

О СОСТАВАХ ЗЕМНЫХ АТМОСФЕРЫ И ГИДРОСФЕРЫ В ПЕРИОД ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЖИЗНИ

А.П. Дегтярёв

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия

Эл. почта: *degtyarev_a@mail.ru*

Статья поступила в редакцию 12.10.2025; принята к публикации 14.11.2025

Вопрос о возникновении земной жизни наталкивается на ряд не решенных теоретических трудностей. Одна из них состоит в том, что до сих пор не ясны геохимические условия, в которых возникла жизнь. С биохимических позиций требуется среда, в которой присутствовали бы в значительных количествах восстановленные формы азота (аммиак, аммоний, циановодород) в сочетании с фосфатом, формальдегидом. В условиях современной Земли таких геохимических условий нет. Вторая трудность в том, что аммиак в атмосфере довольно быстро распадается благодаря фотолузу. Еще одна трудность в том, что фосфат высаживается ионами железа, кальция, так что присутствие их в океане исключает накопление фосфата. В данной работе предлагается непротиворечивый вариант, при котором нужные геохимические условия соблюдены. Проблема неустойчивости аммиака в атмосфере обходится положением, что восстановленный азот концентрировался в морской среде в виде аммония, скомпенсированного ионами хлора. Делается вывод, что современный хлоридно-натриевый состав океана сформировался из аммонийно-хлоридного путем постепенного вытеснения аммиака в атмосферу поступающими с континента ионами натрия. Высокие значения pH, задаваемые свободным аммиаком и гидрокарбонатом Na, позволяли очистить океан от ионов Ca^{2+} и Fe^{2+} , давая возможность накапливаться фосфату. Длительное присутствие аммония в воде и аммиака в атмосфере дало время возникнуть жизни. Предполагается разреженная (0,35–0,45 бар) водяно-углекислотно-азотная атмосфера с небольшим содержанием аммиака и метана. Приводятся данные по космохимии, метеоритике и планетологии, которые указывают на возможность появления хлорида аммония и фосфата в экзосфере ранней Земли. В подтверждение гипотезы дается сравнение резервуаров C, N, Cl в экзосферах Земли и Венеры. Сделан вывод, что исходные резервуары на двух планетах были близки, причем резервуары N и Cl на обеих планетах были коррелированы.

Ключевые слова: возникновение жизни, прогенот, катархей, архейская атмосфера, возникновение океана, сравнительная планетология.

ON THE COMPOSITION OF EARTH'S ATMOSPHERE AND HYDROSPHERE DURING THE ORIGIN OF LIFE

A.P. Degtyarev

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, Russia

E-mail: *degtyarev_a@mail.ru*

The issue of the origin of life on the Earth is confronted by a number of theoretical challenges. One of them is that the geochemical conditions in which life arose are still not clear. From a biochemical point of view, it is necessary to have an environment in which the reduced nitrogen forms (ammonia, ammonium, and hydrogen cyanide) combined with phosphate and formaldehyde are present in significant quantities. In the environments of the modern Earth, such geochemical conditions do not exist. The second difficulty is that, in the atmosphere, ammonia readily decomposes due to photolysis. Another difficulty is that the phosphate is deposited by iron and calcium ions, so their presence in the ocean precludes the accumulation of phosphate. This paper proposes a consistent option making it possible for the necessary geochemical conditions to be met. The instability of ammonia in the atmosphere is circumvented by the proposal that the reduced nitrogen was concentrated in the marine environment as ammonium neutralized by chloride ions. It is assumed that the current chloride-sodium composition of the ocean was formed by the gradual expulsion of ammonia into the atmosphere by sodium ions of terrestrial origin. The high pH values caused by free ammonia and sodium bicarbonate allowed the ocean to be cleared of Ca^{2+} and Fe^{2+} ions, allowing phosphate to accumulate. The prolonged presence of ammonium in water and of ammonia in the atmosphere gave time for life to emerge. It is assumed that there was a sparse (0.35 - 0.45 bar) atmosphere rich in water, carbon dioxide, and nitrogen and depleted of ammonia and methane. Cosmochemistry, meteorology and planetology data suggest the possibility of the presence of ammonium chloride and phosphate in the early Earth's exosphere. To confirm the hypothesis, C, N, and Cl reservoirs in the exospheres of Earth and Venus are compared. It is concluded that the original reservoirs on the two planets were close, with reservoirs N and Cl on both planets correlated.

Keywords: origin of life, progenote, Hadean, Archean atmosphere, origin of ocean, comparative planetology

ВВЕДЕНИЕ

Современные гипотезы о возникновении земной жизни сталкиваются с рядом теоретических трудностей, одна из которых заключается в том, что не ясна геохимическая обстановка в момент возникновения жизни. Все существующие формы жизни построены из органических молекул, существенными компонентами которых являются аминогруппы в аминокислотах, восстановленные формы азота в азотистых основаниях и фосфатные группы в РНК, ДНК, АТФ, НАДФ, НАД, ФАД. В соответствии с «принципом минимальной, не снижаемой сложности» предполагается, что прогенот (первая гипотетическая форма жизни) не мог обладать механизмами синтеза аминогрупп из молекулярного азота. Точно так же он не мог обладать механизмами концентрирования фосфатных групп. Единственное, что должен был уметь первый организм это самокопироваться, используя небиологические органику и энергетические молекулы. Дадим такое определение прогенота: это простейшая органическая самокопирующаяся единица (информационная молекула), способная к дальнейшему эволюционированию.

Проблема в том, что сложно представить геохимическую обстановку, где сочетались бы наличие фосфата, аммония (аммиака), HCN как предшественника азотистых оснований, формальдегида как предшественника рибозы, причем в заметных концентрациях. Фосфат высаживается рядом ионов, в том числе такими как Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} . Аммиак в атмосфере под действием солнечной радиации быстро распадается на водород и азот, причем водород безвозвратно диссипирует в космическое пространство.

Реконструкции геохимической обстановки ранней Земли, на фоне которой возникла первая жизнь, и посвящена данная статья. Эта обстановка, радикально отличающаяся от современной, не оставила никаких следов в геологической летописи: все они были стерты последующими масштабными процессами магматического и эрозионного преобразования земной коры. Однако, попытки реконструкции не безнадежны: с привлечением данных астрофизики, метеоритики, теории образования Солнечной системы, сочетая их с возможностями геохимии и наработками эволюционной биохимии можно попытаться восстановить раннее прошлое нашей планеты. Но прежде чем обратиться непосредственно к заявленной в названии теме, будет не лишним кратко обрисовать современные теоретические знания о самой ранней земной жизни. Также необходимо проанализировать более широкую тему образования Земли вообще и ее атмо-гидросферы в частности.

LUCA И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ГЕНЕТИКА

Молекулярная генетика – бурно развивающаяся последние два десятилетия дисциплина, продемон-

стрировавшая впечатляющие успехи в реконструкции LUCA (last universal common ancestor) - последнего общего предка всего живого (бактерий, архей, эукариот). Реконструкция его генома произведена через массовую расшифровку 700 геномов архей и бактерий и поиск минимального функционального набора генов, общих для всей иерархии таксонов. При этом учтена возможность «горизонтального переноса» генов между разделившимися линиями. Выделено с разной степенью достоверности 2657 кодируемых белков, которыми LUCA, вероятно, обладал [60]. По данным на 2024 года, LUCA был частью экосистемы из двух или нескольких видов организмов (остальные потомства не оставили). Установлено, что LUCA был либо ацетогенным анаэробным хемоавтотрофом на неорганических $H_2 + CO_2$, либо органогетеротрофным ацетогеном на спиртах, сахарах или карбоновых кислотах, производимых другими членами сообщества, не оставившими потомков. LUCA не был фотосинтетиком. Был ли LUCA термофилом и азотфиксатором – не известно. На этом генетическая филогения дошла до своего предела: реконструировать более ранние формы жизни таким методом невозможно. Заполнять пробел от начала жизни (прогенота) до LUCA придется другими методами.

По скорости накопления мутаций (метод «молекулярных часов») LUCA датирован временем 4,2 млрд. лет назад [60]. Столь ранняя датировка снимает давно обсуждаемую теоретическую трудность. Ранее считалось, что никакая форма жизни не смогла бы пережить из-за термической стерилизации большую метеоритную бомбардировку 4,2-3,8 млрд. лет назад). Теперь это ограничение снято.

LUCA был уже довольно сложным организмом, сопоставимым по организации с современными археями и бактериями. Он обладал клеточной мембраной, умел использовать энергию АТФ, освоил хемосинтез. Между прогенотом и LUCA пройден довольно длинный эволюционный путь. И времени для этого пути дается неожиданно мало, считая от образования Земли 4,55 млрд. лет - всего около 300 млн. лет.

В связи с тем, что LUCA освоил метаболический путь через восстановление CO_2 молекулярным H_2 (с ацетатом как побочным продуктом), выдвигаются гипотезы о зарождении жизни в гидротермальных каналах морского дна [61]. В реакции морской воды и силикатов двухвалентного железа (оливин, пироксены), железо переходит в трехвалентное состояние и выделяется молекулярный водород (процесс серпентинизации основных пород океанической коры). По этой гипотезе водород может абиогенно реагировать с мантийными CO_2 или CO, образуя муравьиную кислоту и формальдегид. Однако для возникновения жизни этого мало. Азотистые основания в таких условиях абиогенно не образуются, и информационные молекулы

синтезироваться не смогут. Даже если в серпентинитах действительно нарабатывался некий набор предбиологической органики, трудно представить, что жизнь зародилась прямо в трещинной сети морских гидротерм. Что касается LUCA, то как более поздний продукт, он вполне мог освоить экологическую нишу где-то в местах выхода водорода на границе литосферы и гидросферы, являясь, таким образом, более поздним вторичным вселенцем.

Попытки объяснить возникновение жизни предпринимаются и с другого направления: химики-органики пытаются лабораторно воспроизвести те предбиотические реакции, которые могли привести к появлению абиогенных органических веществ, необходимых для образования первой жизни. В обзоре [62] рассматриваются основные трудности на этом пути: 1) Формозная реакция. Главная проблема - низкий выход нужного продукта (D-рибозы и D-дезоксирибозы), разветвление реакции с образованием множества побочных продуктов – пока не решена. 2) Олигомеризация HCN (образование азотистых оснований). Проблема в том, что для такой реакции нужна концентрация не ниже 0,1 М/л, что сложно представить в природных условиях. Вторая проблема – разветвление реакции, образование побочных полимерных продуктов, малый выход нужных продуктов. 3) Достигнуто лабораторное абиотическое воспроизведение фрагментов цикла Кребса. Непонятно, как это переносить в условия ранней Земли. Если абиогенный вариант цикла и существовал в природе, то не понятно, как он был перенесен в клетку. 4) Полимеризация нуклеозидов. Проблема – очень малый выход с длиной более трех последовательностей. Сделана попытка объяснить отбор длинных вариантов на порах глин. Еще одна проблема расщепления дуплексов в отсутствие биогенной каталитической активности. 5) Проблема гомохиральности – констатируется отсутствие прогресса в решении этого вопроса. Лабораторные продукты являют собой равномерную смесь левых и правых энантиомеров (сахара, аминокислоты), из которой сборка функциональных информационных молекул и белков невозможна.

КОНЦЕПЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ РАННЕЙ АТМОСФЕРЫ

Существует две основные гипотезы о формировании атмосфер планет земной группы. Согласно первой из них эти, уже сформированные, планеты первоначально имели мощные водородно-гелиевые атмосферы с давлением в сотни бар с подчиненным количеством других газов, аналогичные атмосферам планет-гигантов [31, 63]. Позже, в силу малой массы планет и интенсивного солнечного излучения, легкие элементы (водород и гелий) были потеряны. Это – так называемая тепловая потеря летучих соединений.

Удаление атмосферных газов из поля тяготения уже сформированных планет должно было происходить при достижении отдельными атомами или молекулами второй космической скорости. Скорость эта, получаемая при взаимодействии с частицами солнечного ветра или действием фотонного давления обратно пропорциональна массе атома или молекулы. В результате легкие атомы должны были покинуть поле тяготения Земли, а тяжелые, такие как кислород в составе воды, азот, неон, аргон, криптон, ксенон - накапливаться в ее экзосфере. Однако сравнение земной распространенности указанных элементов с распространенностью солнечной, опровергает данную гипотезу, по крайней мере, в ее чистом виде. Атмосферы планет земной группы оказались сильно обедненными инертными газами при сравнении с первичным = солнечным веществом. Разновидностью данной гипотезы [31] является не частичная, а полная потеря первичной массивной водородно-гелиево-водяной атмосферы под действием неких гипотетических событий. Предполагается, например, что на ранних этапах своей эволюции (в первые 10 млн. - 100 млн. лет существования) звезды с массой меньшей двух солнечных проходят так называемую “стадию тау-Тельца” с очень высокой светимостью в радио- и рентгеновском диапазонах, превышающей по интенсивности рентгено-светимость более поздних стадий в 10^4 раз. Это жесткое фотонное давление создает сильнейший звездный ветер, благодаря которому звезды теряют до 10^{-5} своих масс в год. За все время прохождения через эту стадию звезда теряет от 30% до половины массы. Этот солнечный ветер еще до образования атмосфер, или на стадии аккреции газов на растущие планеты, полностью отгонял все летучие протопланетного диска на периферию звездной (в нашем случае Солнечной) системы [26, 31, 41, 60].

Альтернативная гипотеза предполагает, что водородно-гелиевой атмосферы у Земли никогда не было. Поскольку распространенность инертных газов на Земле составляет лишь 10^{-7} до 10^{-11} от их солнечных распространенностей, сделан вывод [1, 42, 47], что все газы, не связанные с твердым веществом химически, были потеряны еще на стадии первичного формирования протопланетного пылевого облака. Согласно этой гипотезе, планеты земной группы сформировались исключительно из каменно-пылевого материала, отождествляемого по составу с обыкновенными хондритами (класса НН) [31], углистыми хондритами класса С1 [1], или смесью этих же двух классов метеоритов [8, 9, 10, 40], смесью обыкновенных хондритов и углистых хондритов класса С2 [6]. Предполагается, что все летучие соединения (ЛС), ныне присутствующие в экзосферах планет земной группы, – это ЛС, первоначально связанные с кристаллическим алюмосиликатным веществом.

Однако всем этим гипотезам противоречат данные по изотопии ряда элементов. Так, в статье [49] приводятся сведения, что и кислород земной атмосферы, и кислород земных алюмосиликатных минералов резко отличается по изотопии от кислорода хондритов любого типа, включая силикатную часть углистой матрицы, из которой состоят метеориты CI. И никакими процессами масс-фракционирования земной кислород (обедненный изотопом ^{16}O) не получается из хондритного. Ничего общего не имеют по своей изотопии земной азот и азот хондритов любого типа (изотопная разница достигает 200-300 промилле). То же самое верно для ксенона и других благородных газов: существенная разница в изотопии плюс резкий дефицит благородных газов в экзосфере Земли сравнительно с их атомной распространенностью в углистых хондритах. Значительно изотопное различие между углеродом углистых хондритов и углеродом экзосферы Земли. Автор приходит к выводу, что по изотопным характеристикам Земля не могла сформироваться ни из обыкновенных, ни из углистых хондритов, ни из их смеси, и она гораздо ближе к ахондритам и железным метеоритам.

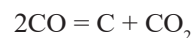
И наоборот, кислород водных минералов из метеоритов CI (в виде H_2O и OH-групп хлоритов и монтмориллонитов матрицы) совпадает по изотопии с кислородом земного океана и воды Марса [18]. Близки они и по водородно-дейтериевому отношению. Это наводит на мысль, что вовсе не углистые хондриты принесли на Землю воду, а наоборот, углистые хондриты получили воду в планетных условиях, причем этот планетный резервуар воды был един для Земли, Марса, вероятно Венеры и родительских тел углистых хондритов.

