

Е. К. МАРХИНИН, Н. Е. ПОДКЛЕТНОВ

ЯВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ИЗВЕРЖЕНИИ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК

(Представлено академиком А. И. Опариным 4 V 1977)

Сравнение условий лабораторных работ по абиогенному синтезу предбиологических систем с условиями, существующими в пеплово-газовых вулканических тучах, натолкнуло на мысль об их подобии.

Как известно, пионер этих модельных опытов Миллер (¹) в 1953 г. получил аминокислоты, пропуская через смесь водяного пара, водорода, аммиака и метана электрические разряды. Позднее Харада и Фокс (²) получили ряд аминокислот, пропуская ту же смесь газов через раскаленный (с температурой порядка 1000°) песок.

В пеплово-газовых тучах, образующихся во время извержений вулканов, также присутствуют все необходимые для образования предбиологических систем газовые компоненты: водяной пар, водород, аммиак, соединения углерода — метан и другие углеводороды, окислы углерода. В эту смесь входят также сера и ее соединения и галлоидные соединения. Газ составляет 3—4% от веса находящихся в нем пепловых частиц. Пепловые частицы представлены вулканическим стеклом, кристалликами плагиоклаза, пироксенов, магнетита. Так как они обычно мелки, их общая суммарная поверхность колоссальна. Так, например, для пеплов, извергнутых в 1975—1976 г. вулканом Толбачик, она была порядка 100 млн км².

Эта поверхность может служить ареной для реакций между газовыми компонентами, а минеральные частицы — катализаторами этих реакций. Кроме того, пеплово-газовые тучи характеризуются зонами различной температуры (примерно от 1000° до температуры окружающего воздуха), различного давления (от первых сотен атмосфер до нормального) и электрических разрядов большой мощности. Возможно, не малую роль в синтезе сложных органических соединений в вулканическом процессе играют ударные волны.

На основании всего изложенного мы пришли к выводу, что пеплово-газовые вулканические тучи являются по существу многокилометровыми мощными природными химическими реакторами пульсирующего действия с флюидизированным катализатором (широко применяемым в нефтеперерабатывающей промышленности), широким диапазоном температур, давлений, электрических разрядов, ударных волн и быстрым выводом продуктов реакций из реакционной сферы. Такой реактор показан на рис. 1.

В связи с этим была проведена проверка продуктов вулканических извержений на присутствие в них сложных органических соединений. Такая работа проделана авторами на материале ряда вулканов Тихоокеанского геодинамического пояса (³). При этом в продуктах вулканических извержений были обнаружены в больших количествах сложные органические соединения. Они представляли собой две группы — тяжелые углеводороды и полициклические. в том числе гетероатомные, соединения, с одной стороны, и аминокислоты и другие, названные предбиологическими, соединения — с другой стороны. В связи с этим значительный интерес представляла проверка продуктов извержения вулкана Толбачик на присутствие в них органического вещества, в основном главных представителей двух упомянутых групп — аминокислот и тяжелых углеводородов.

Извержение вулкана Толбачик, находящегося на Камчатке, представляет собой уникальное, по характеру извержения и его масштабам, природное явление; оно продолжалось в период 1975—1976 гг. около полутора лет. В настоящей статье освещаются вопросы, связанные с изучением органического вещества, обнаруженного в ювенильном пепле и вулканических бомбах, отобранных при извержении этого вулкана на Северном и Южном прорывах (⁴). Пепел собирался в широкогорлые стеклянные



Рис. 1. Природный химический реактор предбиологических соединений - пеплово-газовая туча вулкана Толбачик (Северный прорыв, 1975 г.). Фотография Н. Л. Смелова

