, 2089 (2009).
5. Н. А. Кудрявцев, *Генезис нефти и газа* (Недра, Ленинград, 1973).
6. P. N. Kropotkin, Intern. Geol. Rev. **27**, 1261 (1985).
7. T. Gold, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **89**, 6045 (1992).
8. А. А. Marakushev, Earth Science Frontiers (China University of Geosciences, Beijing) **7** (1), 53 (2000).
9. G. P. Glasby, Res. Geol. **56** (1), 83 (2006).
10. А. А. Маракушев и С. А. Маракушев, Литология и полезные ископаемые **5**, 505 (2008).
11. А. А. Marakushev and S. A. Marakushev, in *Man and the Geosphere*, Ed. by I. V. Florinsky (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010), pp. 3–31.
12. А. А. Marakushev, Astronom. Astrophys. Trans. **24** (6), 507 (2005).
13. H. Gomi, K. Ohta, K. Hirose, et.al., Phys. Earth Planet. Inter. **224**, 88 (2013).
14. P. Zhang, R. E. Cohen, and K. Haule, Nature **517**, 605 (2015).
15. S. A. Marakushev and O. V. Belonogova, J. Theoret. Biol. **257**, 588 (2009).
16. S. A. Marakushev and O. V. Belonogova, Orig. Life Evol. Biosph. **43**, 263 (2013).
17. C. de Duve, *Blueprint for a Cell* (Neil Patterson Publishers, Burlington, NC, 1991).
18. J. G. Ferry and C. H. House, Mol. Biol. Evol. **23**(6), 1286 (2006).