Синтез двух крайних точек зрения (о первичном или вторичном происхождении атмосфер) предложил М.Н. Изаков [26]. Сравнивая обилия радиогенного изотопа ^{40}Ar и не радиогенных ^{38}Ar и ^{36}Ar в экзосферах Земли, Венеры и Марса он обосновал положение, что никакая комбинация вещества углистых и обыкновенных хондритов не даст наблюдаемых соотношений. Поэтому аномальное (в 86 раз по сравнению с Землей) обилие не радиогенных $^{36}\text{Ar}+^{38}\text{Ar}$ на Венере не может быть связано с более сильной степенью дегазации Венеры, чем Земли. Единственный возможный вариант – не радиогенный аргон первичный, захваченный из протопланетного облака, состав которого менялся в зависимости от расстояния до Солнца. Аналогичная картина распределения для планет земной группы зафиксирована и для не радиогенных ^{84}Kr и ^{132}Xe . Этот важный вывод о частично первичном происхождении инертных газов атмосферы, однако, не может быть легко перенесен на другие ЛС – азот, углерод и воду. Не известен и механизм радиального фракционирования вещества в протопланетном облаке.

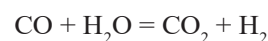
Что касается механизма образования атмосферы, то и здесь в наличии много гипотез. В разное время высказывались следующие идеи. Первая атмосфера появилась или в процессе гравитационного разогрева уже консолидированной планеты (теория зонного плавления А.П. Виноградова [1]); либо в процессе ударного плавления сталкивающихся с Землей планетезималей [37, 34]; либо в процессе постепенного разогрева приливными силами в результате взаимодействия с массивной прото-Луной и с последующим разогревом в процессе гравитационной дифференциации [40].

Современная точка зрения, считающаяся наиболее обоснованной [4] такова: быстрая, в течение 100 млн. лет сборка планеты (до 97% современной массы), сопровождающаяся гравитационным разогревом и разогревом короткоживущими изотопами ^{26}Al , ^{60}Fe ; быстрое (до 34 ± 7 млн. лет), одновременное с ростом планеты формирование ядра с выделением энергии гравитационной дифференциации (теория «ранней дифференциации»). Причем, расчеты показывают, что выплавление ядра уже после формирования планеты привело бы к нагреву недр Земли до 40000°K и полному расплавлению планеты до огненно-жидкого состояния [45]. Поэтому предполагается, что разделение металлической и силикатной фаз происходило в основном еще на стадии опускания материала на плоскость протопланетного диска. Таким образом, большая часть гравитационной энергии была сброшена излучением до формирования планеты. Во всех этих вариантах в состав Земли вошли только химически связанные с силикатной матрицей ЛС. И если раньше в качестве источника ЛС рассматривались в основном углистые хондриты классов CI, CM, значительно ими обогащенные, то теперь считают, что небольших содержаний ЛС в метеоритах других классов (ахондриты, железные) достаточно для формирования гидротмосфер планет земной группы [5].

Особняком стоит гипотеза кометного источника гидро- и атмосфер Земли, Венеры и Марса. Эта гипотеза в последние десятилетия также имеет своих сторонников [32]. На наш взгляд, она не выдерживает проверки из-за больших количеств углекислоты, присутствующей в кометных льдах и неизбежно попадающих в экзосферу вместе с водой. По данным В.А. Дорофеевой [19], вода составляет в среднем 80–85% массы кометных льдов. Следующие по значимости компоненты – льды CO и CO_2 . CO в температурных условиях Земли постепенно переходит в CO_2 по реакции:



Возможна также реакция с водой при температурах выше 230°C и наличии катализатора Fe_3O_4 :



В итоге, около 8–10% средней массы комет приходится на CO_2 или его эквивалент CO . Это хорошо согласуется с данными по межзвездным молекулярным облакам как исходном материале звездообразования, в которых основные летучие соединения находятся в мольных соотношениях: $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} : \text{CO}_2 : \text{NH}_3 : \text{CH}_4 = 100 : 6,5 : 1,4 : 0,25 : 0,4$ [64], а $\text{N}_2/\text{NH}_3 = 3$ [56]. Не исключено, что доныне сохранились преимущественно кометы с повышенной долей низкотемпературных конденсатов (и с пониженной долей воды), а первоначально на более близких к Солнцу орбитах могли существовать кометы, состоящие только из водяных льдов как самой тугоплавкой фракции ЛС. Температурные условия, в которых могли бы образовываться чисто водяные кометы, в настоящее время существуют между орбитами Юпитера и Сатурна [19], а на ранних этапах развития Солнечной системы они были сдвинуты во внешнюю область. Следовательно, определенная доля таких «водных» комет пополнила бы общий кометный резервуар, однако чисто водяных комет мы не наблюдаем.

Приняв всю воду экзосферы Земли за кометный материал, получим одновременное появление в экзосфере за короткий период количества CO_2 эквивалентного 30 бар. Даже 1/100 от этого количества хватило бы для возникновения необратимого парникового эффекта венерианского типа с потерей океанов. Другими следствиями такого события было бы появление в осадках огромного количества углеродистого вещества (по приведенной выше реакции диспропорционирования CO) без возможности его окисления. Мощное углекислотное выветривание и, как следствие, утилизация углекислоты привели бы к широкому распространению осадочных карбонатов. В действительности перечисленные следствия в геологической летописи не отмечены. Карбонаты в архее немногочисленны. Карбонатное осадконакопление нарастало медленно, монотонно и достигло пика только в палеозое [36].

Добавим и свое соображение против кометной гипотезы. Количество воды и хлора в экзосфере Земли хорошо известно, в молях их соотношение примерно 100:1. Причем, хлор (в отличие, кстати, от натрия) единодушно считается избыточно летучим, то есть не связанным с накоплением в процессе выветривания, а поступившим вместе с водой в процессе дегазации планеты. Сравним с известными данными по составу комет [20]. Водно-хлорное соотношение в них порядка 10000:1. При этом предполагать масштабную (в 100 раз) потерю воды Землей мы не можем. Таким образом, кометная гипотеза не согласуется и с водно-хлорным соотношением земной экзосферы.

Учитывая вышесказанное, предполагаем, что вклад кометного материала в образование гидросферы не мог составлять более 1%.

АЗОТ, УГЛЕРОД И ХЛОР В СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЕ

В свете вышеизложенного нас интересует прежде всего вопрос: в каком виде в формирующейся атмосфере Земли присутствовали газы, содержащие азот, углерод и хлор? Как видно из предыдущего раздела, современные взгляды на это находятся в ранге более или менее обоснованных гипотез. Тем не менее, укажем на некоторые факты.

Азот в экзосфере Земли

Атмосферы трех планет земной группы содержат лишь молекулярный азот N_2 . Но нет уверенности, что в этой форме он был изначально (об этом см. ниже). Планеты-гиганты (Юпитер, Сатурн), напротив, содержат азот в виде аммиака. В протопланетной небуле (реконструкция по аморфным кометным льдам, не переплавлявшимся со времен их образования в протопланетном диске) изотопные отношения $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ радикально разные для резервуаров N_2 и NH_3 . В первом случае отношение около 430, у аммиака оно примерно 130. Исходя из того, что у аммиака атмосфер Юпитера и Сатурна $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ как раз близко к 430, предполагают, что этот аммиак вторичен [30]. Он образовался из молекулярного азота в глубоких горячих слоях этих планет при высоком давлении в реакции синтеза с молекулярным водородом. Напротив, у спутника Сатурна Титана, атмосфера содержит азот только в виде N_2 . И снова предполагается вторичное происхождение, поскольку азот Титана по изотопии ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 147\text{--}168$) происходит из аммиачного резервуара [30]. Здесь предполагается фотолиз первичных молекул аммиака с конечными продуктами N_2 и водородом (последний покидает атмосферу). У Земли указанное отношение около 280, что предполагает некое смешение двух форм азота в первоначальной атмосфере, в грубом приближении в пропорции 1 : 1.

Как уже было сказано выше, в межзвездных молекулярных облаках (которые и являются средой образования протозвезд) отношение $\text{N}_2/\text{NH}_3 = 3$. Благодаря очень сильной тройной ковалентной связи молекула N_2 очень устойчива и, образовавшись, не переходит в аммиачную или цианидную формы. Можно считать, что при не высоких (до 800°C) температурах молекулярный азот N_2 является аналогом инертных газов. Для участия в химических реакциях ему нужны высокие температура и давление. Тем не менее, соотношение N_2/NH_3 в кометных льдах в среднем от 0,1 до 0,5 [20]. Причина этого – разные температуры конденсации. В условиях очень низких давлений ($P = 10^{-9}$ бар), соответствующих межпланетной среде, аммиак конденсируется в лед при $80\text{--}70^\circ\text{K}$, а N_2 – при 22°K . Таким образом, появляется возможность их разделения в зависимости от удаления от Солнца, а при выметании газовой фазы (N_2) на периферию Солнечной

системы – доминирования остающегося льда NH_3 в ближней планетной области. Как видим, вопрос о первоначальной форме азота в земной экзосфере далек от окончательного решения и предполагает разные варианты ответа.

Углерод в экзосфере

Принципиально важен и вопрос об исходных формах углерода, формирующих экзосферу. Преобладающей формой углерода в молекулярных облаках считают CO , с отношением $\text{CO} : \text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 16 : 3.5 : 1$. Близкая картина – и для кометного вещества: преобладают льды CO и CO_2 . Молекулярные пропорции относительно кометного водяного льда, принятого за 100 частей, такие: льды CO варьируют от 90 до 0,1 частей (при среднем значении около 23), льды CO_2 – от 50 до 1 частей (среднее 6), льды CH_4 – от 2 до 0,1 частей (среднее 0,6). Среднее соотношение $\text{CO} : \text{CO}_2$ приблизительно 4 : 1 [50, 19].

Хотя приведенные данные дают представление об исходных формах углерода в протопланетном диске, массовое быстрое поступление всех трех газов в земную экзосферу можно исключить по изложенным выше соображениям. Если прямая аккреция газов на растущую Землю отвергается, то остается вариант дегазации из железно-силикатного материала планеты. Но, по современным представлениям, дегазация планет, включая тела астероидных размеров, произошла очень быстро, еще во время формирования этих тел. Помимо термодинамических расчетов, на это указывает, например, очень раннее образование углистых хондритов, водные минералы которых могли образоваться только в водной среде в планетарных условиях. Любопытно, что аргументом против быстрой дегазации как раз использовался контрдовод о невозможности быстрой единовременной дегазации углекислоты [35]. Данное противоречие может быть снято, если принять возможность раздельной дегазации воды и углекислоты (или, по другим версиям, метана). По нашему мнению, современный углерод экзосферы не мог произойти ни от одной из трех газообразных форм углерода, а происходит из углистого и органического углерода, который поступал равномерно из мантии по мере его окисления. Примером такого углерода является углистое вещество кероген и другая органика углистых хондритов (все они, разумеется, абиогенного происхождения). Однако этот углерод не соответствует земному по изотопии [49]. Углистое вещество (графит) встречается как аксессуарный минерал и в других типах метеоритов – в железных, железо-каменных, обыкновенных и энстатитовых хондритах, а также в ахондритах. Таким образом, вопрос о первоначальном резервуаре земного углерода остается нерешенным.

Хлор в экзосфере

Проблемой является и первоначальная форма нахождения хлора. В межпланетном пространстве сейчас, равно как и в протопланетном диске, давление таково, что интересующие нас вещества (H_2O , N_2 , NH_3 , CO , CO_2 , HCl) находятся ниже их тройных точек. Поэтому, каковы бы ни были температуры в диске, фактически в условиях вакуума мы рассматриваем лишь две возможные фазы: газы и льды. Жидкая фаза любого из перечисленных веществ возможна только в планетарных или субпланетарных условиях при достаточной для этого гравитации. Предполагается, что льды конденсировались на пылеватых частицах, которые впоследствии гравитировали в кометы, планетезимали, протопланеты [27]. В области близ Солнца конденсации не происходили и образовывались «сухие» алюмосиликатные тела астероидного типа. Льды, заключенные в планетезималих, на самых ранних этапах могли саморазогреться короткоживущими изотопами ^{26}Al и ^{60}Fe силикатной и металлической фаз планетезимальных ядер, вызывая плавление в глубоких горизонтах. Поскольку мелкие планетезимали не имели тяжелой атмосферы, вода тут же улетучивалась в вакуум. Единственный вариант сохранить на некоторое время жидкую воду – это предположить, что внутренний сферический слой жидкой воды находится под давлением сферического же внешнего слоя льдов и каменного агломерата. Такой вариант обсуждается для современных малых тел: у спутника Сатурна Титана предполагают жидкий метановый океан под слоем водяных льдов, а у Плутона под водяными льдами – жидкий слой N_2 [52]. К проблеме хлора это имеет то отношение, что любые сконденсированные в твердую фазу хлориды (HCl , NH_4Cl , NaCl , MgCl_2 , KCl), в силу своей превосходной растворимости, при плавлении агломерата водяных и не водяных льдов перейдут в водную фазу. В земных условиях (океан сохранился) это означает необратимую фиксацию иона хлора в экзосфере, а в условиях небольших тел (потеря воды) переход этих солей в эвалориты. То есть, вне зависимости от катиона хлор однозначно оказывается избыточно-летучим, связанным с гидросферой. Остается решить, какой катион соответствовал хлору изначально. Чтобы решить этот вопрос снова обратимся к рассмотрению углистых хондритов.

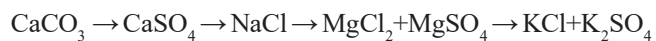
Углистые хондриты и проблема летучих соединений

В современной метеоритике нет ответа на вопрос: каков источник вещества и каковы условия образования углистых хондритов? Содержание воды в них (тип C1) достигает 20%. Отсюда – более чем полувекковые попытки объяснить возникновение земного океана привнесом воды этим типом хондритов. В то же время есть понимание, что алюмосиликатная матри-

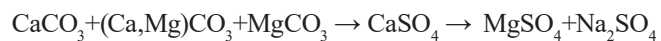
ца Cl нацело состоит из гидратированных минералов (хлорит, монтмориллонит), и что эти минералы могут образоваться только в жидкой воде строго в планетарных условиях. Иногда эти два тезиса подаются как верные в пределах одной лекции или одной статьи. На самом деле, они исключают друг друга: объяснять появление земной воды углистыми хондритами, которые в свою очередь получили воду в гидросфере другого планетного тела, не логично. Кроме того, как уже было отмечено, изотопии кислорода земной воды и воды углистых хондритов совпадают, а изотопии углерода и азота – нет. Нам представляется, что из двух тезисов верен лишь второй.

Но, если земная вода и вода родительских тел углистых хондритов происходят из одного резервуара, то будет крайне интересно посмотреть солевой состав Cl. Ведь высока вероятность, что этот состав как раз и фиксирует солевой состав пра-гидросферы как Земли, так и малых субпланетных тел. Но малые тела не смогли бы удержать воду. Рабочая версия: углистые хондриты сформировались в подледных условиях планетезималей, а после таяния льдов вода испарилась в окружающий вакуум, оставив соли.

Классическая последовательность осаждения при выпаривании современной океанической воды [21]:



Причем, основную массу выпавших солей занимает NaCl, второй по значимости CaSO₄. В хорошо изученном метеорите Orgueil (Cl) описаны жильные эвапориты, причем, поскольку жилы трех генераций секут друг друга, то удастся восстановить последовательность выпадения [18, 39]:



Преобладают сульфат магния и гипс (его в два раза меньше). Бросается в глаза отсутствие хлора, калия и очень небольшие количества натрия. В остальном последовательность та же: сперва малорастворимые карбонаты, потом менее растворимый гипс, наконец, хорошо растворимые сульфаты. То есть мы здесь видим не гидротермальный процесс, а полное высыхание раствора (при этом кристаллогидратная вода перчисленных сульфатов сохраняется).

Еще в середине XX века наблюдения за астероидами привели к выводу, что около 75% астероидов имеют темную окраску (спектральный класс C), по отражательной способности они очень напоминают углистые хондриты. Остальные по спектру соответствуют обыкновенным хондритам (класс S), либо железным метеоритам (класс M). В настоящее время миссиями к астероидам на Землю доставлено вещество с «черных» астероидов Бенну, Рюгу. Догад-

ка подтвердилась: привезенный материал полностью идентичен материалу углистых хондритов. Также известны «черные» спутники Марса – Фобос и Деймос, четыре «черных» спутника Юпитера – Пасифе, Ананке, Карме и Синопе. Есть «черный» спутник и у Сатурна – Феба. Предполагается, что все они, по крайней мере на поверхности, идентичны углистым хондритам.