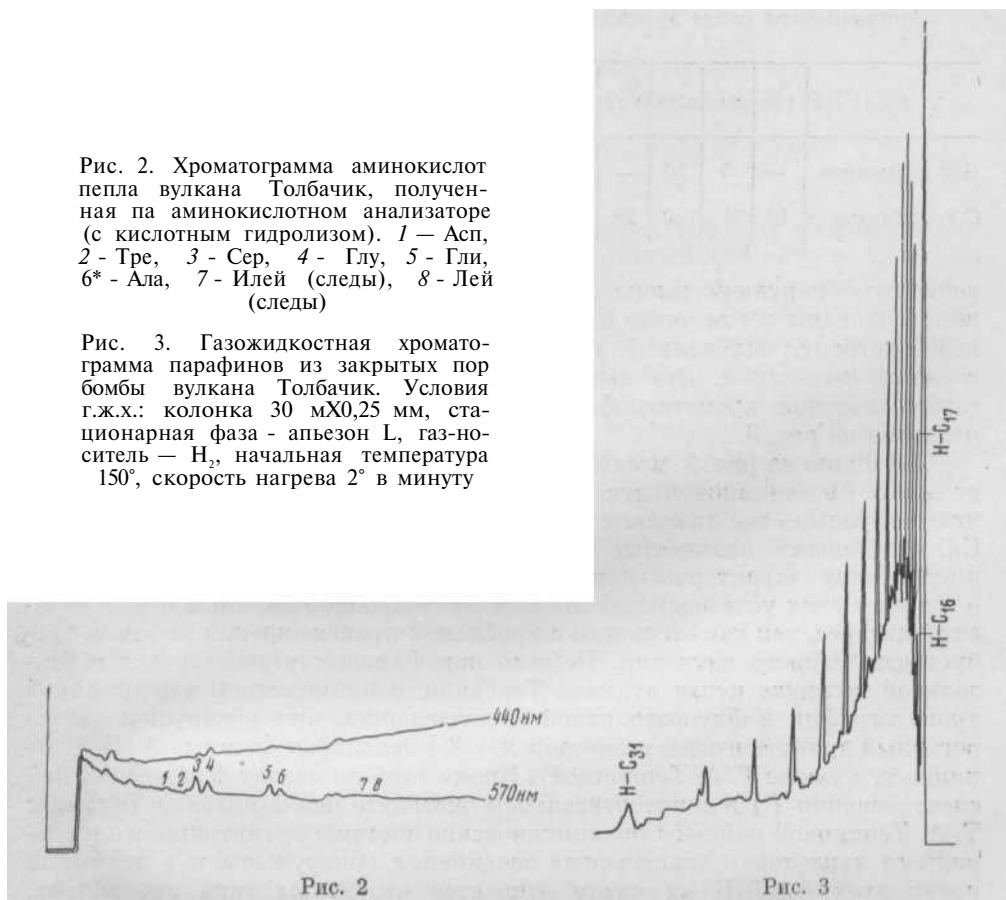
банки во время пеплопада. По данным микробиологического анализа, отобранный пепел был практически стерильным. Для представления о количестве органического вещества, содержащегося в пирокластическом материале (пепел, бомбы, шлак), определялось содержание органического углерода ($C_{орг}$) в вулканических бомбах, представляющих собой выброшенные вулканом остывшие куски расплавленной магмы (не разорвавшиеся под влиянием содержащихся в них газов). $C_{орг}$ находилось в пределах от 0,04 до 0,09 вес. % при среднеарифметическом показателе $C_{орг}$, равном 0,07 вес. %. Отсюда общее количество $C_{орг}$ за все время извержения составило $2,72 \cdot 10^9$ т (количество пирокластического материала) $\times 0,07 \cdot 10^{-2}$ 1,9 млн т.

Для определения аминокислот 250 г ювенильного пепла кипятили в течение 5 час. с 300 мл 80%-ного этилового спирта. Образовавшийся раствор отделяли от пепла и упаривали досуха. Полученный осадок растворяли в 6 мл воды, 1 мл этого раствора брали для анализа свободных аминокислот и 1 мл — для гидролиза и последующего определения связанных аминокислот.

Для гидролиза 1 мл указанного раствора упаривали досуха, приливали 2 мл 5,7 N HCl, продували аргоном и гидролизовали в запаянной стеклянной ампуле нагреванием в течение 20 час. при температуре 105°; затем упаривали досуха и растворяли в 2 мл воды. Количественное и качественное определение аминокислот проводили на аминокислотном анализаторе «Биотроник» LC40 (ФРГ). Кислые и нейтральные аминокислоты выделяли на колонке с катионитом «Аминекс» А-6, а основные — на катионитах

Рис. 2. Хроматограмма аминокислот пепла вулкана Толбачик, полученная на аминокислотном анализаторе (с кислотным гидролизом). 1 — Асп, 2 - Тре, 3 - Сер, 4 - Глу, 5 - Гли, 6* - Ала, 7 - Илей (следы), 8 - Лей (следы)

Рис. 3. Газожидкостная хроматограмма парафинов из закрытых пор бомбы вулкана Толбачик. Условия г.ж.х.: колонка 30 мХ0,25 мм, стационарная фаза - апьезон L, газ-носитель — Н₂, начальная температура 150°, скорость нагрева 2° в минуту