19. A. W. Schwartz, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **361**(1474), 1743 (2006).
20. С. А. Маракушев и О. В. Белоногова, *Вестн. МГУ Сер. 2. Химия* **51** (3), 254 (2010).
21. С. А. Маракушев и О. В. Белоногова, *Докл. РАН* **439** (2), 263 (2011).
22. Д. С. Коржинский, *Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов* (Изд-во АН СССР, М., 1957).
23. Д. В. Гиббс, *О равновесии гетерогенных веществ. Термодинамические работы* (Гостехиздат, М.-Л., 1950).
24. D. S. Korzhinskii, *Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals* (Consultants Bureau, New York, 1959).
25. A. A. Marakushev and L. L. Perchuk, *Geol. J.* **5**, 1 (1966).
26. А. А. Маракушев и С. А. Маракушев, в сб. «Система «Планета Земля» (нетрадиционные вопросы геологии)», *XIII научный семинар 2005 г.*, под ред. А. Е. Федорова (МГУ, М., 2005), сс. 27–43.
27. С. А. Маракушев, *Докл. РАН* **418** (3), 412 (2008).
28. С. А. Маракушев и О. В. Белоногова, *Биофизика* **54** (4), 748 (2009).
29. D. S. Korzhinskii, *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 829 (1966).
30. E. L. Shock, *Orig. Life Evol. Biosph.* **22**, 67 (1992).
31. H. C. Helgeson, A. M. Knox, C. E. Owens, and E. L. Shock, *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**(14), 3295 (1993).
32. E. H. Oelkers, H. C. Helgeson, E. L. Shock, et.al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24** (4), 1401 (1995).
33. J. P. Amend and E. L. Shock, *FEMS Microbial. Rev.* **25**, 175 (2001).
34. E. L. Shock, *Orig. Life Evol. Biosph.* **20**, 331 (1990).
35. E. L. Shock, T. Mc Collom, and M. D. Schulte, *Org. Life Evol. Biosph.* **25**, 141 (1995).
36. E. L. Shock and M. D. Schulte, *J. Geophys. Res.* **103**, 28513 (1998).
37. G. R. Desiraju, *Nat. Mater.* **1**, 77 (2002).
38. V. V. Brazhkin, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 9643 (2006).
39. J. S. Seewald, *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1641 (2001).
40. P. Van Cappellen and E. D. Ingall, *Science* **271**, 493 (1996).
41. K. O. Konhauser, S. V. Lalonde, L. Amskold, and H. D. Holland, *Science* **315**, 1234 (2007).
42. W. Li, A. D. Czaja, M. J. Van Kranendonk, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **120**, 65 (2013).
43. M. L. Mavrouniotis, *J. Biol. Chem.* **266**, 14440 (1991).
44. R. A. Alberty, *J. Phys. Chem. B* **105**, 7865 (2001).
45. V. Srinivasan and H. G. Morowitz, *Biol. Bull.* **217**, 222 (2009).
46. T. Sakakura, J.-C. Choi, and H. Yasuda, *Chem. Rev.* **107**, 2365 (2007).
47. A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, et.al., *Chem. Rev.* **113** (8), 6621 (2013).
48. H. Xing, Y. Yan, Q. Yang, et.al., *J. Phys. Chem. C* **117**, 16012 (2013).
49. M. Hugler and S. M. Sievert, *Ann. Rev. Mar. Sci.* **3**, 261 (2011).
50. R. Braakman and E. Smith, *PLoS Comput. Biol.* **8** (4), 1 (2012).
51. A. Stincone, A. Prigione, T. Cramer, et al., *Biol. Rev.* (in press).
52. R. N. Ivanovsky, Y. I. Fal, I. A. Berg, et. al., *Microbiology* **145**, 1743 (1999).
53. T. Cavalier-Smith, *Phil. Trans. R. Soc. B* **365**, 111 (2010).
54. R. F. Say and G. Fuchs, *Nature* **464**, 1077 (2010).
55. R. S. Ronimus and H. W. Morgan, *Archaea* **1**, 199 (2003).
56. M. Baltscheffsky, *Nature* **216**, 241 (1967).
57. H. Baltscheffsky, in *Origin and evolution of biological energy conversion*, Ed. by H. Baltscheffsky (VCH, New York, 1996), pp. 1–9.
58. Y. Yamagata, H. Watanabe, M. Saitoh, and T. Namba, *Nature* **352**, 516 (1991).
59. M. J. Mottl, S. C. Komor, P. Fryer, and C. L. Moyer, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **4** (11), 9009 (2003).
60. M. J. Mottl, C. G. Wheat, P. Fryer, et.al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4915 (2004).
61. N. G. Holm and A. Neubeck, *Geochem. Trans.* **10**, 9. (2009).
62. А. А. Маракушев и С. А. Маракушев, в сб. *Система «Планета Земля»: XX лет семинару Система «Планета Земля»*, под ред. А. Е. Федорова (ЛЕНАНД, М., 2014), сс. 20–32.
63. B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, L. A. Boatner, and J. O. Ramey, *J. Non-Cryst. Solids* **159**, 121 (1993).
64. G. Arrhenius, B. Sales, S. Mojzsis, and T. Lee, *J. Theor. Biol.* **187**, 503(1997).
65. D. Wacey, M. R. Kilburn, M. Saunders, et. al., *Nat. Geosci.* **4**, 698 (2011).
66. M. A. Pasek, J. P. Harnmeijer, R. Buick, et. al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** (25), 10089 (2013).
67. M. A. Keller, A. V. Turchyn, and M. Ralser, *Mol. Syst. Biol.* **10** 725 (2014).
68. S. Pitsch, A. Eschenmoser, B. Gedulin, et.al., *Orig. Life Evol. Biosph.* **25**, 297 (1995).
69. G. D. Cody, *Science* **289**, 1337 (2000).
70. M. A. Keller, G. Piedrafita, and M. Ralser, *Curr. Opin. Biotechn.* **34**, 153 (2015).
71. А. А. Маракушев, В. Г. Моисеенко, В. Г. Сахно и И. А. Тарарин, *Рудно-петрологические комплексы Тихого океана* (Дальнаука, Владивосток, 2005).
72. А. А. Маракушев и С. А. Маракушев, *Электронный журн. «Глубинная нефть»* **1** (10), 1486 (2013). (<http://journal.deepoil.ru/index.php/2012-04-04-03-42-06/2013/1-10>).
73. R. Braakman and E. Smith, *Phys. Biol.* **10**, 1 (2013).
74. J. Clune, J.-B. Mouret, and H. Lipson, *Proc. Roy. Soc. B* **280**, 20122863 (2013).

Chemical Potentials of Hydrothermal Systems and Formation of Coupled Modular Metabolic Pathways

S.A. Marakushev and O.V. Belonogova

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

According to Gibbs J.W. the number of independent components is the least number of those chemical constituents, by combining which the compositions of all possible phases in the system can be obtained, and at the first stages of development of the primary metabolism of the three-component system C–H–O different hydrocarbons and molecular hydrogen were used as an energy source for it. In the Archean hydrothermal conditions under the action of the phosphorus chemical potential the C–H–O system was transformed into a four-component system C–H–O–P setting up a gluconeogenic system, which became the basis of power supply for a protometabolism, and formation of a new cycle of CO₂ fixation (reductive pentose phosphate pathway). It is shown that parageneses (association) of certain substances permitted the modular constructions of the central metabolism of the system C–H–O–P and the formed modules appear in association with each other in certain physicochemical hydrothermal conditions. Malate, oxaloacetate, pyruvate and phosphoenolpyruvate exhibit a turnstile-like mechanism of switching reaction directions.

Key words: chemical potentials, parageneses, autocatalytic cycles, hydrothermal systems, gluconeogenesis, CO₂ fixation