Материал с астероида Рюгу исследован [57], и его эвапориты отличаются от материала Orgueil наличием натрия и фосфата и малым количеством сульфата (Na₂SO₄). Обнаружены следующие эвапориты: Na₂CO₃, (Ca, Mg)CO₃, Ca₃(PO₄)₂, Na₃PO₄, Mg₃(PO₄)₂, очень небольшое количество NaCl и NaF, причем общее отношение Cl/Na = 0,002. Как видим, если содержание Na может варьировать, то отсутствие или следовое количество Cl в углистой матрице хондритов уже претендует на статус правила. Во всяком случае очевидно, что унаследовать преимущественно галитовый состав солей земной океан не мог ни от комет, ни от метеоритов любого из известных классов.

Об источнике земного хлора

Хлор, как уже было сказано, относится к избыточно-летучим элементам. Это означает, что вычтя из кларка средней магматической породы кларк производной от нее средней осадочной породы, и умножив эту разницу на известную массу осадочных и метаосадочных пород Земли, мы и близко не получим то количество хлора, которое имеется в экзосфере Земли, прежде всего в океане (90% от полного количества). То есть выветривание каменного материала не может быть единственным/главным источником избыточно летучих элементов и соединений. Избыточно летучие это не только вода, углерод, азот, но и те водорастворимые соли, которые выносились из мантии растворами/флюидами в процессе первичной дегазации планеты. Не весь список избыточно летучих однозначно определен: вероятно, часть катионов – Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ – частично или даже существенно избыточно-летучие. Но их роль в первичной дегазации замаскирована более поздними масштабными процессами выветривания материковой поверхности. Не исключено это и для сульфата и фосфата, на что косвенно указывает обилие этих анионов, особенно сульфата, в эвапоритах углистых хондритов. А это значит, что мы имеем право обсуждать роль перечисленных ионов именно в процессе первичной дегазации. Если мы уверены в том, что хлор избыточно летучий, то мы обязаны предполагать соответствующий ему катион, или же группу катионов, которые тоже обязаны быть избыточно летучими. И, как мы покажем ниже, этот катион – не H⁺.

Во всех магматических процессах хлор крайне некогерентный элемент: он не образует собственных маг-

матических минералов, с трудом захватывается кристаллической решеткой магматических минералов (из породообразующих минералов присутствует как изоморфная примесь в апатите $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$). В итоге он выносится из магматического очага с гидротермальными растворами или вулканическими газами (HCl). Поэтому бессмысленно объяснять накопление хлора земной экзосферы дегазацией алюмосиликатного вещества (типа обыкновенных хондритов, как исходного вещества планеты). Также бессмысленно искать источник океанического хлора в магматическом минерале, несущем хлор — апатите, поскольку в этом случае хлор не оказался бы избыточно летучим.

О том, что геохимически Na и Cl на Земле встретились только в океане, отмечено еще в работах Виноградова [3] и Гаррелса и Маккензи [14].

Но если резервуар хлора – не каменный материал, а льды протопланетного диска, то почему его нет в эвапоритовом остатке углистых хондритов? Основной вопрос: его там и не было, или он был, но улетучился вместе с водой? Тогда в какой форме он присутствовал? Попробуем проанализировать варианты. HCl вполне летучее вещество, но его можно смело исключить: если бы оно присутствовало, то прореагировало бы с карбонатами, характерными для углистых хондритов, и мы бы получили в эвапоритах твердые NaCl и CaCl_2 . Обратим внимание также на отсутствие в эвапоритах любых солей аммония, хотя его в кометных льдах довольно много в виде аммиака.

Любая встреча HCl и NH_3 в водной среде дает хлорид аммония, который при высыхании дает минерал нашатырь, устойчивый в стандартных условиях до $+338^\circ\text{C}$. Не забудем также, что все хондриты любых типов – это хорошо перемешанные агломераты матрицы, хондр, осколков кристаллов и ксенолитов пород. Вся эта масса многократно перемешана как в эпоху сборки планетезималей, так и в более позднюю эпоху массовой метеоритной бомбардировки (4,2–3,9 млрд. лет назад). При каждом ударе выделяется достаточно кинетической энергии, чтобы локально поднять температуру до температуры сублимации нашатыря, которая в условиях малых давлений субпланетных тел ниже $+338^\circ\text{C}$. Поэтому мы можем предложить свою схему потери хлора углистыми хондритами. После сборки каменно-ледяных планетезималей они начали саморазогреваться до частичного плавления льда внутреннего сферического слоя. В этой водной фазе встретились HCl и NH_3 . Пропорции могли быть любые, но очевидно, что аммиака было больше, если исходить из распространенности этих веществ в кометных льдах. Молекулярный азот плохо растворим в воде, он большей частью улетучился после таяния бронирующего пласта льдов. Тот аммиак, который не был скомпенсирован хлорид-ионом, по мере высыхания воды тоже улетучивался в окружающий вакуум.

Карбонат аммония легко разлагается на аммиак и углекислоту, и он также не сохранился в астероидных телах. Ни фосфатов, ни сульфатов, ни других солей аммония, как мы видим, в метеоритах CI не обнаружено. Скомпенсированная часть хлора, как мы полагаем, в виде хлорида аммония осталась в виде эвапоритов, но в процессе последующих бомбардировок улетучилась до полной потери. Тела с малой гравитацией полностью лишились как аммония, так и хлора. Именно этот материал и представляют углистые хондриты. Совершенно другая картина предполагается для более крупных планетных тел (Земля, Венера, вероятно, Марс): любые ЛС, содержащие хлор не могли покинуть эти тела в силу своей высокой молекулярной массы и сохранились в экзосферах названных планет вместе с компенсирующим аммонием.

Получается, что ни обыкновенные, ни углистые хондриты, ни кометные льды (из которых хлор исчезнуть не мог) не дают нам нужного соотношения воды и хлора, близкого к их соотношению в земном океане (в молях 100 : 1). Но другие исходные резервуары для экзосферы Земли до сих пор не были названы. Где же тогда нужный исходный резервуар хлора? Мы предлагаем следующую гипотезу. Хотя хлорид аммония не относится к льдам, но благодаря своей летучести он по своему поведению может рассматриваться как лед с температурой конденсации $+338^\circ\text{C}$ (при $P = 1$ бар), или более низкой при более низких давлениях. Выше этой температуры он распадается на HCl и NH_3 . Эта температура выше, чем у всех остальных льдов протопланетного облака. Следовательно, его «снеговая линия» будет самой ближней к Солнцу. Вполне возможно подобрать такую комбинацию условий, что в своей зоне питания растущая Земля заберет как раз нужное соотношение воды и хлора (а заодно и аммония) в твердом виде, а остальные не конденсированные в льды газы будут по большей части отогнаны в дальние от Солнца зоны. Небольшая их часть (например N_2) все же могла гравитировать в виде газа на растущую Землю. Обратим внимание, что если бы весь азот и хлор поступали бы в экзосферу только в виде хлорида аммония, то их соотношение оказалось бы 1 : 1. На деле это не так, о чем будет сказано ниже.

СОСТАВ РАННЕЙ АТМОСФЕРЫ

Составляющими раннюю атмосферу исследователи [68, 58, 41, 11] полагали самые разные газовые смеси: резко восстановительные со свободным водородом (H_2 , NH_3 , CH_4 , H_2O); восстановительные без водорода (NH_3 , N_2 , H_2S , CH_4 , CO_2 , H_2O); окисленные (N_2 , CO_2 , H_2O , SO_3). Единодушно отвергается окислительная атмосфера со свободным кислородом. Свободный водород очень быстро диссипирует из атмосферы, поэтому возможность атмосферы с молекулярным водородом подавляющим большинством исследователей

отвергается. Значительные количества как CH_4 , так и CO_2 привели бы к необратимому парниковому эффекту с быстрым испарением океана и окончательной консервацией состояния наподобие венерианской безводной атмосферы. Расчеты для орбиты Земли дают 0,1 бар CO_2 для получения необратимого парникового эффекта [15]. Парниковый эффект от метана по разным данным сильнее углекислотного в 20–40 раз. Получается, что на Земле никогда не существовала атмосфера с давлением по CO_2 больше 0,1 бар и больше, чем 0,003 бар по метану. Это согласуется с данными Галимова и соавт. [53]. Эти исследователи на основе изотопии углерода в архейских и протерозойских карбонатах пришли к выводу о полном доминировании углекислоты, но не метана в экзосфере Земли того периода. При этом ныне общее количество углерода в экзосфере Земли близко таковому для Венеры и соответствует 98 бар по CO_2 , если его весь перевести в газовую фазу. Логичный выход из данного противоречия видится в том, что, в отличие от воды, азота и хлора, дегазировавшихся из мантии за короткий период времени, углерод поступал в экзосферу небольшим, постоянным, возможно, затухающим со временем потоком. Соответственно, общее количество накопленного в экзосфере углерода монотонно увеличивалось. Скорость поступления углерода (в виде метана или углекислого газа) была такова, что он успевал почти полностью уходить в осадки в виде карбонатов и рассеянного органического вещества [35].

Есть и другие мнения на этот счет. Например, Сорхтин и Ушаков [40] как сторонники позднего (порядка 2,7 млрд. лет назад) выплавления ядра постулируют, что вода, равно как и углекислота с метаном могли образовать гидро-атмосферу только в процессе активной конвекции в мантии. Простую диффузию ЛС через сплошную среду мантии они отвергают как слишком медленный процесс. Таким образом, по их мнению, масса океана нарастала постепенно, вместе с постепенным разогревом недр, и лишь в середине протерозоя, на пике магматической активности Земли, достигла значений, близких к современным. С этим трудно согласиться. На современном этапе познания вариант позднего выплавления ядра отвергается.

Обратим внимание на мысль А.П. Виноградова [3], что, если бы океан в архее полностью покрывал всю Землю, то не возникли бы водно-осадочные отложения. Виноградов об этом не пишет, но верно и обратное: если бы океан был мал, то их тоже не было бы (мало дождей). Между тем, самые ранние известные породы (3,8–3,9 и даже недавно открытые породы возрастом 4,2 млрд. лет) во многих случаях являются целиком метаосадочными комплексами (сланцы, амфиболиты, кварциты, конгломераты). Причем, они обнаружены на разных континентах.

Кроме конвекции расплава и диффузии через

сплошную среду есть и третья возможность: ЛС (прежде всего вода, хлор, азот, сульфатная сера, но не углерод) могли выйти в экзосферу еще до плавления мантии, когда последняя еще не была сплошной средой, а представляла из себя проницаемый агломерат.

По данным, приведенным в [7], при отжиге углестого хондрита Allende выход связанной воды фиксируется преимущественно в диапазоне 110–450°C, с пиком в районе 300°C, что заведомо ниже температуры плавления алюмосиликатной матрицы. Такие условия для миграции воды могли создаваться как путем радиоактивного, гравитационного разогрева, так и на периферии ударных «горячих пятен». При этом углерод оставался не окисленным, в реакцию с водой (паровая конверсия) не вступал и не мигрировал в экзосферу. В подтверждение можно привести также пример Венеры, где, как считается [31], полноценная тектоника плит (как следствие конвекции в мантии) никогда не была запущена, при этом ЛС в экзосферу вышли.

Отметим также, что для утилизации CO_2 в виде карбонатных осадков необходимо не только наличие океана, но и наличие суши в сопоставимой по площади пропорции. Именно химическое выветривание на суше поставляет катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} , необходимые для образования карбонатных осадков. Поэтому в обоих вариантах – «океаны слишком малы» и «океаны покрывают всю поверхность планеты» – в атмосфере происходит прогрессирующее накопление CO_2 с необратимым парниковым эффектом в итоге. Это относится в равной мере и к Земле и к Венере. Однако для Венеры остается открытым вопрос: возник ли парниковый эффект на ранних стадиях, или он более позднего происхождения?

Сера в экзосфере Земли

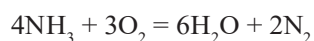
Присутствие H_2S в ранней атмосфере Земли можно также исключить. Сероводород хорошо растворим в воде, поэтому любое присутствие в океане ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} быстро очистило бы атмосферу от сероводорода, переведя всю сульфидную серу в осадки. А поступление железа в больших количествах можно считать обязательным ввиду химического выветривания основных и ультраосновных пород, состоящих в основном из железосодержащих оливинов и пироксенов. Отметим, что кларк железа в литосфере в 50 раз превышает кларк серы. При таком соотношении накопление в атмосфере/гидросфере восстановленных форм серы трудно представить. Блокировка химического выветривания была бы возможна лишь в том случае, если бы поверхность Земли полностью находилась под уровнем океана. Вопрос: где находилась сера до появления кислородной атмосферы? Мнение, что при аноксигенной атмосфере катархея накопление в океане сульфатной серы невозможно, скорее всего

не верно. Восстановление сульфата до H_2S с окислением органического углерода в современных анаэробных обстановках – исключительно микробиологический процесс, в котором бактериальная биота выполняет функцию катализатора. До возникновения жизни длительное сосуществование свободного углерода и органики с сульфатом было вполне возможно. Это подтверждается составом тех же углистых хондритов, в которых сосуществуют сульфаты, графит и органика. Переход между сульфидной и сульфатной серой в процессах восстановления сульфата бактериями фиксируется в изотопном смещении серы в осадочных минералах. Причем, фракционированная сера впервые появляется лишь 2,7–2,6 млрд. лет назад. [13].

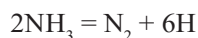
Верхняя возможная концентрация сульфата в морской воде (вся сера экзосферы, переведенная в морской сульфат) – 0,6 моль/л, что примерно в 20 раз выше, чем сейчас. В реальности значительная часть серы находилась в осадках в виде сульфидов. В углистых хондритах CI в одних и тех же образцах сосуществуют сульфидная, сульфатная и самородная сера, причем водорастворимые сульфаты магния, натрия и кальция могут составлять до 15% масс. метеорита [39]. Поэтому выход сульфата при начальной дегазации вполне представим, хотя не запрещен и дополнительный выход части сульфидной серы на всем протяжении земной истории.

АММИАК В ПЕРВИЧНОЙ АТМОСФЕРЕ

А.П. Виноградов [3] полагал, что молекулярный азот нынешней атмосферы вторичный, образовавшийся из первичного аммиака по мере поступления фотосинтетического кислорода по реакции:



Вряд ли это верно. На Венере и Марсе поступление фотосинтетического кислорода исключено, тем не менее, и там азот присутствует в форме N_2 . Поэтому мы предполагаем другой механизм: фотолиз аммиака в верхних, разреженных слоях венерианской (равно как и земной) атмосферы с последующей диссипацией водорода за пределы поля тяготения этих планет:



Теоретические расчеты показывают [11, 41], что аммиак не может долго существовать в атмосфере как раз из-за процессов фотолиза с последующей диссипацией водорода. В то же время возникновение жизни на Земле требовало значительного временного периода, в течение которого среда была богата аммиаком или аммонием. Выход из противоречия мы видим в том, что весь земной аммиак находился в воде океана.

Рассмотрим две возможности: азот существовал в экзосфере либо в виде свободного аммиака, либо в виде аммония, скомпенсированного каким-либо анионом.

СВОБОДНЫЙ АММИАК В АТМОСФЕРЕ

В данном случае аммиак равновесно распределялся бы между атмосферой и океаном. Взяв весь азот нынешней экзосферы Земли ($4,9 \times 10^{21}$ г), мы получим такое распределение азота между атмосферой и океаном (несложный вывод из системы четырех уравнений опускаем):

$$C_{NH_3} = \sum_{NH_3} / ((M_{атм} / k) + M_{ок})$$

где: C_{NH_3} – концентрация аммиака в морской воде [г/г]; \sum_{NH_3} – масса всего азота в океане и атмосфере в пересчете на аммиак = $5,95 \times 10^{21}$ г; $M_{атм} = 5,1 \times 10^{21}$ г (масса атмосферы, дающей давление в 1 бар; $k = 0,54$ – справочный коэффициент распределения [г/г]/[бар] между концентрацией аммиака в воде и его давлением в атмосфере; масса океана $M_{ок} = 1340 \times 10^{21}$ г. Получив концентрацию аммиака в океане, через тот же коэффициент k получаем равновесное давление аммиака в атмосфере.