«Хромекс» VA-9. Для элюирования кислых и нейтральных аминокислот применяли Na-цптротносолянокислый буферный раствор с рН 3,25 и 4,25. Элюирование основных аминокислот осуществили тем же буфером с рН 5,28. Регистрацию всех аминокислот, кроме пролина, производили по оптической плотности при 570 нм. регистрацию пролина — при 440 нм. Для идентификации использовали две стандартные смеси (концентрация каждого компонента смеси составляла 12 нМ). Полученные результаты показаны в табл. 1 (см. также рис. 2). Как видно из табл. 1, в пепле вулкана Толбачик найдены четыре свободные аминокислоты: треонин, серии, глицин и алапп. Из табл. 1 видно также, что в пепле вулкана Толбачик наряду со свободными аминокислотами содержатся и связанные аминокислоты (характер связи этих соединений пока не определен). Они состоят из следующих 8 аминокислот: аспарагиновая кислота, треонин, серии, глутаминовая кислота, глицин, аланин, изолейцин, лейцин. Содержание свободных и связанных аминокислот (по данным табл. 1) в пепле составляет $0,8 \cdot 10^{-5}$ вес. %. Отсюда количество аминокислот, образовавшихся за все время извержения вулкана Толбачик, $1,28 \cdot 10^9$ т (вес пепла за время извержения) $\times 0,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2} = 102,4$ т.

Помимо аминокислот, вначале пепел, а затем и бомбы, собранные при Толбачинском извержении, были проверены на содержание тяжелых углеводов. Для этого проводилась экстракция пепла и измельченных бомб кипящим хлороформом. При этом из пепла в аппарате Сокслета (50 час.) было выделено органическое вещество с выходом (считая не очищенный от элементарной серы экстракт) 0,012 вес. %. Органическое

Таблица 1
Аминокислоты пепла вулкана Толбачик, экстрагированные из 250 г пепла
(нмол)

	Асп	Тре	Сер	Глу	Про	Гля	Ала	Вал	Илей	Лей	Тир	Фен	Лиз	Гис	Арг
Без гидролиза	—	4	20	—	—	18	12	—	—	—	—	—	—	—	—
С гидролизом	10	9	40	28	—	31	24	—	следы		—	—	—	—	—

вещество обнаружено также (С. Н. Белецкой, ВНИГРИ) и в бомбах вулкана Толбачик, в том числе и в закрытых порах этих бомб. Хлороформенный экстракт, полученный из закрытых пор этих бомб, обрабатывался горячим *n*-гексаном. Эта вытяжка изучалась при помощи капиллярной газожидкостной хроматографии. Полученная при этом хроматограмма показана на рис. 3.

Как видно из рис. 3, исследованное органическое вещество представляет собой многокомпонентную смесь, причем в этой смеси присутствуют углеводороды — все гомологи нормальных парафинов, начиная от C_{26} до C_{31} и небольшое количество изопарафинов. Соотношения углеводородов в этом ряду характерны для соединений нефтяного характера. Вопрос о генезисе этих углеводородов представляет большой научный и практический интерес, так как он связан с проблемой происхождения нефти, и требует дальнейшего изучения. Помимо парафиновых углеводородов в бензольной вытяжке пепла вулкана Толбачик, с применением тонкослойной хроматографии и флуоресцентной спектроскопии, был обнаружен канцерогенный ароматический углеводород — 3,4-бензпирен (данные А. П. Ильницкого, а также Т. А. Теплицкой). Кроме того, по методу флуоресцентной спектроскопии⁶ в спиртобензольном экстракте пепла вулкана Толбачик Т. А. Теплицкой найдены полициклические системы ароматического и гибридного характера. Аналогичные соединения обнаружены и в закрытых порах этих бомб. К их числу относятся структуры типа аценафтена, флуорантен, пирен, 1,12-бензперилен, коронен.

Полученные результаты позволяют начать изучение процессов биохимической эволюции в районах активного вулканизма. На основании изложенных в настоящем докладе фактов можно сказать, что эволюция предбиологических систем, приводящая в конечном счете к переходу от неживой материи к живой, начинается с вулканического процесса.

Эту работу мы рассматриваем как дальнейшее развитие теории происхождения жизни академика А. И. Опарина.

Институт вулканологии
Дальневосточного научного центра Академии наук СССР
Петропавловск-Камчатский

Поступило
4 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

¹ S. L. Miller, Science, v. 117, 528 (1953). ² К. Харада, С. Фокс, В сб.: Происхождение предбиологических систем, М., «Мир», 1966. ³ Е. К. Мархинин, Н. Е. Подклетнов, А. И. Збруева, ДАН, т. 222, № 6, 1438 (1975). ⁴ С. А. Федотов, А. П. Хренов, А. М. Чирков, ДАН, т. 228, № 5, 1193 (1976). ⁵ Тен Хак Мун, Т. И. Кузякина, ДАН, т. 231, № 1, 232 (1976). ⁶ Т. А. Теплицкая, Квазилинейные спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей, М., Изд-во МГУ, 1971.