Результат: $C_{NH_3} = 4,3$ г/л NH_3 ; $P_{NH_3} = 0,008$ бар; в океане находится 99,75% общего количества азота, в атмосфере – 0,25%. Приведенные числа иллюстративны, поскольку не известна температура поверхности планеты. Также не известен объем катархейского океана, от которого распределение зависит. Мы здесь принимаем, что объем океана был приблизительно одинаков с самого начала его истории, а температура – в диапазоне 0–20°C.

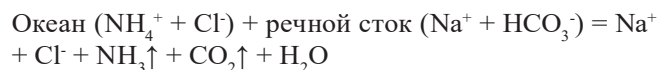
Можно подставить вместо земного \sum_{NH_3} аналогичное значение для Венеры (в ее экзосфере азота в 2,2 раза больше, а если нормировать на массы планет, то в 2,7). В этом случае процентное соотношение будет тем же, давление в атмосфере и концентрация в океане увеличатся до 11,6 г/л и 0,022 бар. В такой подстановке тот смысл, что, если Венера и Земля мало отличаются по массе (как 0,81 к 1) и валовому химическому составу (предполагается из одинаковой плотности планет), то в процессе дегазации их мантий должно было выйти приблизительно одинаковое количество ЛС, в том числе и азота. Таким образом, стартовый состав их атмосфер должен был быть сходным и качественно и количественно. Далее их геологические истории пошли по разным путям. На Земле развилась тектоника плит, существенной чертой которой является обратная субдукция пород в мантию. Поэтому вероятно, что часть первоначального азота экзосферы субдуцировалась с осадочными породами в мантию. Что касается Венеры, то тут два варианта. Первый: на Венере океан испарился еще на ранних или средних этапах развития,

из-за этого не смогли образоваться и углубиться океанические чаши, следовательно, не запустилась и тектоника плит. Отсюда, как гипотеза, возникла разница по общему количеству азота в экзосферах двух планет. Второй вариант: на Венере, как и на Земле, имела место субдукция, сформировались океанические чаши. Но после испарения океанов приблизительно 1 млрд. лет назад мантия перегрелась, и расплавленный материал вылился на поверхность, заполнив океанические чаши. При этом весь ранее субдуцированный азот в этом процессе вернулся в экзосферу.

Хотя указанные в вышеприведенных расчетах 0,022 бар – это в 34 раз меньше, чем находится азота в современной земной атмосфере, фотолиз аммиака должен был происходить, хотя и существенно медленнее. Но даже при таких малых скоростях весь аммиак исчезнет за несколько миллионов лет, и жизнь не успеет зародиться. Отсюда вывод, что восстановленный азот в экзосфере находился не в виде свободного аммиака, а в виде аммония в океане. Для этого он должен был иметь компенсирующий его анион.

Аммиак в атмосфере над нейтральным океаном

В приведенном выше расчете предполагалось, что аммиак был свободным, а Cl⁻ с самого начала компенсировался не аммонием, а ионами Na⁺, Mg²⁺ и K⁺. На самом деле, как мы предполагаем, хлор и азот в виде аммония с самого начала составляли ту соль, которая и была вынесена в процессе массовой дегазации мантии. Небольшая часть могла выходить в виде других хлоридов. Ионы Na⁺, Mg²⁺ и K⁺ в то время в основном были связаны в алюмосиликатных породообразующих минералах. Хотя, судя по эвапоритам в углистых хондритах и образцах с астероидов, часть перечисленных катионов находилась и в водорастворимой форме. Лишь в процессе длительного химического выветривания пород суши названные ионы постепенно вытесняли аммоний из океана в атмосферу с последующим его, аммиака, фотолизом и фиксацией азота в атмосфере в виде N₂. Реакция вытеснения аммиака при повышенных pH была сопряжена с углекислотным выветриванием пород и соответствующим стоком с суши:



Как видно из уравнения, содовая компонента вытесняла нашатырную с конечными продуктами – остаточной галитовой компонентой и свободным аммиаком. Перевод вытесняемого из океана в атмосферу аммиака в молекулярный азот (N₂) произошел фотолитически, независимо от появления фотосинтетического кислорода еще на ранних этапах земной

истории. Фактором, контролирующим скорость вытеснения аммония в атмосферу, была скорость углекислотного выветривания, а значит, скорость поступления углекислоты из недр.

В том случае, если ион аммония скомпенсирован хлорид-ионом, некоторое количество аммиака все равно будет находиться в атмосфере. Это зависит от pH среды. Константа диссоциации аммиака:

$$[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] = k = 1,8 \times 10^{-5}$$

В качестве концентрации аммония для подстановки мы можем взять две величины. Либо перевести весь азот экзосферы в аммоний и поделить его на объем океана (получится 0,25 моль/л [NH₃]+[NH₄⁺]). Либо принять, что аммоний изначально был точно скомпенсирован с хлоридом, и принять для него современную концентрацию хлорида в океане (0,54 моль/л [NH₃]+[NH₄⁺]). Хлора в экзосфере Земли в 2,8 раза больше, чем азота. Если учесть весь хлор эвапоритов, то итоговая концентрация в океане увеличится до 0,7 моль/л). Подставляя эти цифры в последнее уравнение и пересчитывая растворенный аммиак в равновесный ему атмосферный, получим в первом варианте:

При pH = 7: [NH₄⁺] = 0,21 моль/л; [NH₃] = 10⁻³ моль/л; P_{NH3} = 0,000035 бар.
 При pH = 8: [NH₄⁺] = 0,20 моль/л; [NH₃] = 10⁻² моль/л; P_{NH3} = 0,00035 бар.
 При pH = 9: [NH₄⁺] = 0,13 моль/л; [NH₃] = 0.1 моль/л; P_{NH3} = 0,00035 бар.

Во втором варианте (Σ(NH₃+NH₄⁺) = ΣCl⁻) приведенные концентрации и давления надо увеличить в 2,8 раза. Крайне щелочные условия мы не рассматриваем как возможные, поскольку при pH > 10 имело бы место массовое отложение брусита Mg(OH)₂ вместо магнезита, что не отмечено в геологической летописи по крайней мере с отметки 3,9 млрд. лет.

Подытоживаем: углекислотное выветривание выносит с материка содовую компоненту (гидрокарбонат натрия), которая, попадая в океан, смещает pH в щелочную сторону. Это приводит к высвобождению аммиака, который согласно все тому же коэффициенту распределения *k* большей частью остается в океане, но частично дегазируется в атмосферу. В атмосфере он распадается на молекулярный азот и водород. Высокие pH задаются совместным действием угольной кислоты, производящей содовую компоненту, и аммиака. Содержание углекислоты в атмосфере все время остается низким, ее поступление из недр сразу же расходуется на выветривание пород суши.

Как видим, во всех приведенных случаях атмосфера практически очищена от аммиака, скорость его фотолиза минимальна, при этом концентрация аммония в

Зависимость давления паров воды над жидкой фазой от температуры

Температура, С°	10	20	30	40	50	60	80
Давление паров воды, бар.	0,01	0,023	0,043	0,074	0,123	0,20	0,47

воде вполне достаточна (в рассмотренных диапазонах 2–10 г/л NH_4^+), чтобы без какого-либо концентрирования вступать в реакции образования аминокислот. Шопф [48] считает, что абиотический синтез аминокислот возможен уже при концентрациях аммония 0,0017 г/л.

Как уже было сказано выше, по изотопии земного азота можно сделать вывод, что примерно половина его происходит из протопланетного резервуара N_2 , а вторая половина – из резервуара аммиака. Поэтому полученные оценки по аммонии, скорее всего, следует уменьшить вдвое. Но это никак не повлияет на общий вывод, что существенно аммонийно-хлоридный океан был реальностью.

Давление паров воды над океаном – это функция температуры. Температурный режим в катархее нам не известен, можно лишь констатировать, что температуры были выше нуля и заведомо меньше 100–120°C. При более высоких температурах органические макромолекулы теряют стабильность. Причем, время существования полинуклеотидных цепей резко сокращается уже при температурах 50°C. Эту цифру, видимо, и следует принять за теоретический предел, при котором возможна эволюция РНК-. Возможные значения для разных температур даны в табл. 1:

Таким образом, состав катархейской атмосферы можно представить так: H_2O от 0,01 до 0,15 бар, вероятно, ближе к первому значению; $\text{CO}_2 < 0,1$ бар; $\text{CH}_4 < 0,003$ бар; $\text{NH}_3 < 0,001$ бар; N_2 до 0,35 бар; HCN , HCHO , HCOOH – следы; O_2 , H_2S , H_2 , CO отсутствуют.

Общее давление: $P = 0,35–0,45$ бар, если принять температуру до 20°C, и до 0,6 бар при температуре, близкой к 50°C. Но, как будет показано ниже, по крайней мере две важные для возникновения жизни реакции требуют сухой атмосферы, что означает ближний к 0°C диапазон температур. Поэтому значение близкое к 0,35–0,45 бар видится более предпочтительным. Получается довольно разреженная азотно-углекислотно-водяная атмосфера с аммиаком и метаном в следовых количествах. Такая УФ-прозрачная атмосфера при наличии гидросферы дает широкие возможности для зарождения жизни: активные фотохимические реакции происходят на поверхности воды, при этом уже на глубине нескольких десятков сантиметров от поверхности разрушающее органику действие УФ-излучения падает до нуля.

ТЕМПЕРАТУРА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ

Хотя мы уже обозначили температуру на поверхности как меньшую, чем 50°C, в этот вопрос стоит внести ясность. В популярной литературе по ранней истории Земли нередко можно прочесть об «океане магмы» – поверхности планеты, полностью расплавленной под ударами планетезималей. Понятно, что если речь идет о возникновении жизни, то рассматривают эпохи, отдаленные от формирования Земли на несколько сот миллионов лет, но и на них автоматически переносится представление о «еще горячей планете с горячей атмосферой». Нам это представляется «плохой физикой». Температура поверхности любой планеты лишь в очень малой степени определяется температурой ее недр, даже если расплавленные массы находятся на небольшой глубине, как в случае падения упомянутых планетезималей. Современный средний тепловой поток из недр Земли составляет 87 мВт/м², что в 5000 раз меньше, чем среднеземная солнечная радиация (солнечная постоянная). Этого потока как раз хватит, чтобы за год растопить слой льда толщиной в 1 см. Увеличив температуру в недрах даже в фантастические 10 раз, мы по общеизвестной формуле теплопроводности увеличим тепловой поток в те же 10 раз. Таким образом, любая, даже самая тонкая кора у планеты делает тепловой поток из недр второстепенным источником тепла. А колебания температуры на поверхности планет определяются балансом приходящей и уходящей через атмосферу радиации. Этот баланс, как сейчас, так и в катархее, выражается величиной парникового эффекта (разница ΔT между средней температурой поверхности планеты при наличии и отсутствии у нее атмосферы). На современной Земле $\Delta T = 39^\circ\text{C}$, на Марсе с его тонкой атмосферой $\Delta T = 8^\circ\text{C}$, на Венере $\Delta T = 504^\circ\text{C}$. Определяется ΔT расстоянием от Солнца и содержанием в атмосфере парниковых газов: CH_4 , CO_2 , H_2O , NH_3 . Парниковый эффект – единственный способ поддерживать на поверхности планеты экстремально высокие температуры сколько-нибудь длительное время. Поэтому в полярных областях лишённого атмосферы Меркурия зафиксировано большое содержание H_2O , там предполагают наличие водяного льда, несмотря на то, что плотность солнечного излучения на орбите Меркурия в три раза выше, чем на орбите Венеры.

Поэтому, при том составе атмосферы Земли, который мы вывели, вероятны невысокие температуры – в диапазоне, скажем, 0–20°C.

На ранней Земле мы предполагаем пять противоположно действующих факторов, задающих отличие от современного климата: а) более разреженная атмосфера (фактор, понижающий температуру); б) низкая светимость Солнца (70% от современной после завершения стадии тау-Тельца) из-за неполностью разогнанных термоядерных реакций (понижающий фактор); в) вероятно, более высокие содержания парниковых газов (CO₂, NH₃) – повышающий температуру фактор; г) вероятно, более низкое содержание водяного пара как парникового газа (понижающий фактор); д) более низкое альбедо из-за более низкой температуры и, следовательно, более низкой облачности (повышающий фактор). Все пять противоположно действующих факторов трудно точно оценить. Близкую к нулю °C температуру принимаем только исходя из требования сухости атмосферы (об этом ниже).

Разумеется, сказанное не относится к таким «геологически мгновенным» событиям, как покровные излияния лав наподобие лунных базальтовых морей, или же ударов крупных планетезималей: кратковременные масштабные горячие поверхности на небесных телах, несомненно, имели место.

Вероятно, как и на современной Земле, в катархее действовали обратные связи, контролирующие температуру. Низкие температуры уменьшали количество осадков, это замедляло химическое выветривание, а значит, в атмосфере начинала накапливаться эндогенная углекислота, что приводило к повышению температуры. Норма осадков увеличивалась, выветривание ускорялось, углекислота утилизировалась активнее, температура снова падала.

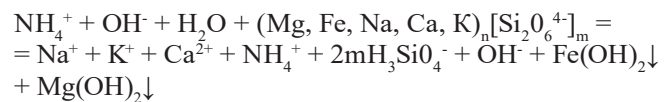
ВЫТЕСНЕНИЕ АММИАКА В АТМОСФЕРУ И ПЕРЕХОД АЗОТА В ФОРМУ N₂

Точная компенсация аммония и хлорида – не единственная теоретическая возможность. Часть хлорида могла быть компенсирована ионами Mg²⁺, Na⁺, K⁺. Предлагаются и другие варианты: атмосфера со свободным аммиаком [3, 11] или же, наоборот, солянокислая атмосфера [44]. Независимо от первоначального соотношения азота и хлора, в атмосфере также присутствовала и углекислота. Эти три варианта дадут нам три типа выветривания: щелочное, солянокислое и углекислотное. Рассмотрим, к каким последствиям для состава океана и атмосферы привели бы данные варианты.

Щелочной тип выветривания

Такой гипотетический тип выветривания, ни разу не отмеченный в геологической летописи, тем не менее,

должен быть рассмотрен. Он был бы возможен в том случае, если бы на Земле присутствовала атмосфера с некоей долей аммиака в составе, но при этом с малым содержанием CO₂. Соответствующее распределение аммиака между океаном и атмосферой рассмотрено в предыдущем разделе. Аммиак, даже при небольших количествах в атмосфере, в присутствии дождевых вод давал бы резко щелочную реакцию. В щелочной среде растворимость кремнезема резко возрастает из-за образования подвижных анионов H₃SiO₄⁻ и H₂SiO₄²⁻. Воздействие щелочного раствора на силикатные породы суши выразим обобщенным уравнением (опуская коэффициенты):



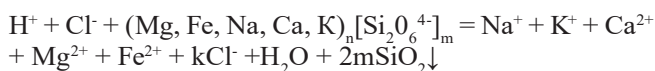
Все силикаты и алюмосиликаты без дополнительных анионов (Cl⁻, F⁻, OH⁻) представляют собой соли слабой кремниевой кислоты и катионов сильных или слабых оснований. Часть щелочности гасится за счет отложения слабых оснований железа и магния. Общий смысл данного уравнения в том, что из силикатов вымываются катионы, кремнезем в щелочной среде становится подвижным, при этом Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и NH₄⁺ в виде растворимых силикатов мигрируют в океан, Fe и Mg образуют континентальные остаточные коры выветривания, состоящие из гидроксидов магния и оксидов железа. Далее, в океане, по мере нейтрализации щелочности эндогенной углекислотой кремнезем массово отлагается в осадок, а скомпенсированный с ним аммоний продолжает оставаться в океане, компенсируясь карбонат- и гидрокарбонат-ионами. На более поздних этапах аммоний вытесняется в атмосферу катионом натрия, поступающим с суши как продукт углекислотного выветривания. По мере истощения свободного аммиака pH океана постепенно падает, соответственно, аммиак перестает вытесняться в атмосферу, и океан постепенно приобретает нейтральную реакцию. Не забудем также, что любые сколь угодно заметные концентрации аммиака в атмосфере приведут к быстрому истощению аммиака фотолизом с переходом азота в форму N₂. Общий итог: постепенная нейтрализация свободного аммиака поступающей из мантии углекислотой, переход аммиака в форму гидрокарбоната аммония и последующее постепенное замещение аммония в воде натрием, вытеснение в атмосферу и фотолиз аммиака до N₂.

Таким образом, при щелочном выветривании мы бы наблюдали массовое развитие морских кварцитов и континентальных железо-магниевого остаточных кор выветривания. Следы таких объектов нам не известны, что указывает на то, что резко щелочные условия, по крайней мере с отметки 3,9 млрд. лет назад, не име-

ли места. В более ранние эпохи исключать это нельзя, хотя рассмотренный вариант, что аммиак в земной экзосфере количественно преобладал над хлором (HCl), маловероятен, прежде всего из-за фотолитиза.

Солянокислотное выветривание

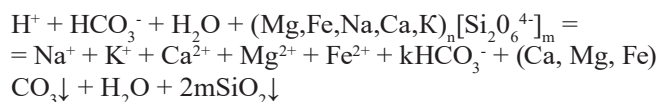
Космическая распространенность водорода на 4 порядка больше, чем азота и на 13 порядков больше, чем хлора, поэтому на стадии протопланетного облака изначальными формами нахождения азота и хлора следует считать N_2 , NH_3 и HCl. Лишь потом, при конденсации в твердую фазу, азот и хлор встретились и образовали общее соединение NH_4Cl в твердом или рассеянном виде. В этом случае хлор и азот скомпенсированы. Тем не менее, стоит рассмотреть и ту возможность, что компенсация была неполной. Рассмотрим вариант, что часть хлора не скомпенсирована ни аммонием, ни натрием, а находится в экзосфере в виде HCl. Солянокислотная атмосфера рассматривалась рядом авторов как реально существовавшая на ранних стадиях развития Земли [44, 66]. Если принять данную гипотезу, то мы бы получили особый, солянокислый тип выветривания, также не отмеченный в геологической летописи Земли. Солянокислые дожди, взаимодействовали бы с силикатными породами по обобщенному уравнению:



Здесь мы видим полный вынос всех катионов, кремнезем образует остаточную кору выветривания в виде континентальных кварцитов. Как видно из уравнения, вся излишняя кислотность и в океане, и в атмосфере быстро нейтрализуется с образованием растворимых хлоридов (90% хлора экзосферы и сейчас сконцентрирована в океане, 10% – в эвапоритах). Далее, по мере поступления из мантии углекислоты, Ca, Mg и Fe уходили бы в осадки в виде карбонатов, как это происходит в современном океане с кальцием. Раннеархейские эвапориты нам не известны, но если бы таковые сохранились, то можно было бы проверить их на наличие хлоридов железа, невозможных в продуктах других типов выветривания. Заметим также, что если бы гипотетическое щелочное выветривание имело место, то оно было бы циклическим, с многократным возвращением аммиака в атмосферу. Солянокислотное выветривание было бы, напротив, однократным, кратковременным, и единственный цикл свелся бы к замене не скомпенсированных ионов водорода на извлеченные из силикатов катионы.

Углекислотное выветривание. В случае если аммиак (аммоний) с самого начала был точно скомпенсирован хлором, мы получили бы близкую к нейтральной среде. Тогда химическое выветривание, как и в

современной экзосфере, было бы преимущественно углекислотным. Обобщенная формула такого выветривания (при бескислородной атмосфере):



Для современной коры выветривания надо сделать поправку, что Fe сразу же окисляется до оксидов железа, образующих вместе с кремнеземом остаточную кору выветривания (латериты).

Катионы, скомпенсированные в речных водах гидрокарбонат-ионом, попадая в аммонийно-хлоридный океан, вели бы себя так же, как в современном хлоридно-натриевом океане: по мере поступления и накопления, карбонат-ион высаживает в осадок ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} в соответствии с их произведением растворимости, а в архейском бескислородном океане он же высаживал и Fe^{2+} .

Как видим, все три типа выветривания приводят в конечном итоге к одному и тому же результату: нейтральному океану, где избыточная кислотность, равно как и избыточная щелочность, в конце концов гасятся. Далее, во всех трех случаях восстановленный азот постепенно вытесняется из аммонийной формы в атмосферу, где фотолитиз переводит его в молекулярную форму. Замена аммония в воде на натрий и калий контролируется скоростью углекислотного выветривания пород суши, которая в свою очередь зависит от скорости поступления эндогенной углекислоты. Быстрое поступление CO_2 в течение короткого времени очистит экзосферу от восстановленных форм азота. А медленное поступление как раз и создает тот временной лаг, во время которого могла зародиться земная жизнь.

ФОСФАТ В МОРСКОЙ ВОДЕ

То, что среда, в которой возникла жизнь, была богата фосфатом, ясно хотя бы из того соображения, что у первичной формы жизни, в силу ее примитивности, не могло быть своего механизма его концентрирования. В современном океане содержания фосфата крайне низкие. И дело не только в том, что морская биота эффективно забирает фосфат из среды, но и в том, что фосфат высаживается рядом макроионов, таких как Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} . В современных условиях трудно представить геохимическую обстановку, в которой, в отсутствие всех перечисленных ионов, в воде мог бы накапливаться фосфат. Отсюда происходит ряд гипотез о зарождении жизни в высыхающих лагунах, небольших водоемах на суше, где каким-то образом мог накапливаться фосфат. Не отвергая в принципе возможность зарождения жизни на границе море-суша, заметим, что “фосфатный океан” вполне мог су-

ществовать. Для этого нужно лишь представить условия глубокого очищения океана от перечисленных катионов-осадителей. Это вполне возможно для условий высоких рН и обилия карбонат-иона. Диапазон рН от 9 до 10 вполне достаточен для того, чтобы в морской воде преобладающей формой угольной кислоты стал карбонат-ион. Скорость поступления эндогенной CO_2 в атмосферу и тогда, и сейчас хорошо сбалансирована со скоростью углекислотного химического выветривания пород суши. В результате такого выветривания поток гидрокарбонат-ионов в речной сети частично компенсируется ионами Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} и Mg^{2+} , а частично ионами Na^+ и K^+ . Если первая группа в океане выпадает в осадок в виде нерастворимых карбонатов, то натрий и частично калий будут накапливаться в морской воде в виде содовой составляющей (часть калия уходит в глинистые минералы). Она-то и контролирует рН. По мере ее накопления рН нарастает, основным ионом угольной кислоты становится карбонат-ион, что означает глубокую очистку океана от всех катионов из первой группы, способных высаживать фосфат. Поэтому катионный состав катархейского океана представляется как $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ с тенденцией полного замещения аммония натрием и в меньшей степени калием; а по анионам – как $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$. На этом этапе и возникла жизнь. Позже, когда азот экзосферы полностью перешел в форму N_2 , рН перестал контролироваться аммонием/аммиаком, а стал контролироваться только системой угольной кислоты с характерными рН = 7,5–8,4, и накопление фосфата в океанической воде стало невозможным из-за высаживания кальцием.

Кларк фосфора в верхней части земной коры (690 мг/кг) лишь немного уступает кларку серы (950 мг/кг). Содержание серы в современном океане 0,9 г S/л при среднем времени пребывания в океане 11 млн. лет. Если предположить высокие рН поверхностных вод в катархейское время, то, при высокой подвижности фосфора в таких условиях, вынос его в океан мог быть весьма интенсивным. Потребовались бы лишь первые десятки миллионов лет для его накопления в океане до концентрации в несколько граммов на литр. Также, если судить по обилию фосфатов в эвапоритах астероида Рюгу, возможен и первичный растворимый фосфат, появившийся в процессе первичной дегазации. Тогда эта часть фосфата подходит под определение «избыточно летучих» компонентов.

Железо в океане ранней Земли

Попутно отметим, что гипотеза о массовом накоплении двухвалентного железа в архейском океане не имеет под собой надежных теоретических оснований. С помощью этой гипотезы пытались объяснить массовое образование железистых кварцитов [15, 23, 33, 47, 51] в раннем протерозое. По этой гипотезе, в ре-

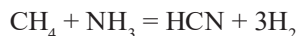
зультате бескислородного химического выветривания пород суши ион закисного железа беспрепятственно накапливался в океанической воде. С появлением фотосинтетиков высвобождаемый ими кислород титровал воды мирового океана до полного исчерпания железа в воде. Именно этот, случившийся лишь один раз в земной истории переход от бескислородной атмосферы к кислородной, маркируется синхронными отложениями железисто-кремнистых формаций в разных частях планеты. Не отвергая саму идею кислородного барьера при образовании железистых кварцитов, отметим, что для беспрепятственного накопления железа в океане необходимо отсутствие карбонатного геохимического барьера. Это никак не согласуется с наличием карбонатных морских толщ, в том числе и сидеритовых, даже в позднем архее и особенно в протерозое. В архее отмечено небольшое количество карбонатов и в абсолютных количествах, и относительно других метаосадочных пород, а пик карбонатонакопления приходится на протерозой. В условиях бескислородной атмосферы архея железо, как и другие катионы, должно было выноситься с суши в виде гидрокарбоната Fe(II), то есть поступление этих двух ионов было коррелировано. Сравним также $\text{PP}_{\text{FeCO}_3} = 2,5 \times 10^{-11}$, $\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \times 10^{-9}$ и $\text{PP}_{\text{MgCO}_3} = 2,1 \times 10^{-5}$. Отложений карбонатов в архее было немного, но они были, в том числе магнезиты и доломиты. А это из-за эффекта общего осаждающего карбонат-иона означает, что растворенного железа в океане было в 200 раз меньше, чем кальция, и на шесть порядков меньше, чем магния. Таким образом, углекислоты было достаточно для глубокого высаживания железа из океанической воды. Гипотеза не подтверждается также данными Роннова и соавт. [36] об усредненном составе осадочных пород в разные геологические эпохи. Никакого всплеска содержания железа в осадочных породах PR_1 на границе 2,3 млрд. лет назад (кислородный переход) не отмечено. А все известные запасы железа в раннепротерозойских железистых кварцитах, несмотря на кажущуюся их грандиозность, составляют лишь ничтожную долю общих запасов железа в осадочной оболочке. Кроме того, против гипотезы накопления иона железа действует и такое простое соображение: поскольку железо глубоко высаживало бы весь фосфат-ион, жизнь в океане стала бы невозможной. А в современном океане низкое содержание фосфата связано не с катионами-осадителями, а с достаточно полным изъятием фосфата живым веществом.

И это дает нам понимание, что наличие железа не было препятствием для накопления фосфата в воде.

ОБРАЗОВАНИЕ ЦИАНИДОВ

Присутствие аммиака в океане и атмосфере открывает путь для образования важнейших соединений, необходимых для зарождения жизни. Исходным ве-

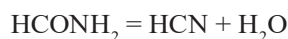
ществом для абиогенного синтеза аденина и других азотистых оснований, образующих нуклеиновые кислоты, является циановодород. Обычно предполагается синтез циановодорода в реакции метана с аммиаком в атмосферных условиях:



Но сколько-нибудь значительные концентрации этих двух газов означают сильный парниковый эффект, возможно, необратимый. Мы предлагаем рассмотреть и другую возможность. Муравьиная кислота, как и формальдегид, совместно обнаружены в протопланетных облаках и протопланетных дисках, в кометных льдах. Их первичное появление в земной экзосфере вполне возможно. Аммиак, взаимодействуя с муравьиной кислотой (в жидкой среде) дает формиат аммония, который при нагревании и обезвоживании переходит в формамид [62]:



Обратим внимание, что, как следует из вышесказанного, именно в жидкой среде концентрация аммиака могла достигать высоких концентраций (до 0,3 моль/л при pH = 9) при низких концентрациях в атмосфере и при отсутствии в ней метана. Формамид, в свою очередь, при сильной дегидратации переходит в циановодород:



С учетом того, что атмосфера была очень разреженная, излучение на поверхность суши доходило в не ослабленном виде, сильная дегидратация была вполне возможна, например в усыхающих лужах или лагунах, куда новые порции аммиака/аммония могли поступать из открытого моря. Возможно, какие-то реакции могли происходить в нагретом излучением песке близ периодически усыхающего водоема.

Косвенно это указывает на невысокое содержание воды в атмосфере, а значит (см. табл. 1) и на температуры, лишь на один, максимум на два десятка градусов превышающие 0°C. Обратим внимание, что свободная энергия, необходимая для химических реакций, в данном случае не связана с температурой среды, которая была сравнительно низкой, а связана с УФ-излучением. Сухая безводная среда (а значит, и не высокая температура) требуется также и для образования аденина из циановодорода в воздушной среде [11]. Таким образом, циановодород из усыхающих луж попадал в первую очередь в атмосферу, а уже из атмосферы переходил в толщу морской воды.

Необходимость циановодорода для синтеза аденина как предшественника АТФ и привела к мнению [59,

13] о необходимости преобладания метана в ранней атмосфере, хотя сам же Галимов в упомянутой статье [13] отмечает, что изотопия углерода в самых древних карбонатах (3,8 млрд. лет) однозначно указывает на преобладание CO₂ как формы углерода.

Таким образом, обходятся сразу две теоретические трудности: при синтезе циановодорода из формамида нет нужды требовать присутствия метана в атмосфере, что, в свою очередь, привело бы к сильному парниковому эффекту, исключая холодную сухую атмосферу. Метана в системе могло не быть вообще. То же самое касается парникового эффекта от аммиака: аммиак был, но в основном в океане, лишь небольшая его часть присутствовала в атмосфере.

Дальнейшие реакции подробно описаны в работах [11, 62]: пять молекул циановодорода образуют аденин, причем это происходит обязательно в сухой атмосфере (есть и другие способы получения аденина, например, из исходного NH₄CN в водной среде). Пять молекул формальдегида образуют рибозу (реакция Бутлерова), обязательно в водной среде. Далее абиогенные аденин, рибоза и фосфат могли быть исходными соединениями для образования АМФ (аденозинмонофосфата). Для образования дифосфата (АДФ) и трифосфата (АТФ) из него необходимы сопряженные экзергонические реакции. На сегодняшний день проблема абиогенного синтеза АТФ не решена.

Та же комбинация аденина, рибозы и фосфата входит как составная часть в нуклеотиды РНК и более поздние по происхождению ДНК, НАДФ, НАД, ФАД. Тот же формальдегид, реагируя с циановодородом и аммиаком, но уже в толще воды, образует цианогидрины (например (CH₂)₂C(OH)CN), а из них образуются аминокислоты (Реакция Штреккера, см.: Wikipedia, «Химическая энциклопедия» (1994)). Такой источник аминокислот предлагал Э.М. Галимов [11]. Однако для реакции Штреккера необходима кислая среда, что противоречит нашей установке на щелочные условия. Возможен другой путь образования аминокислот через реакцию Бухерера-Бергса (см.: «Химическая энциклопедия»; Wikipedia: «Bucherer-Bergs reaction»). Исходное вещество – альдегид любого радикала R-. В водной среде он реагирует с карбонатом аммония (что соответствует рассматриваемой нами щелочной аммиачной среде) и любым цианидом (KCN, NaCN, HCN) с образованием аминитрила указанного радикала R-. Далее он через серию реакций замыкается в кольцо гидантоина (см. там же). Последний щелочным гидролизом переходит в аминокислоту (например, метионин). Таким образом, мы получаем те компоненты, из которых уже можно составить прогенот: самокопирующуюся нуклеотидную цепь РНК, набор аминокислот, АТФ, плюс оболочка из глицерофосфолипидов, отделяющая прогенот от внешней среды.

О роли метана

Отметим также, что атмосферный метан, который часто представляют как исходный материал для биохимического синтеза всей более сложной органики, в указанных реакциях не участвует. И до сих пор не известно ни одного примера синтеза из метана в биологическом мире. Метан может служить источником энергии при его микробиологическом окислении, он может быть продуктом микробного брожения, но никогда не участвует в анаболических процессах. Это вполне соответствует представлениям о полном доминировании CO_2 над CH_4 в катархейской атмосфере. Таким образом, атмо-гидросфера не была ни окислительной, ни резко восстановительной, но содержала, наряду с восстановленными формами азота не до конца окисленные формы органики (муравьиная кислота, формальдегид) вместе с окисленными веществами (CO_2 , H_2O , сульфат).

ОБСТАНОВКА ЗАРОЖДЕНИЯ ЖИЗНИ

Ряд авторов исходит из того, что исходная для зарождения жизни органика поступала в готовом виде из протопланетного диска. При этом указывают на присутствие формальдегида, муравьиной кислоты, и даже аминокислот в космическом веществе. Но если предполагать, что хотя бы часть исходных органических веществ синтезировалась уже в земных условиях, то сразу же встает вопрос об их концентрировании. Любой синтез в условиях открытого моря будет приводить к диффузии в весь объем океана. В современных клеточных организмах концентрация нуклеотидов порядка 5 мМ/л [46]. Для достижения таких концентраций, даже предполагая небольшую гидросферу (скажем, в объеме небольшого моря), получим необходимость наработки колоссальных количеств синтезированных веществ. Выход из этого положения ищут, например, предлагая синтез в гелях (с малыми скоростями диффузии) или в адсорбированном виде на поверхности глины [46, 62]. Нам такие гипотезы представляются малореалистичными. Более реальным выглядит вариант зарождения жизни в небольших лагунах на границе море-суша. Мелкие лужи кажутся менее подходящими из-за своей эфемерности. Как видим, требования к среде противоречивые: небольшой изолированный водный объем с возможностью концентрирования наработанной органики, но при этом он не должен быть эфемерным и должен непрерывно существовать хотя бы во временных рамках, необходимых для первых этапов эволюции. Допустим, в масштабах одного-нескольких миллионов лет. Плюс к этому, воды не должны быть пресные, необходима связь с морской водой как источником фосфата, аммония, абиогенной органики. Возможно, это были лагуны, переходящие в полузатоленные прибрежные равнины с пересыхающими мелкими водоемами на внешнем контуре.

СРАВНЕНИЕ С ЦИАНОБАКТЕРИЯМИ

В современных условиях Земли не существует ни одного масштабного геохимического процесса, переводящего молекулярный азот N_2 в окисленную (NO_2^- , NO_3^-) или восстановленную форму (NH_3). Единственным процессом, обеспечивающим азотфиксацию (перевод N_2 в NH_3) является деятельность прокариот – цианобактерий и архей. Вся остальная биосфера, включая зеленые растения, полностью от них зависит. Вывод такой: азотфиксация появилась до появления эукариот как эволюционный ответ на истощение изначального аммиака/аммония в биосфере. Аналогично, появление автотрофного фото-/хемосинтеза – эволюционный ответ на истощение резервуара не биологической органики. Пока неизвестно, обладал ли LUCA способностью фиксировать азот. Скорее всего нет, пока таких свидетельств не найдено [60]. Если это так, то 4,2 млрд. лет назад абиогенный восстановленный азот (аммоний/аммиак) все еще присутствовали в среде.

Возможно, процесс азотфиксации эволюционно более древний, чем разделение живого на бактерии и археи. Возможно, он более древний, чем кислородный фотосинтез. Но также возможен вариант, что именно появление фотосинтетического кислорода способствовало истощению аммиака/аммония в экзосфере. Пока здесь делать выводы преждевременно.

Процесс азотфиксации крайне энергозатратный: на расщепление одной молекулы N_2 требуется затратить энергию 12 молекул АТФ. Хемосинтетики не обладают свойством азотфиксации. И вряд ли могли обладать им в прошлом из-за малого производства АТФ. Из сказанного делаем вывод, что азотфиксация появилась скорее всего позже, чем фотосинтез (не ясно, кислородный или аноксигенный).

Сине-зеленые бактерии на филогенетическом древе живого находятся у самого его основания. Они, бактерии и археи считаются древнейшими сохранившимися живыми существами (цианобактерии появились из бактерий 3,5–2,7 млрд. лет назад), к тому же, дошедшими до нас в неизменном виде. При этом от гипотетического прогенота их отделяет довольно долгий эволюционный путь, позволивший сформироваться таким сложным механизмам, как фотосинтетический аппарат и азотфиксация. Считается ([17]), что прогенот мог быть только гетеротрофом на не биологической органике. Он мог использовать энергию не биологической системы АТФ/АДФ, описанной выше, и находился, таким образом, за пределами привычной нам классификации фототроф/хемотроф (поскольку энергетических молекул он сам не производил).

Цианобактерии интересны и в другом аспекте. Отмечено, что подавляющее большинство из ныне живущих видов цианобактерий предпочитают щелочные условия обитания [24]. Этот факт может слу-

жить косвенным свидетельством того, что в момент зарождения данного таксона геохимическая среда была щелочной. На факте алкофильности цианобактерий основана гипотеза зарождения ранних цианобактериальных сообществ в континентальных содовых озерах, которую высказывал Г.А. Заварзин [22]. Гипотезу о первоначальном «содовом океане» с высокими pH и повышенными содержаниями фосфата выдвигали Кемпе и соавт. [54]. Гипотеза основана на произвольном (вероятно, неверном) допущении, что при первичной дегазации мантии CO_2 превалировала над Cl^- (Кемпе рассматривал только вариант HCl как носителя хлора), добавлялась также кометная углекислота, что приводило к интенсивному углекислотному выветриванию пород суши и, соответственно, накоплению содовой компоненты в океане (с высоким pH), лишь впоследствии замещенной хлоридами.

СРАВНЕНИЕ ГЕОХИМИИ ЗЕМЛИ И ВЕНЕРЫ

Земля и Венера считаются объектами, очень близкими по происхождению, составу и размерам. Тем не менее, геологические судьбы их различны. Поэтому сопоставление их сходства и различия часто используется для взаимопроверки тех или иных теорий, касающихся развития как одной планеты, так и другой. В нашем случае очень важно, что количество углерода и азота в их экзосферах близки и находятся в почти совпадающих отношениях. Это говорит о том, что оба элемента из их экзосфер не терялись в сколько-нибудь значительной степени.

Сравним общие резервуары (в молях атомов) азота, углерода и хлора в экзосферах Венеры и Земли (табл. 2). Пояснение к таблице. Об осадочной оболочке Венеры нам ничего не известно. Если Венера потеряла океаны очень рано, то осадочная оболочка должна была быть несопоставимо меньшей, чем у Земли. В том случае, если океаны потеряны на поздних этапах, и тектоника плит на определенном этапе имела место, то объем осадочных пород был велик. В этом случае,

благодаря высокой температуре поверхности, осадочные породы подверглись глубокому термометаморфизму и потеряли большую часть ЛС, таких как азот, H_2O и CO_2 (но не хлор, и не серу). То есть, мы можем предположить, что в обоих вариантах эти ЛС Венеры не остались в осадках.

Поэтому количества углерода и азота для Венеры взяты как их резервуары в ее атмосфере. Основной резервуар хлора на Венере находится не в атмосфере, а скрыт под лавовыми покровами, он не известен. Для Земли взяты: углерод – принят как карбонатный и органический углерод осадочных пород, содержание его в атмосфере и гидросфере пренебрежимо мало. Хлор экзосферы Земли складывается из резервуара в океане ($0,77 \times 10^{21}$ моль) + резервуар в эвапоритах ($0,2 \times 10^{21}$ моль). Кларк хлора в остальных осадочных породах (0,065%) [16] выше кларка в магматических породах (0,018%), этот хлор (разница между кларками, умноженная на массу осадочной оболочки 27×10^{23} г) дает еще $0,034 \times 10^{21}$ моль. Азот земной экзосферы складывается из азота атмосферы ($0,28 \times 10^{21}$ моль) и азота всех осадочных пород ($0,07 \times 10^{21}$ моль). Кларки азота в осадочных породах (0,041%) и средней магматической породе (0,0021%) отличаются значительно, как и для хлора, учтена их разница.

Давно замечено [29, 43], что общие количества углерода в экзосферах двух планет довольно близки как в абсолютных величинах, так и в мольном отношении углерода к азоту. Здесь надо добавить, что если для Земли и Венеры значения $\text{C} : \text{N}$ равны соответственно 17 : 1 и 14 : 1, то и для Марса оно практически идентично им – 18 : 1. Это сразу же приводит к выводу, что у всех трех планет не было тепловых потерь ни углерода, ни азота из их атмосфер. Поскольку такие потери происходят со скоростями, пропорциональными массе молекул, пропорция $\text{C} : \text{N}$ не сохранилась бы. Добавим, что Земля массово не теряла и воду. Это следует из того, что по изотопии водорода вода углистых хондритов совпадает с земной водой. В случае частичной тепловой потери воды изотопное отношение D/H смещается. Изотопного смещения нет, если вода не

Табл. 2

Резервуары C, N, Cl в экзосферах Венеры и Земли (в молях атомов)* и их распространенность в обычных хондритах**.

	Венера	Соотношение резервуаров Венера : Земля	Земля	Распространенность в хондритах**
C	$10,6 \times 10^{21}$	1,7 : 1	$6,1 \times 10^{21}$	5200
N	$0,77 \times 10^{21}$	2,2 : 1	$0,35 \times 10^{21}$	11,2
Cl	?	?	1×10^{21}	312
C : N : Cl	14 : 1 : ?	-	17 : 1 : 2,9	464 : 1 : 28

Примечания: *[1, 2, 15, 36, 43, 55]; **на 10^6 атомов Si

терялась вовсе (Земля) или терялась полностью (углистые хондриты). Связанная вода CI-хондритов фиксирует D/H отношение в момент их образования, то есть до начала процесса потери воды. Как уже было сказано, исходный резервуар земной воды и воды хондритов был общим.

Хотя говорить о точном совпадении *абсолютных* количеств углерода и азота на Земле и Венере мы не можем, интуиция подсказывает, что некий общий процесс здесь сыграл свою роль. А о другом совпадении укажем впервые: это близость количества *азота* в экзосфере Венеры с количеством *хлора* в экзосфере Земли (0,8 : 1). А если привести массу Венеры и ее ЛС к земной, то это отношение будет уже 0,95 : 1, что можно считать эквивалентным в пределах точности исходных данных. Напомним, что распространности азота и хлора в обычных хондритах как предполагаемом исходном веществе планет земной группы различаются примерно в 30 раз, поэтому нужно, как минимум, выявить причину такого количественного сходства резервуаров, не прибегая к аргументам типа “случайное совпадение”.

В абсолютных количествах в экзосфере Венеры углерода и азота больше, чем на Земле в 1,7 и 2,2 раза. Это можно объяснить тем, что на Земле действует механизм субдукции, а на Венере нет. Следовательно, попавшие в экзосферу Венеры летучие C, N, Cl сохраняются в ней, а в условиях Земли они могут субдуцироваться обратно в мантию с влажными океаническими осадками. Если понимать представленные в Табл. 2 данные именно так, то, приведя данные по Венере к массе Земли, получим, что 66–80% азота и 53% углерода, некогда поступивших из земной мантии, ныне находятся в рециклинге в мантии. К хлору это не относится как к резко некогерентному элементу, который не накапливается в мантии.

Отмеченный выше факт хорошо согласуется с нашей гипотезой. Если азот и хлор поступали в экзосферы Венеры и Земли в сходных процессах первичной дегазации их мантий; если массы этих планет близки; если азот и хлор поступали в виде NH_4Cl в соотношении 1 : 1 – то атомное количество азота в экзосфере Венеры должно совпадать с атомным количеством хлора в экзосфере Земли. Остается объяснить несоответствия по другим элементам.

Хлор

Этот элемент является крайне некогерентным во всех магматических процессах. Хлорапатит – единственный магматический порообразующий минерал, способный захватывать хлор в кристаллическую решетку, но его распространенность не так уж и велика. Все хлориды (за редкими экзотическими исключениями) – эвапориты. Обилие HCl в вулканических газах также свидетельствует, что данное соединение

не поглощается ни в магматических процессах, ни в гидротермальных. При этом мы не предполагаем ювенильное происхождение HCl, так как нет свидетельств сколько-нибудь заметного увеличения солености океана по крайней мере с позднего протерозоя [48]. Обилие этого соединения в вулканических газах – результат субдукции морских осадков, пропитанных соленой водой. Последующая переплавка совместно с глинистыми осадками высвобождает HCl с образованием альбита по реакции:



Опубликованы работы, например [28], в которых авторы приходят к выводу, что около половины прошедшего через экзосферу хлора ныне находится в рециклинге. Они строят свои выводы на данных о содержании хлора в закалочных стеклах срединно-океанических хребтов и, особенно, “горячих точек”. Такие объекты взяты не из районов островодужного вулканизма как раз для того, чтобы исключить поступление хлора от переплавки субдуцированных морских осадков. Предполагается, что весь хлор “горячих точек” мантийного происхождения. Однако, публикации С.А. Силантьева и соавт. [38] опровергают такой подход: в них доказывается, что магматический очаг как в срединно-океанических хребтах, так и в “горячих точках” близ поверхности запускает местную конвекцию морских вод, и происходит заражение мантийных магм элементами местной морской воды. Теоретически такая возможность была высказана еще в начале 1970-х [40]. Если это так, то можно отстаивать точку зрения, что субдуцированный хлор слабо или совсем не вовлекается в рециклинг и в значительной степени возвращается в экзосферу через островодужный вулканизм.

Азот

Если мы предполагаем, что две трети экзосферного азота вовлеклись в рециклинг, то возникает вопрос: почему в момент катастрофической первичной дегазации азот вместе с водой вышел из мантии как некогерентный элемент, а в последующие геологические эпохи и донныне захватывается в рециклинг как когерентный? Ответ состоит в том, что во время первичной дегазации азот существовал большей частью в виде NH_4^+ . Именно в форме аммония азот являлся некогерентным элементом и выходил вместе с водой как растворенный ион. То, что аммоний – некогерентное соединение, видно из того, что не существует ни одного порообразующего магматического минерала с данным катионом. В современной атмосфере весь азот перешел в молекулярную форму, а в такой форме он вполне может насыщать расплав, при застывании которого переходит в рассеянную форму.

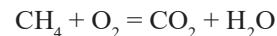
Об углероде мантии

Несмотря на то, что углерод, очевидно, является “избыточно-летучим”, он (в виде CO_2) никогда не находился в атмосфере Земли в количествах превышающих 0,1 бар. Эти два положения трудно примирить в рамках привычного представления о дегазации мантии как о “геологически мгновенном” событии. Это представление верно для воды, хлора и азота, но не для углекислоты. Иначе возник бы необратимый парниковый эффект, и произошло испарение океана, как это случилось на Венере. Карбонаты в докембрийских толщах массово появляются лишь в нижнем протерозое, в архейских толщах они не многочисленны. Угlistое вещество в архее отлагалось в следовых количествах. Где же тогда находился весь углерод экзосферы? Ответ как раз в том, что во время первичной дегазации он не выходил из мантии так обильно, как вода, аммоний и хлор. Категорически отрицал значительные концентрации углерода в атмо- и гидросфере Земли в какую-либо эпоху А.Б. Ронов [35].

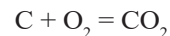
Э.М. Галимов [8], сравнивая изотопные отношения стабильного углерода, показал, что в метеоритном веществе существуют две линии углерода: изотопно легкий (в среднем $\delta\text{C}^{13} = -2,2$), присутствующий в виде карбида железа, и изотопно тяжелый углерод (в среднем $\delta\text{C}^{13} = -0,7$) собственно угlistого вещества. В обычных хондритах (отождествляемых по валовому составу с веществом мантии) преобладает рассеянный карбидный углерод. Характерные кларки углерода в обычных хондритах 0,1% масс. В угlistых хондритах содержания углерода гораздо выше, 1–5% масс., причем, все это – изотопно тяжелый углерод. В статье показано, что источником экзогенного углерода Земли стал преимущественно тяжелый углерод угlistого вещества. В этой же статье Э.М. Галимов приводит расчет, по которому поступление основной массы (97,5%) экзогенного углерода не связано с выветриванием магматических пород, а привнесено в процессе дегазации мантии.

Эти выводы важны для нас, поскольку проливают свет на механизм поступления углерода в экзосферу. Если ювенильный углерод поступает в экзосферу в виде CO_2 и частично как C_nH_m , а источником его в мантии является угlistое вещество, то простого разогрева аккреционного вещества недостаточно для его выхода в экзосферу. Необходим еще источник поступления кислорода для перевода угlistого вещества в газ или флюид. А мантия, особенно на ранних этапах геологической истории, была и остается сейчас недоокисленной [47], в основном по Fe(II) и углероду.

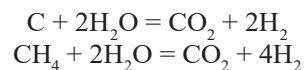
Поэтому считают, что свободного кислорода в мантии практически нет (в связи с отсутствием источника). Реакцией, контролирующей преобладание метана или углекислого газа в зависимости от фугитивности кислорода в мантии, будет:



Для глубин порядка 100 км (30 кБар) при фугитивности кислорода выше $f(\text{O}_2) = 10^{-7}$ бар преобладающей формой углерода станет CO_2 . Весь вопрос в том, существует ли соответствующий источник свободного кислорода. Если предположить хотя бы небольшой поток свободного кислорода из нижней мантии, главной реакцией станет простейшая реакция окисления угlistого вещества:



Поскольку такой источник долгое время указать не могли, реакциями, контролирующими формы углерода в мантии принято было считать реакции паровой конверсии:



Эти реакции обратимы и идут при температурах порядка 1000°C. Такой сильный разогрев вполне возможен в процессе аккреции материала из протопланетного облака. Это хорошо доказывается астероидным материалом с возрастом 4,55 млрд. лет, который был полностью расплавлен даже для небольших тел размером >400 км (типа Цереры или Весты). Об этом же говорят данные по распределению материнского изотопа ^{182}Hf (период полураспада 8,9 млн. лет) и его стабильного дочернего изотопа ^{182}W в земной мантии сравнительно с их распределением в метеоритах (возраст 4,56 млрд лет). Распределение указывает на быстрое (оценочно 34 млн. лет) выплавление и отделение ядра от мантии [67]. Недостаток ^{182}W в силикатной мантии объясняется тем, что еще до своего распада ^{182}Hf ушел в металлическую фазу ядра, к которой (в отличие от вольфрама) имеет сродство.

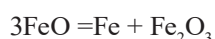
Если бы выход углекислоты был бы связан именно с реакциями паровой конверсии в момент массовой дегазации воды из мантии, мы бы получили единовременное поступление массы углекислоты в экзосферу с упомянутым следствием в виде необратимого парникового эффекта, чего в действительности не было. Дилемма решается, если предположить выход воды при умеренно высоких температурах (скажем, при 200–500°C). Если дегазация воды при этом была достаточно полной, то последующий разогрев недр планеты пришелся уже на «сухую» мантию, паровая конверсия стала невозможной, и углерод остался неподвижным.

Кислород в земной мантии

Свободный кислород, если он поступает в мантию со стороны ядра (см. ниже), тратится на окисление двухвалентного железа и свободного углерода. Следовательно, выход углерода будет растянут на всю геологическую историю планеты и будет происходить

по мере окисления мантии. Иллюстрацией данного тезиса может служить наличие не окисленного углестого вещества в разных типах метеоритов. Самые примитивные углистые хондриты CI представляют вещество, не подвергшееся прогреву выше 130°C, в нем углестое вещество сосуществует с водой. Ахондриты и обыкновенные хондриты, подвергшиеся прогреву до температур плавления хондр, но без дальнейшей дифференциации, содержат углестое вещество, но не содержат воду. И даже продукты более глубокого плавления и дифференциации, включая железные метеориты и палласиты, все еще содержат углестое вещество (графит). Таким образом, миграция не окисленного углерода идет отдельно от миграции воды и зависит от наличия свободного кислорода, а не от одной лишь температуры. Углекислота растворима в магматических расплавах, и ее выход в экзосферу контролируется конвекционным выносом с магмами в районах срединно-океанических хребтов или плюмовыми струями “горячих точек”.

Механизм окисления мантии через наращивание металлического земного ядра при реакции диспропорционирования вюститита на границе мантия-ядро



предложен Э.М. Галимовым [11, 12], и по его гипотезе продолжается донныне. Согласно этой формуле, к ядру добавляется восстановленное металлическое железо, а окисленное железо выносится с конвективными потоками в мантию, накачивая ее окисленными соединениями. Далее происходит ряд реакций (подтвержденных экспериментально), в результате которых появляется свободный кислород. Он окисляет углестое вещество и двухвалентное железо.

Что касается углерода Венеры, если мы настаиваем на аналогичном сценарии Земли и Венеры на ранних стадиях развития этих планет и одновременно утверждаем, что весь хлор Венеры находится в погребенных осадках (см. ниже), логично сделать вывод, что карбонаты, аналогичные земным хемогенным известнякам, также были захоронены в осадочном чехле Венеры. В земных осадках захороненный углестый материал и карбонаты относятся как 1:4 [65], причем углестый материал – это всегда бывшая органика. Если на Венере жизнь так и не возникла, то практически весь погребенный углерод Венеры находился в виде карбонатов. При последующем разогреве литосферы карбонат разлагался, а CO_2 полностью вышел в атмосферу.

Хлор в экзосфере Венеры

Остается неясным вопрос с хлором на Венере. Если предполагать, что хлор на Венере вышел, как и на Земле, в виде аммонийной соли при первичной дегазации, то после испарения океана поверхность пла-

неты должна быть покрыта 50-метровым слоем хлоридных солей. Ничего подобного мы не видим. Нет заметного количества хлора и в атмосфере. Он также не мог диссипировать в космос из-за высокой молекулярной массы любых его соединений. Остается предположить, что океан испарялся постепенно, катастрофические ливни смывали соли с повышений обратно в океан, пока эвапориты не сконцентрировались в понижениях рельефа (океанических чашах). Ныне все эти понижения должны быть полностью перекрыты лавами. Действительно, большая часть поверхности Венеры перекрыта базальтовыми лавами с возрастом не старше 500 млн. лет.

Азот Венеры

Если весь азот изначально был в виде аммония, то как он оказался в атмосфере Венеры, а не погребен в эвапоритах вместе с хлором? Возможный ответ состоит в том, что, как и на Земле, углекислота из мантии поступала постепенно. Венерианский океан существовал достаточное время, чтобы аммоний в процессе химического выветривания заместился в нем на катионы натрия, магния и калия. А вытесненный в атмосферу аммиак фотолитически разложился с конечным продуктом N_2 . Если так, то под покровными лавами находятся соли, близкие по составу земным эвапоритам. Не исключена плавка галита (при 800°C), с образованием галитовых интрузий и лав. Нахождение таких выплавков стало бы неплохим подтверждением представленной концепции. Было бы интересно проверить состав поверхности такого радиояркого венерианского объекта, как горы Максвелла (см. фото: Wikipedia: «Венерианский снег»). Радиояркость, разумеется, не обязательно означает светлый цвет в видимом диапазоне. Состав «снега» не известен, это некое вещество, сублимирующееся при пониженных температурах на вершинах гор и обладающее повышенной электрической проводимостью. Предлагаются варианты, что это пирит, гематит, сульфид свинца. Наше предположение, что это галит или остаточный нашатырь (оба варианта укладываются в нашу гипотезу).

Попутно заметим, что отсутствие значительных резервуаров хлора на поверхности Венеры и в ее атмосфере говорит о том, что действующие донныне вулканы Венеры не поставляют хлор в экзосферу, по крайней мере последние 500 млн. лет. Это косвенно подтверждает наш вывод, что хлор в земную экзосферу, как и на Венере, вышел сразу, в процессе первичной дегазации, а весь HCl современных земных вулканических газов исключительно рециклингового происхождения.

Еще один важный момент связан с молекулярными массами газов: CO_2 – 44, изотопы Ar – 40 и 36, N_2 – 28, H_2O – 18, NH_3 – 17, CH_4 – 16. Если молекулярная масса воды недостаточна, чтобы удержаться в атмосфе-

ре Венеры, то аммиак тоже должен диссипировать в космос. Если этого не произошло, и основная масса азота сохранилась в атмосфере, то это означает, что во время потери воды аммиак уже перешел в более тяжелый молекулярный азот. Последовательность событий на Венере представляется следующей: жидкий аммонийно-хлоридный океан → вытеснение аммиака в атмосферу натрием и калием → фотолиз аммиака и замещение на молекулярный азот → нарастание температуры, испарение океана, отложение солей → океаническое ложе заполняется покровными лавами.

Сера в экзосфере Венеры

Сернистый газ (150 ppm) и производная от него серная кислота (только в верхней тропосфере), зафиксированные в атмосфере Венеры [43], являются очень небольшими резервуарами, не сопоставимыми с резервуаром сульфатов осадочных пород Земли. Если исходить из того, что в земной архейской гидросфере сера находилась только в виде сульфата, а в осадках – в виде сульфатов и нерастворимых сульфидов, то аналогичная картина должна была быть и на Венере. Следовательно, после потери гидросферы основная масса серы должна сохраняться в осадках, ныне перекрытых лавами. Разложение ангидрита (CaSO_4) до CaO и SO_2 начинается при температурах порядка 1400°C , что намного выше температуры разложения карбонатов ($900\text{--}1000^\circ\text{C}$). Из состава атмосферы видно, что разложение сульфатов не произошло, а карбонатов – произошло. Температура погребенной осадочной оболочки как источника этих газов должна находиться между температурами разложения кальцита и ангидрита. А возможное поступление в атмосферу сероводорода компенсируется его окислением до уже упомянутых сернистого газа и серной кислоты. Поток этот, вероятно, очень мал, так как ни отложений сульфатов на поверхности, ни взаимодействия с породами поверхности этих газов пока не зафиксировано.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены геохимические условия, в которых могла бы зародиться земная жизнь. Они включают высо-

кие содержания аммония и фосфата в морской среде при повышенных рН. При этом обходится противоречие с тем теоретическим постулатом, что свободный аммиак в атмосфере не мог сохраняться значительное время. В то же время некоторое количество свободного аммиака в атмосферу постоянно поступало по мере вытеснения аммония из морской воды натрием и калием. Это дает возможность рассматривать предбиологические реакции с участием аммиака в атмосфере как возможные в течение длительного промежутка времени.

Предложена последовательность эволюции океана от «нашатырного с высоким рН к «галитовому» с нейтральной реакцией, а атмосферы – от очень разреженной водяно-азотно-углекислой с примесью аммиака к более плотной азотно-водяной через механизм фотолиза медленно поступающего аммиака.

Даны приблизительный состав атмосферы и ионный состав океана в катархейское время.

Для подтверждения выдвинутых гипотез привлечены методы сравнительной планетологии. Путем сравнения резервуаров С, N и Cl в экзосферах Земли и Венеры обозначено количественное сходство их стартовых условий. Предложена относительная хронология геохимических событий на Венере, закончившаяся необратимым парниковым эффектом и потерей воды.

Предложена гипотеза о разных режимах поступления в экзосферу «избыточно летучих» воды, хлора и азота (геологически мгновенном) и растянутом на всю геологическую историю поступлением углекислоты, режим которой зависит от скорости окисления мантии.

Предложенные концепции, как представляется автору, складываются в непротиворечивую картину, которая сможет помочь в ответе на вопрос: как и при каких обстоятельствах на Земле возникла жизнь?

Работа выполнена в рамках государственного задания лаборатории биогеохимии окружающей среды Института геохимии и аналитической химии им. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Литература

Список русскоязычной литературы

1. Виноградов АП. Химическая эволюция Земли. Изд. АН СССР, М.; 1959.
2. Виноградов АП. Атомные распространности химических элементов солнца и каменных метеоритов. Геохимия. 1962;(4):291-6.
3. Виноградов АП. Введение в геохимию океана. М.: Наука; 1967.
4. Витязев АВ. Новое о ранней Земле. Физика Земли. 2012;(3):46-51.
5. Витязев АВ, Печерникова ГВ. Происхождение геосфер: новые результаты и остающиеся

- проблемы. 2004;(1):7-11. URL: <https://elibrary.ru/contents.asp?id=33188730>
6. Войткевич ГВ. Происхождение и химическая эволюция Земли. М.: Наука; 1983.
 7. Воропаев СА, Душенко НВ, Кривенко АП, Федулов ВС, Рязанцев КМ, Корочанцев АВ. Особенности дегазации углистого хондрита Allende (CV3) в интервале температур 200–800С. *Астрономический вестник*. 2023;57(6):583-94. <https://doi.org/10.31857/S0320930X23050079>
 8. Галимов ЭМ. Об эволюции углерода Земли. *Геохимия*. 1967;(5):530-6.
 9. Галимов ЭМ. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра; 1968.
 10. Галимов ЭМ. Проблемы геохимии углерода. *Геохимия*. 1988;(2):258-78.
Галимов ЭМ. Предпосылки и условия возникновения жизни. Задачи исследования. *Геохимия*. 2005;(2):467-84.
Галимов ЭМ. Условия зарождения жизни на Земле. *Биосфера*. 2009;1(1):39-47.
 13. Галимов ЭМ. Роль низкой светимости Солнца в истории биосферы. *Геохимия*. 2017;(5):383-401. <https://doi.org/10.7868/S0016752517050065>
 14. Гаррелс РМ, Маккензи ФТ. Эволюция осадочных пород. М.: Мир; 1974.
 15. Гаррелс РМ. Круговорот углерода, кислорода и серы в течение геологического времени. М.: Наука; 1975.
 16. Григорьев НА. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры. *Геохимия*. 2003;(7):785-92.
 17. Грин Н, Стаут У, Тейлор Д. *Биология*. Т. 3. М.: Мир; 1993.
 18. Додд РТ. Метеориты. *Петрология и геохимия*. М.: Мир; 1986.
 19. Дорофеева ВА. База данных по составу комет. В кн.: Луканин ОА, ред. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Материалы докладов. 2019. С.270-4. https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG
 20. Дорофеева ВА. Химический и изотопный состав кометы 67P/Чурюмова-Гарасименко (обзор результатов космической миссии Rosetta-Philae): следствия для космогонии и космохимии. *Космический вестник* 2020;54(2):110-34. <https://doi.org/10.31857/S0320930X20020024>
 21. Драйвер Дж. *Геохимия природных вод*. М.: Мир; 1985.
 22. Заварзин ГА. Эпиконтинентальные содовые водоемы как предполагаемые реликтовые биотопы формирования наземной биоты. *Микробиология*. 1993;62(5):789-800.
 23. Заварзин ГА. Роль микробиоты в образовании пород. *Известия секции наук о Земле РАЕН*. 2001;(7):131-7.
 24. Заварзин ГА. Лекции по природоведческой микробиологии. М.: Наука; 2003.
 25. Иванов АВ, Ярошевский АА, Иванова МА. Минералы метеоритов – новый каталог. *Геохимия*. 2019;64(8):869-932. <https://doi.org/10.31857/S0016-7525648869-932>
 26. Изаков МН. Инертные газы в атмосферах Венеры, Земли, Марса и вопрос о происхождении планетных атмосфер. *Космические исследования*. 1979;17(4):602-10.
 27. Кирсанова МС, Бакланов ПВ, Васильев ЕО, Васюнин АИ, Вибе ДЗ, Дроздов СА, Ларченкова ТИ, Лихачёв СФ, Моисеев АВ, Павлюченков ЯН, Созинова ПС, Топчиева АП, Третьяков ИВ, Федосеев ГС, Худченко АВ, Шахворостова НН. Происхождение и перенос воды во вселенной. *Успехи физических наук*. 2025;195(3):294-310. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.08.039744>
 28. Коваленко ВИ, Наумов ВБ, Ярмолюк ВВ, Дорофеева ВА, Мигдисов АА. Баланс воды и хлора между мантией и внешними оболочками Земли. *Геохимия*. 2002;(10):1041-70.
 29. Кораблев ОИ. Марс и Венера: разные судьбы планет земной группы. *Вестник РАН*. 2016;86(7):587-602. <https://doi.org/10.7868/S0869587316070100>
 30. Кусков ОЛ, Дорофеева ВА, Кронрод ВА, Макалкин АБ. Системы Юпитера и Сатурна: Формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников. М.: ЛКИ; 2009.
 31. Маракушев АА. Происхождение Земли и природа ее эндогенной активности. М.: “Наука”; 1999.
 32. Маров МЯ, Ипатов СИ. Процессы миграции в Солнечной системе и их роль в эволюции Земли и планет, *Успехи физических наук*. 2023;193(1):2-32. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.08.039044>
 33. Мельник ЮП. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. Киев: Наукова думка; 1973.
 34. Рингвуд АЕ. Происхождение Земли и Луны. М.: Недра; 1982.
 35. Ронов АБ. Принципы сохранения жизни в ходе геологической эволюции Земли. *Природа*. 1978;(4):30-41.
 36. Ронов АБ, Ярошевский АА, Мигдисов АА. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука; 1990.

37. Сафронов ВС. Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука; 1969.
38. Силантьев СА, Новоселов АА, Мироненко МВ. Гидротермальные системы в перидотитовом субстрате медленно-спрединговых хребтов. Моделирование фазовых превращений и баланса вещества: роль габброидов. Петрология. 2011;19(3):227-48.
39. Симоненко АН. Метеориты – осколки астероидов. М.: Наука; 1979.
40. Сорохтин ОГ, Ушаков СА. Глобальная эволюция Земли. М.: МГУ; 1991.
41. Уолкер Дж. Некоторые соображения об эволюции атмосферы, базирующиеся на модели возникновения Земли путем негомогенной аккреции. В кн.: Ранняя история Земли. М.: Мир; 1980. СС.535-45
42. Фишер Дэ. Редкие газы как ключ к происхождению земной атмосферы. В кн. Ранняя история Земли. М.: Мир; 1980. СС. 546-55
43. Флоренский КП,ред. Очерки сравнительной планетологии. М.: Наука; 1981.
44. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир; 1972.
45. Цицин ФА. Очерки современной космогонии Солнечной системы. Дубна: Феникс+, 2009.
46. Четверин АБ. Можно ли собрать клетку из её компонентов? В кн.: Проблемы происхождения жизни. М.; Мир; 2009. СС. 9-31.
47. Шидловски М. Атмосфера архея и эволюция кислородного запаса Земли. В кн.: Ранняя история Земли. М.: Мир; 1980. СС.523-34.
48. Шопф Т. Палеоокеанология. М.: Мир; 1974.
49. Шуколюков ЮА. Изотопная неоднородность Солнечной системы: причины и следствия. Геохимия. 1988;(2):200-11.
- AV [Features of the degassing of the carbonaceous chondrite Allende (CV3) in the temperature range of 200-800°C]. *Astronomicheskii vestnik*. 2023;57(6):583-94. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0320930X23050079>
8. Galimov EM. [About the evolution of Earth's carbon]. *Geokhimiya*. 1967;(5):530-6. (In Russ.)
9. Galimov EM. *Geokhimiya Stabilnikh Izotopov Ugleroda*. Moscow: Nedra; 1968. (In Russ.)
10. Galimov EM. [Problems of carbon geochemistry]. *Geokhimiya*. 1988;(2):258-78. (In Russ.)
- Galimov EM. [Prerequisites and conditions for the emergence of life. Research objectives]. *Geokhimiya*. 2005;(2):467-84. (In Russ.)
- Galimov EM. [The conditions for the origin of life on Earth]. *Biosphera*. 2009;1(1):39-47. (In Russ.)
13. Galimov EM. [The role of low solar luminosity in the history of the biosphere]. *Geokhimiya*. 2017;(5):383-401. (In Russ.) <https://doi.org/10.7868/S0016752517050065>
14. Garrels RM, Mackenzie FT. *Evolution of Sedimentary rocks*. N.Y.; 1971.
15. Garrels RM. [Krugovorot ugleroda, kislороda i sery v techeniye geologicheskogo vremeni]. Moscow: Nauka; 1975. (In Russ.)
16. Grigoryev NA. Average content of chemical elements in rocks that make up the upper part of the continental crust. *Geochemistry International*. 2003;(7):785-92.
17. Green NPO, Stout GW, Taylor DJ. *Biological Science*. V.3. Cambridge Univ. Press; 1984.
18. Dodd RT. *Meteorites. A Petrologic-Chemical Synthesis*. Cambridge Univ. Press; 1981.
19. Dorofeeva VA. [A database on the composition of comets]. In: *Trudi Vserossiyskogo Yezhegodnogo Seminara po Eksperimentalnoy Mineralogii, Petrologii i Geokhimii*. 2019, P. 270-4. (In Russ.) https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG
20. Dorofeeva VA. [Chemical and isotopic composition of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko (review of the results of the Rosetta-Philae space mission) implications for cosmogony and cosmochemistry]. *Kosmicheskii Vestnik*. 2020;54(2):110-34. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0320930X20020024>
21. Drever JI. *The Geochemistry of Natural Waters*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc.; 1982.
22. Zavarzin GA. [Epicontinental soda reservoirs as potential relic biotopes for the formation of terrestrial biota]. *Mikrobiologiya*. 1993;62(5):789-800. (In Russ.)
23. Zavarzin GA. [The role of microbiota in rock formation]. *Izvestiya Sektzii Nauk o Zemle RAEN*. 2001;(7):131-7. (In Russ.)
24. Zavarzin GA. *Lektsii po Prirodovedcheskoy Mikrobiologii*. Moscow: Nauka; 2003. (In Russ.)

Общий список литературы/References List:

1. Vinogradov AP. *Khimicheskaya Evolutsiya Zemli*. Izdatelstvo AN SSSR, Moscow; 1959. (In Russ.)
2. Vinogradov AP. [Atomic abundances of chemical elements in the Sun and in stone chondrites]. *Geokhimiya*. 1962;(4):291-6. (In Russ.)
3. Vinogradov AP. *Vvedeniye v Geokhimiyu Okeana*. Moscow: Nauka; 1967. (In Russ.)
4. Vityazev AV. [New information about the Early Earth]. *Fizika Zemli*. 2012;(3):46-51. (In Russ.)
5. Vityazev AV, Pechernikova GV. [The origin of geospheres: New results and remaining challenges]. *Vestnik Instituta Geologii Komi Nauchnogo Tsentra Uralskogo Otdeleniya RAN*. 2004;(1):7-11. (In Russ.)
6. Voytkevich GV. *Proiskhozhdeniye i Khimicheskaya Evolutsiya Zemli*. Moscow: Nauka; 1983. (In Russ.)
7. Voropayev SA, Dushenko NV, Krivenko AP, Fedulov VS, Ryazantsev KM, Korochantsev

25. Ivanov AV, Yaroshevskiy AA, Ivanova MA. Meteorite minerals – a new catalog. *Geochem Int.* 2019;64(8):869-932. <https://doi.org/10.31857/S0016-7525648869-932>
26. Izakov MN. [Inert gases in the atmospheres of Venus, Earth, and Mars, and the origin of planetary atmospheres]. *Kosmicheskiye Issledovaniya.* 1979;17(4):602-10. (In Russ.)
27. Kirsanova MS, Baklanov PV, Vasilyev EO, Vasyunin AI, Vibe DZ, Drozdov SA, Larchenkova TI, Likhachev SF, Moiseev AV, Pavlyuchenkov YaN, Sozinova PS, Topchiyeva AP, Tretyakov IV, Fedoseev GS, Khudchenko AV, Shakhvorostova NN. [The origin and transport of water in the universe.] *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2025;195(3):294-310. (In Russ.) <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.08.039744>
28. Kovalenko VI, Naumov VB, Yarmolyuk VV, Dorofeeva VA, Migdisov AA. [The balance of water and chlorine between the Earth's mantle and outer layers.] *Geochem Int.* 2002;(10):1041-70.
29. Korablev OI. [Mars and Venus: Different destinies of terrestrial planets.] *Vestnik Rossiyskoy Akademii Nauk.* 2016;86(7):587-602. (In Russ.)
30. Kuskov OL, Dorofeeva VA, Kronrod VA, Makalkin AB. *Sistemi Jupitera i Saturna: Formirovanie, Sostav i Vnutrenneye Stroeniye Krupnikh Sputnikov.* Moscow: LKI; 2009. (In Russ.)
31. Marakushev AA. *Proiskhozhdenie Zemli i Priroda Yeyo Endogennoy Aktivnosti.* Moscow: Nauka; 1999. (In Russ.)
32. Marov MY, Ipatov SI. [Migration processes in the Solar System and their role in the evolution of Earth and other planets.] *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2023;193(1):2-32. (In Russ.) <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.08.039044>
33. Melnik YP. *Fiziko-Khimicheskiye Usloviya Obrazovaniya Dokembriyskikh Zhelezistikh Kvartsitov.* Kiev: Naukova Dumka; 1973. (In Russ.)
34. Pingvud AE. *Proiskhozhdenie Zemli i Luni.* Moscow: Nedra; 1982. (In Russ.)
35. Ronov AB. [Principles of life preserving during the Earth's geological evolution.] *Priroda.* 1978;(4):30-41. (In Russ.)
36. Ronov AB, Yaroshevskiy AA, Migdisov AA. *Khimicheskoye Stroenie Zemnoy Kory i Geokhimicheskiiy Balans Glavnykh Elementov.* Moscow: Nauka; 1990. (In Russ.)
37. Safronov VS. *Evolutsiya Doplanetnogo Oblaka i Obrazovanie Zemli i Planet.* Moscow: Nauka; 1969. (In Russ.)
38. Silantsev SA, Novoselov AA, Mironenko MV. [Hydrothermal systems in the peridotitic substrate of slow-spreading ridges. Modeling of phase transformations and matter balance: the role of gabbroids]. *Petrologiya.* 2011;19(3):227-48. (In Russ.)
39. Simonenko AN. *Meteoriti – Oskolki Asteroidov.* Moscow: Nauka; 1979. (In Russ.)
40. Sorokhtin OG, Ushakov SA. *Globalnaya Evolyutsiya Zemli.* Moscow: MSU; 1991. (In Russ.)
41. Uolker G. [Some considerations on the evolution of the atmosphere based on the model of the Earth's origin by non-homogeneous accretion]. In: *Ranniaya Istoriya Zemli.* Moscow: Mir; 1980. PP. 535-45. (In Russ.)
42. Fisher DE. [Rare gases as a key to the origin of the Earth's atmosphere]. In: *Ranniaya Istoriya Zemli.* Moscow: Mir; 1980. PP. 546-55. (In Russ.)
43. Florenskiy KP (ed.). *Ocherki Sravnitel'noy Planetologii.* Moscow: Nauka; 1981. (In Russ.)
44. Horne RA. *Marine Chemistry.* N.Y.: Wiley Interscience; 1969.
45. Tsitsin FA. *Ocherki Sovremennoy Kosmogonii Solnechnoy Sistemy.* Dubna: Feniks+; 2009. (In Russ.)
46. Chetverin AB. [Is it possible to assemble a cell from its components?]. In: *Problemi Proiskhozhdeniya Zhizni.* Moscow; 2009. PP. 9-31. (In Russ.)
47. Shidlovski M. [The atmosphere of Archean and the evolution of Earth's oxygen supply.] In: *Ranniaya istoriya Zemli.* Moscow: Mir; 1980. PP. 523-34. (In Russ.)
48. Schopf TJM. *Paleoceanography.* Harvard Univ. Press; 1980.
49. Shukolyukov YA. [Isotopic Heterogeneity of the Solar System: Causes and Consequences.] *Geokhimiya.* 1988;(2):200-11. (In Russ.)
50. Bockelée-Morvan D. An overview of comet composition. *Proc. Intern Astron Union.* 2011;(7):261-74. <https://doi.org/10.1017/S1743921311025038>
51. Drever JI. Geochemical model for the origin of Precambrian banded iron formations *Geol Soc Amer Bul.* 1974;85(7):1099-106. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1974\)85<1099:Gmftoo>2.0.Co;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1974)85<1099:Gmftoo>2.0.Co;2)
52. Hussmann H, Sohl F, Spohn T. Subsurface oceans and deep interiors of medium-sized outer planet satellites and large trans-neptunian objects. *Icarus.* 2006;185(11):258-73. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.06.005>
53. Galimov EM, Kuznetsova NG, Prokhorov VS. The composition of the former atmosphere of the Earth as indicated by isotope analysis of Precambrian carbonates. *Geochem Int.* 1968;(5):1126-31.
54. Kempe S, Kazmierczak J, Degens E. The soda ocean concept and its bearing on biotic Evolution. In: *Crick E, ed. Origin, Evolution, and Modern Aspects of Biomineralization in Plants and Animals.* NY: Premium Press; 1989.
55. Krasnopolsky V. *Atmospheric chemistry on Venus, Earth, and Mars: Main features and comparison.*

- Planet Space Sci. 2011;59(10):952-64. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2010.02.011>
56. Langer WD, van Dishoeck EF, Bergin EA, Blake GA, Tielens A, Velusamy T, Whittet D CB. Chemical evolution of protostellar matter. In: Mannings V, Boss AP, Russell SS, eds. Protostars and Planets IV.. Tucson: Univ. Arizona Press; 2000. PP. 29-39.
 57. Matsumoto T, Noguchi T, Miyake A, Igami Y, Matsumoto M, Yada T, Uesugi M, Yasutake M, Uesugi K, Takeuchi A, Yuzawa H, Ohigashi T, Araki T. Sodium carbonates on Ryugu as evidence of highly saline water in the outer Solar System. *Nature Astronomy*. 2024;8(12):1536-43. <https://doi.org/10.1038/s41550-024-02418-1>
 58. Miller SL. A production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science*. 1953;117(5):528-9.
 59. Miller SL, Urey HC. Organic compounds synthesis on the primitive Earth. *Science*. 1959;130:245-51.
 60. Moody ERR, Álvarez-Carretero S, Mahendrarajah TA, Clark JW, Betts HC, Dombrowski N, Szánthó LL, Boyle R A, Daines S, Chen X, Lane N, Yang Z, Shields GA, Szöllösi GJ, Spang A, Pisani D, Williams TA, Lenton TM, Donoghue PCJ. The nature of the last universal common ancestor and its impact on the early Earth system. *Nat Ecol Evol*. 2024;8:1654-66. <https://doi.org/10.1038/s41559-024-02461-1>
 61. Mrnjavac N, Wimmer JLE, Brabender M, Schwander L, Martin WF. The Moon-Forming impact and the autotrophic origin of life, *ChemPlusChem*. 2023; 88, e202300270. <https://doi.org/10.1002/cplu.202300270>
 62. Nogal N, Sanz-Sánchez M, Vela-Gallego S, Ruiz-Mirazo K, de la Escosura A. The protometabolic nature of prebiotic chemistry. *Chem Soc Rev*. 2023;52:7359-88. <https://doi.org/10.1039/d3cs00594a>
 63. Ozima M. *Geohistory: Global Evolution of the Earth*. NY, Tokyo: Springer; 1987.
 64. Pollack JB, Hollenbach D, Beckwith SB, Simonelly DP. Composition and radiative properties of grains in molecular clouds and accretion disks. *Astrophys J*. 1994;421:615-39.
 65. Ronov AB. Probable changes in the composition of sea water during the course of geological time. *Sedimentology*. 1968;(10):25-43.
 66. Rubey WW. Geologic history of sea water: an attempt to state the problem. *Bull Geol Soc Am*. 1951;62:1111-48.
 67. Shoenberg R , Kamber BS, Collerson KD, Eugster O. New W-isotope evidence for rapid terrestrial accretion and very early coreformation. *Geochim Cosmochim Acta*. 2002;66(17):3151-60. DOI:10.1016/S0016-7037(02)00911-0
 68. Urey HC. *The Atmospheres of the Planets*. In: Flugge, ed. *Handbuch d. Physik*, 5. Berlin: Springer; 1949.

